

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

Programa de doctorado: Química Fina

Título de la tesis:

Nanomateriales de Diseño para Procesos Catalíticos y Valorización de Biomasa

Design of Nanomaterials for Catalytic Processes and Biomass Valorization.

Director/Directores: Rafael Luque Álvarez de Sotomayor/ Alina Mariana Balu

Autor de la tesis: Ana Franco Losilla

Fecha de depósito tesis en el Idep: 27/03/2020

TITULO: *NANOMATERIALES DE DISEÑO PARA PROCESOS CATALÍTICOS Y
VALORIZACION DE BIOMASA*

AUTOR: *Ana Franco Losilla*

© Edita: UCOPress. 2020
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

[https://www.uco.es/ucopress/index.php/es/
ucopress@uco.es](https://www.uco.es/ucopress/index.php/es/ucopress@uco.es)

TITULO: NANOMATERIALES DE DISEÑO PARA PROCESOS CATALÍTICOS Y VALORIZACIÓN DE BIOMASA

AUTOR: *Ana Franco Losilla*

©Edita: UCOPress 2020

Campus de Rabanales

Ctra. Nacional IV, Km. 396 A

14071 Córdoba

www.uco.es/publicaciones

publicaciones@uco.es



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA



NANOMATERIALES DE DISEÑO PARA PROCESOS CATALÍTICOS Y VALORIZACIÓN DE BIOMASA

TESIS DOCTORAL

ANA FRANCO LOSILLA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

2020



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA



nanoval



*El trabajo descrito en la presente **Tesis Doctoral** se realizó en el grupo de investigación **NANOVAL** (FQM-383) de la **Universidad de Córdoba** dentro del proyecto **CTQ2016-78289-P**.*

*La Tesis ha desarrollado en el marco de un contrato de formación de personal investigador (**FPI**) con la referencia **BES-2017-081560** concedido por el **Ministerio de Economía y Competitividad** del Gobierno de España.*

*A mis maravillosos padres
y mi extraordinaria hermana.
Por ser la luz y la inspiración
en todo lo que hago.*

“ En algún lugar algo increíble está esperando ser descubierto ”

Carl Sagan



TITULO DE LA TESIS:

NANOMATERIALES DE DISEÑO PARA PROCESOS CATALÍTICOS Y VALORIZACIÓN DE BIOMASA

DESIGN OF NANOMATERIALS FOR CATALYTIC PROCESSES AND BIOMASS VALORIZATION

DOCTORANDO:

ANA FRANCO LOSILLA

INFORME RAZONADO DEL/DE LOS DIRECTORES DE LA TESIS

(se hará la mención a la evolución y desarrollo de la tesis, así como a los trabajos y publicaciones de la misma)

La presente Memoria de Tesis Doctoral ha sido desarrollada por D^a Ana Franco Losilla mediante un contrato predoctoral BES-2017-081560 (Personal Investigador Predoctoral en Formación) concedido por el Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España y asociado al proyecto de investigación CTQ2016-78289-P. El objetivo principal de la Tesis Doctoral es la creación de nuevas metodologías para el diseño de nano/catalizadores partiendo de residuos y biomasa, así como el desarrollo de procesos catalíticos para la obtención de compuestos químicos de alto valor añadido partiendo de moléculas derivadas de la biomasa.

En primer lugar, se ha diseñado un proceso que combina la molienda con una digestión ácida asistida por microondas para la obtención de biosilice mesoporosa a partir de un residuo procedente de la biomasa lignocelulósica, la cáscara del arroz. La biosilice obtenida se utilizó como soporte para el diseño de un nuevo nanocatalizador basado en

nanopartículas de óxido de hierro mediante mecanoquímica, el cual demostró una excelente actividad catalítica en dos reacciones orgánicas asistidas por microondas como son la oxidación del alcohol bencílico y la alquilación del tolueno.

Por otro lado, se llevó a cabo la síntesis de un producto de alto valor añadido, la vainillina, utilizando un compuesto derivado de la lignocelulósica, el isoeugenol. El isoeugenol fue oxidado catalíticamente utilizando el peróxido de hidrógeno como agente oxidante. En primer lugar, se sintetizaron dos catalizadores basados en óxidos de hierro y cobalto mediante la técnica de mecanoquímica. Adicionalmente, un biochar obtenido de un residuo del tratamiento de aguas, los lodos de depuradora, fueron también utilizados para catalizar esta reacción. El uso de este material se basó en su inusual cantidad de hierro, en fase hematita, presente en su composición. Los resultados obtenidos para esta reacción, usando estos materiales mostraron una alta conversión y una excelente selectividad hacia la vainillina.

Como resultado de estas investigaciones y demostrando la calidad de estas, se han publicado tres artículos en los cuales D^a Ana Franco Losilla figura como primera autora, en revistas de primer y segundo cuartil (Q1 y Q2) del “Journal Citations Reports”. Además, el trabajo desarrollado durante la tesis doctoral ha sido publicado en otros artículos, incluyendo un review, once artículos, dos capítulos de libro, 31 comunicaciones a congresos (7 internacionales y 6 nacionales) y una patente internacional. Adicionalmente, D^a Ana Franco Losilla ha realizado dos estancias en centros internacionales, 10 meses en el “Institute des Milieux et Matériaux” (IC2MP) de Poitiers (Francia) y 20 días en la Università degli Studi Mediterranea di Reggio Calabria (Italia). Como complemento a su formación investigadora, también ha impartido docencia como colaboradora docente (135 h) y como miembro del plan docente del departamento (114 h) en las asignaturas que imparte el Departamento de Química Orgánica.

Las publicaciones incluidas como compendio de la presente Tesis Doctoral son:

Título: “Integrated mechanochemical/microwave-assisted approach for the synthesis of biogenic silica-based catalyst from rice husk waste.

Autores (p.o. de firma): Ana Franco, S. De, A.M. Balu, A.A. Romero, R. Luque.

Revista (año vol., pág.): ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6 (9), 11555-11562.

Base de Datos Internacional o Nacional (caso de CC.JJ., CC.SS. Y Humanidades) en las que está indexada: SCI.

Área temática en la Base de Datos de Referencia: Chemistry, multidisciplinary/Green & Sustainable Science & Technology.

Índice de Impacto de la Revista en el Año de Publicación del Artículo: (2018), 6.970.

Lugar que Ocupa/Nº de Revistas del Área Temática: 26/172 (Q1) / 5/35 (Q1).

Título: Mechanochemical Synthesis of Graphene Oxide Supported Transition Metal Catalyst for the Oxidation of Isoeugenol to Vanillin.

Autores (p.o. de firma): A. Franco, S. De, A.M. Balu, A. García, R. Luque.

Revista (año vol., pág.): Beilstein Journal of Organic Chemistry, 2017, 13 (1), 1439-1445.

Base de Datos Internacional o Nacional (caso de CC.JJ., CC.SS. Y Humanidades) en las que está indexada: SCI.

Área temática en la Base de Datos de Referencia: Organic Chemistry.

Índice de Impacto de la Revista en el Año de Publicación del Artículo: (2017), 2.330.

Lugar que Ocupa/Nº de Revistas del Área Temática: 25/75 (Q2).

Título: “Sewage Sludge Derived Materials as Efficient Catalyst for the Selective Production of Vanillin from Isoeugenol”

Autores (p.o. de firma): A. Franco, J. Fernandes de Souza, P. Fabiane Pinheiro do Nascimento, M. Mendes Pedroza, L. Santos de Carvalho, E. Rodriguez-Castellón, R. Luque.

Revista (año vol., pág.): ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(8), 7519-7526.

Base de Datos Internacional o Nacional (caso de CC.JJ., CC.SS. Y Humanidades) en las que está indexada: SCI.

Área temática en la Base de Datos de Referencia: Chemistry, multidisciplinary/Green & Sustainable Science & Technology.

Índice de Impacto de la Revista en el Año de Publicación del Artículo: (2018), 6.970.

Lugar que Ocupa/Nº de Revistas del Área Temática: 26/172 (Q1) / 5/35 (Q1).

Por todo ello, se autoriza la presentación de la tesis doctoral.

Córdoba, 13 de Marzo de 2020

Firma del/de los director/es



Fdo.: Rafael Luque Álvarez de Sotomayor



Fdo.: Alina Mariana Balu Balu

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL

1. Introducción	5
Preámbulo	9
1.1 Biomasa.....	11
1.2. Residuos	28
1.3. Materiales Derivados de la Biomasa y Residuos	31
1.4 Catálisis Heterogénea en Química Verde	38
1.5. Referencias.....	49
2. Hipótesis y Objetivos	89
3. Resultados y Discusión	101
3.1. Integrated Mechanochemical/Microwave-Assisted Approach for the Synthesis of Biogenic Silica Based Catalysts from rice husk	105
3.2. Mechanochemical Synthesis of Graphene Oxide Supported Transition Metal Catalysts for the Oxidation of Isoeugenol to Vanillin.....	131
3.3. Sewage Sludge Derived Material as Efficient Catalysts for the Selective Oxidation of Vanillin from Isoeugenol	147
4. Conclusiones	171
5. Resumen	179

6. Indicios de Calidad	189
7. Otras Aportaciones Científicas	195
8. Anexos	209
Anexo 1. Técnicas Experimentales	211
Preámbulo	215
A1.1. Extracción por Microondas	216
A1.2. Síntesis de Nanopartículas Metálicas Soportadas y Óxidos	
Metálicos Mediante Molienda Mecanoquímica	226
A1.3. Técnicas Empleadas para la Caracterización	
de los Materiales Sintetizados	229
A1.4. Actividad Catalítica	252
A1.5. Referencias	255
Anexo 2. Compendio de Publicaciones	261
A2.1. Integrated Mechanochemical/Microwave-Assisted	
Approach for the Synthesis of Biogenic-Based	
Catalysts from Rice Husk	265
A2.2. Mechanochemical Synthesis of Graphene Oxide-Supported	
Transition Metal Catalysts for the Oxidation of	
Isoeugenol to Vanillin	275
A2.3. Sewage Sludge-Derived Materials as Efficient Gatalysts	
for the Selective Production of Vanillin from Isoeugenol	283
A2.4. Method for Obtaining Biosilica from Rice Husk	293

1. INTRODUCCIÓN

ÍNDICE

Preámbulo	9
1.1. Biomasa	11
1.1.1. Biomasa Lignocelulósica	11
1.1.2. Valorización de Biomasa	15
1.1.2.1 Estrategias de Valorización de Biomasa Lignocelulósica.....	16
1.1.2.1.1. Pretratamiento de la Biomasa.....	16
1.2. Residuos.....	28
1.2.1. Valorización de Residuos.....	30
1.3. Materiales Derivados de la Biomasa y Residuos	31
1.3.1. Biosílice Mesoporosa	31
1.3.1.1. Cáscara de Arroz como Fuente de Biosílice	33
1.3.2. Biochar	35
1.3.2.1. Lodos de Depuradora como Fuente de Biochar	36
1.4. Catálisis Heterogénea en Química Verde.....	38
1.4.1. Catalizadores derivados de la biomasa	39
1.4.2. Transformación de moléculas derivadas de la biomasa mediante catálisis heterogénea.....	40
1.4.2.1. Catalizadores Basados en Óxidos Metálicos.....	43
1.4.2.1.1 Nanocatalizadores.....	44
1.4.2.1.2 Preparación de Catalizadores mediante Mecanoquímica.....	47

1.5. Referencias49

Preámbulo. Química Verde

La búsqueda de nuevas fuentes de energía que sean sostenibles y respetuosas con el medio ambiente es uno de los grandes desafíos del siglo XXI. La sociedad ha dependido hasta ahora de los residuos fósiles tanto para la producción de energía como para la obtención de una gran variedad de compuestos químicos presentes en los productos que consumimos diariamente.

El concepto “usar y tirar”, tan arraigado en nuestro modo de vida actual, debe ser remplazado por una nueva mentalidad donde la regla de las tres R “reducción, reciclaje y reutilización” se aplique en todos los aspectos cotidianos.

En las últimas décadas, la preocupación por los efectos del calentamiento global, el incremento de las emisiones de CO₂ o el aumento de la temperatura del planeta han originado nuevas legislaciones más estrictas en cuanto a la producción y emisión de contaminantes. Por estos motivos, hay una carrera contra-reloj para desarrollar nuevas tecnologías que sean respetuosas con el medio ambiente y al mismo tiempo sean también competitivas con el fin de remplazar a las técnicas y procedimientos actuales.

Por otro lado, la descontrolada producción de residuos y su posterior tratamiento están también generando diversos problemas entre los que caben destacar su gran coste de almacenamiento así como los métodos utilizados en su eliminación, los cuales necesitan de un gran aporte energético y suelen producir la liberación de múltiples contaminantes a la atmósfera.

En consecuencia a lo expuesto anteriormente, se ha producido a nivel científico una gran revolución en la cual se ha apostado por la utilización de materiales y metodologías que no dañen y protejan el medio ambiente siguiendo las premisas de la Química Verde (Figura 1).¹ En este ámbito, la biomasa está considerada como una gran alternativa a los combustibles fósiles.^{2 3 4 5} El concepto de biomasa engloba múltiples materias primas procedentes de residuos tanto agrícolas, acuáticos, biológicos o antropológicos, de los cuales se pueden obtener productos tan relevantes como terpenos, carbohidratos, compuestos aromáticos o ésteres grasos.⁶

Con el fin de llevar a cabo su transformación, se han desarrollado diferentes metodologías entre las que destacan procesos catalíticos, la mecanoquímica, el calentamiento por microondas, etc., las cuales presentan múltiples e importantes ventajas en comparación con los procesos tradicionales.⁷

Dentro de las múltiples estrategias utilizadas para la valorización de la biomasa, la catálisis heterogénea tiene un altísimo potencial y numerosas prestaciones entre las que destacan su alta actividad y selectividad hacia el producto a obtener y su posible reutilización, lo que minimiza el gasto energético y la generación de residuos, conceptos claves para conseguir una Química Sostenible. Actualmente, el diseño de nuevos catalizadores se esta llevando a cabo a través de procesos más benignos con el medio ambiente mediante la utilización de disolventes considerados “verdes” (etanol, agua), microondas, mecanoquímica, etc o utilizando la biomasa y los residuos como materia prima para su síntesis. El objetivo final de todo esto es conseguir materiales altamente eficientes que puedan ser aplicados en numerosos procesos de relevancia industrial sin tener que recurrir a los procesos clásicos que son extremadamente contaminantes y dañinos con el medioambiente.

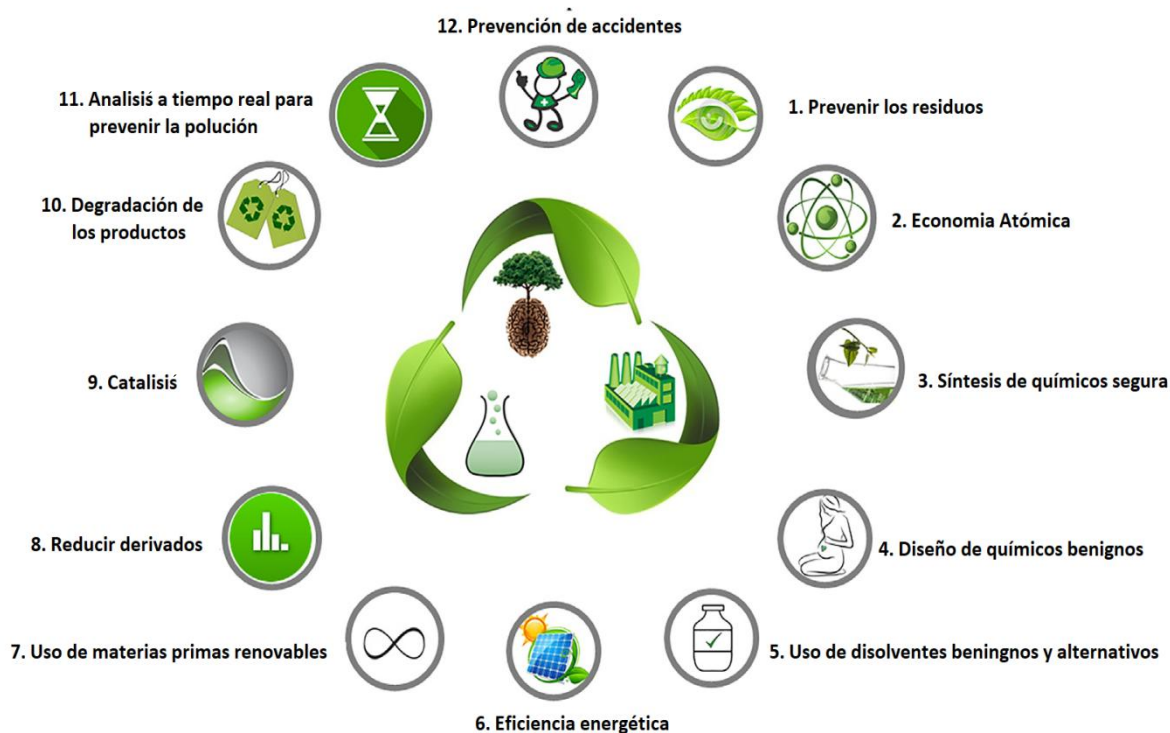


Figura 1. Principios de la Química Verde propuestos por Anastas y Warner, adaptada de las referencias.^{1 8}

1.1. Biomasa

La biomasa ha surgido como una gran alternativa sostenible y eficaz para la producción de energía, materiales y productos químicos. El concepto biomasa incluye desde plantas lignocelulósicas, semillas oleaginosas, algas, etc, hasta residuos procedentes de la agricultura o de actividades humanas e industriales. Su alta disponibilidad, bajo valor económico y que es una fuente casi inagotable de compuestos químicos hacen que el futuro de la química pase por el diseño de nuevas tecnologías para su valorización y su transformación en una amplia gama de compuestos de alto valor añadido.

1.1.1. Biomasa Lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica es la fuente más abundante de biomasa que existe en la naturaleza y hace referencia al material que forma las paredes celulares de plantas leñosas como árboles, arbustos y pastos. La biomasa está formada principalmente por tres biopolímeros; celulosa, hemicelulosa y lignina (Figura 2),⁹ así como de una fracción inorgánica formada por cenizas^{10 11} y otros compuestos en pequeñas cantidades como pectinas, proteínas, ceras y lípidos.¹²

La celulosa es el compuesto mayoritario de la lignocelulosa con un contenido alrededor del 30-35 % en peso. La celulosa es un polímero lineal formado por unidades de D-glucosa unidas mediante enlaces O-glucosídicos β (1 \rightarrow 4)¹³. Este biopolímero se encuentra principalmente en las paredes de plantas, hongos, algas y en algunas bacterias donde tiene una función meramente estructural.¹⁴

El segundo componente más abundante de la biomasa, la hemicelulosa (25-35 %), está formada por diferentes polisacáridos ramificados como son la glucosa, galactosa, manosa, xilosa, arabinosa y ácido glucurónico¹⁵. Este polímero, a diferencia de la celulosa, se encuentra ramificado y posee un bajo grado de polimerización, lo que hace que se pueda degradar más fácilmente bajo condiciones de reacción suaves. En cuanto a la composición de la hemicelulosa, esta puede variar dependiendo de la fuente de biomasa de la que proceda y suele consistir en pentosas (xilosas y arabinosas),

hexosas (glucosa, galactosa, manosa o fucosa) y ácido urónico.¹⁶ La hemicelulosa puede unirse de forma no covalente a la superficie de las fibras de celulosa formando una matriz amorfa que las mantiene en su lugar. Debido a la presencia de pentosas y hexosas en su composición, la hemicelulosa se considera una fuente renovable y sostenible en la producción de biocombustible y productos químicos.¹⁷

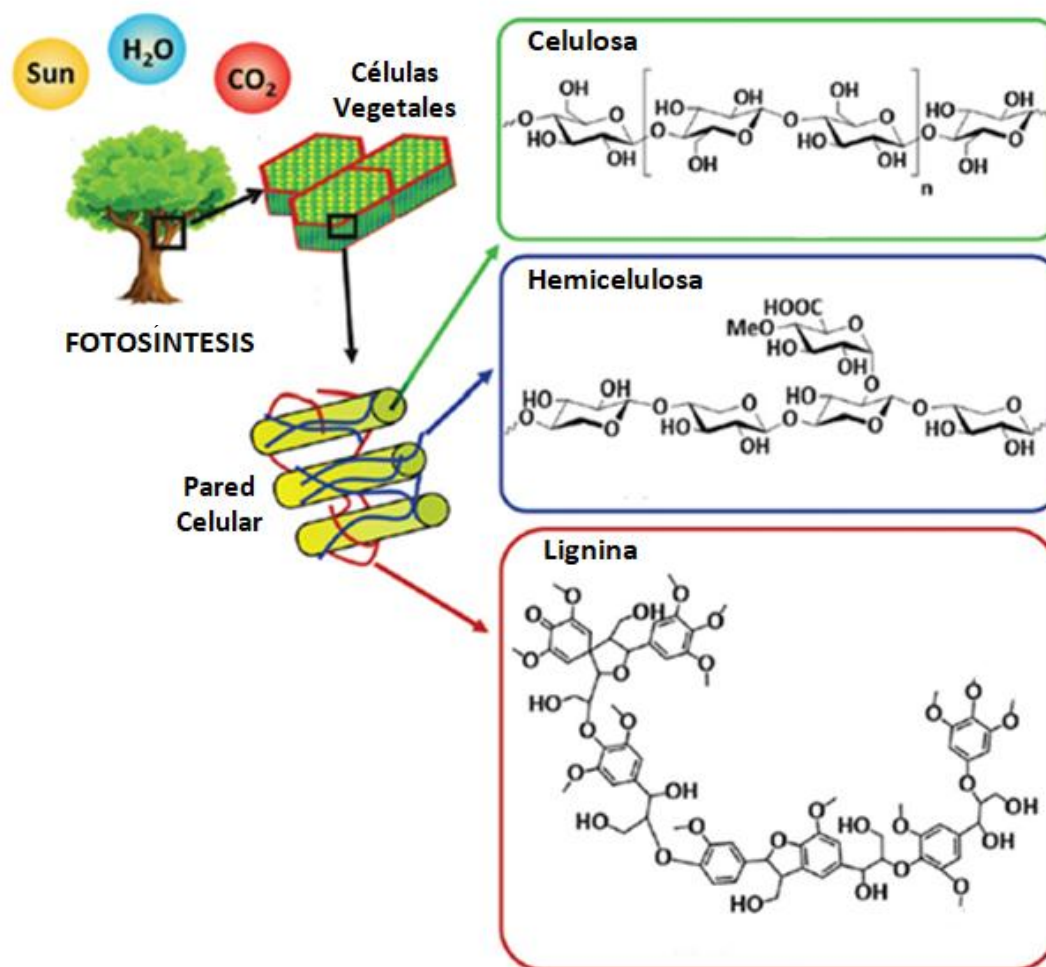


Figura 2. Estructura de la biomasa lignocelulósica junto con sus componentes principales: celulosa, hemicelulosa y lignina, adaptada de la referencia.¹⁸

Por último, la lignina es un polímero aromático formado por diferentes unidades de propilfenol unidas entre sí por enlaces éter y carbono-carbono¹⁹. Este polímero es insoluble en agua y se forma en la planta una vez que su crecimiento ha cesado, proporcionando impermeabilización, refuerzo estructural y resistencia a agentes biológicos y físicos²⁰. La lignina está formada por tres monolignoles principales derivados del alcohol cinámico: alcohol coniferílico, alcohol sinapílico y alcohol

p-cumarílico;²¹ los cuales se acoplan oxidativamente en oligómeros de lignina como subunidades fenilpropanoides de guaiacil (G), siringil (S) y *p*-hidroxifenil (H) respectivamente (Figura 3).¹²

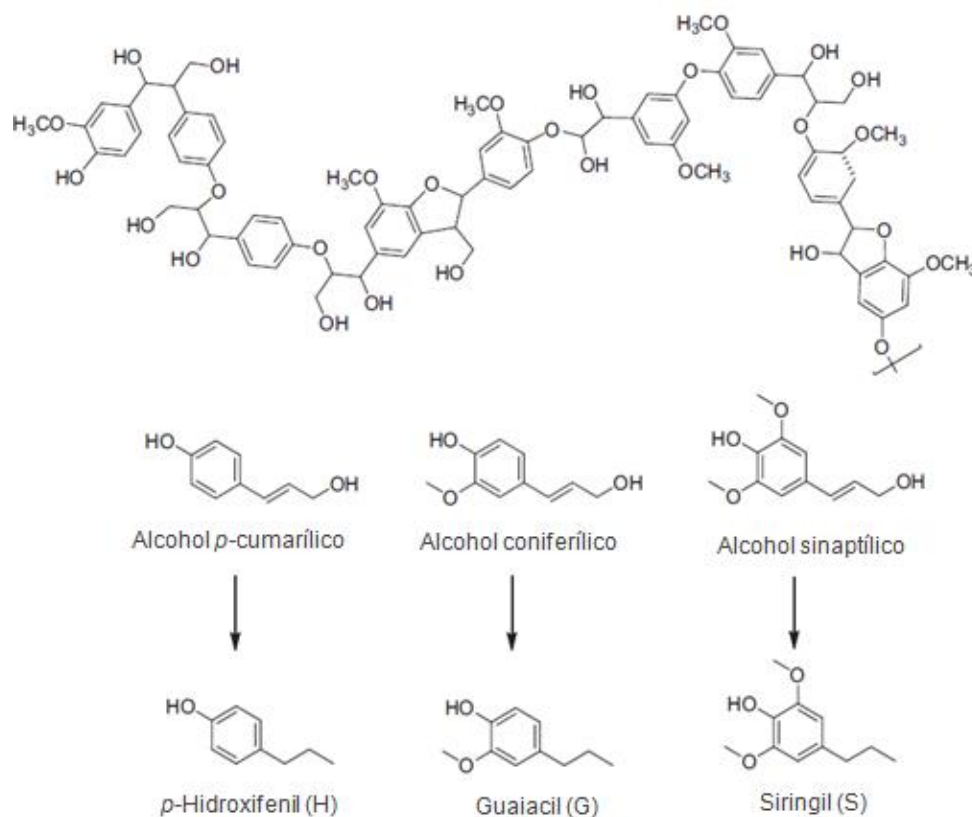


Figura 3. Estructura de los tres monolignoles principales que forman la lignina: alcohol *p*-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico así como sus respectivas subunidades fenilpropanoides: *p*-hidroxifenil (H), guaiacil (G) y siringil (S), adaptada de la referencia.²²

La relación en la que se encuentran estas unidades en la composición de la lignina depende en su totalidad del tipo de biomasa utilizada²³. La lignina procedente de pastos contiene tanto unidades H, G y S mientras que ligninas derivadas de maderas blandas (gimnospermas, coníferas como el abeto, cedro, etc.) consisten sobre todo en unidades G y la obtenida de maderas duras (angiospermas, árboles frondosos de hoja caduca como el álamo, sauce, abedul y aliso, etc) está formada por unidades G y S.^{24 25} La estructura tridimensional de la lignina se encuentra conectada mediante enlaces de tipo éter (C-O) y carbono-carbono (C-C) donde el enlace β -O-4' es el mayoritario junto con otros enlaces menos comunes como los β -5', 5-5', β - β ', 4-O-5' o mediante la formación de dibenzodioxina.²⁶

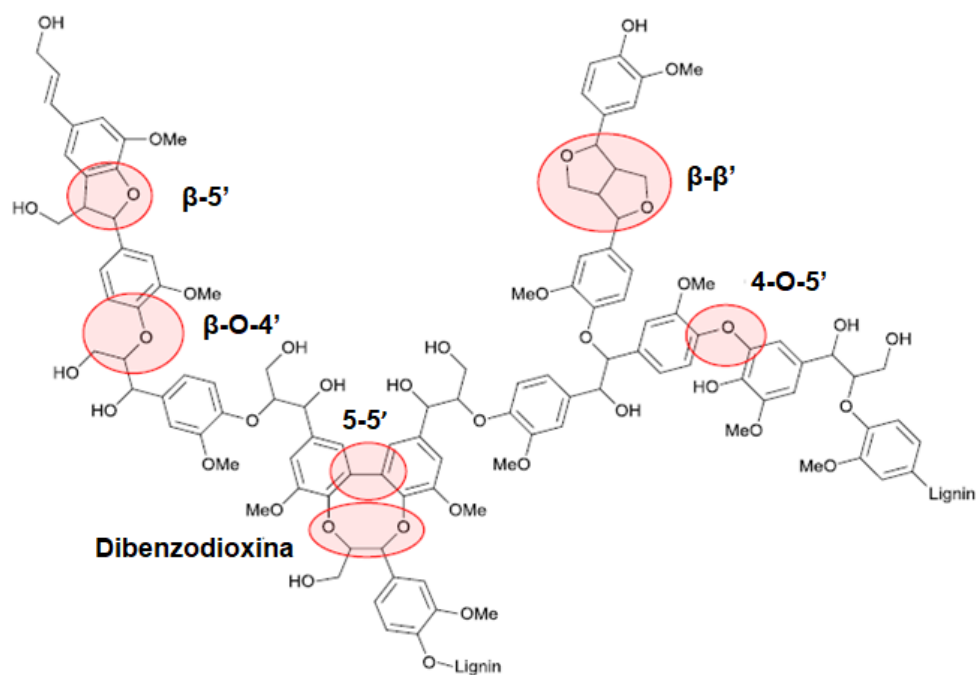


Figura 4. Representación de la estructura de la lignina y sus principales enlaces, adaptada de la referencia.²⁷

La compleja estructura de la biomasa lignocelulósica hace que se incremente el coste de su tratamiento en comparación con otro tipo de residuos, por lo que el desarrollo de procedimientos que permitan su transformación a moléculas más sencillas es un factor crucial a la hora de diseñar estrategias para su valorización.

1.1.2. Valorización de Biomasa

La biomasa ha supuesto una revolución en el ámbito científico a la hora de diseñar y producir nuevos materiales y compuestos químicos debido a que es una materia prima renovable, versátil y casi inagotable con múltiples aplicaciones en diferentes campos. En su composición, se encuentran estructuras complejas que pueden ser transformadas en otras más simples que permitan la producción de energía, compuestos químicos o biocombustibles.²⁸

El Departamento de Energía de los Estados Unidos (USDOE) propuso el término *molécula plataforma* para hacer referencia a 12 compuestos derivados de la biomasa (Figura 5).²⁹ Compuestos orgánicos como ácidos (láctico, succínico, levulínico) o polioles (sorbitol, glicerol) se incluyeron en esta primera lista. Posteriormente, Bozell y Petersen revisaron la clasificación e incluyeron los biohidrocarburos, furanos, etc, en base a su futuro potencial en química.³⁰ Las moléculas plataforma derivadas de la biomasa deben ser transformadas para obtener productos de alto valor añadido, lo cual implica el diseño de metodologías que sean eficientes, económicas y sostenibles. Si comparamos los compuestos obtenidos a partir de ella con aquellos que proceden directamente del petróleo encontramos diferencias significativas que deben tenerse en cuenta a la hora de crear una estrategia para su transformación.

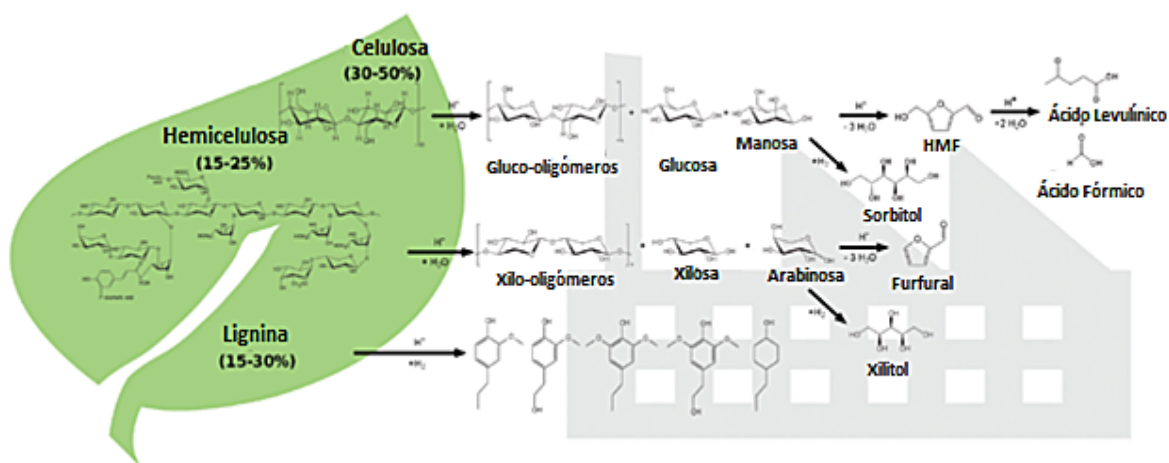


Figura 5. Moléculas plataforma obtenidas a partir de biomasa lignocelulósica, adaptada de la referencia.³¹

Además de la obtención de moléculas para su posterior transformación, la biomasa es una fuente de compuestos para el diseño de nuevos materiales. Condensadores electroquímicos,³² electrodos³³, biopolímeros³⁴, biosensores³⁵ o nuevos soportes para el diseño de catalizadores (biochar,^{36 37} biosílice,^{38 39} o nanocelulosa⁴⁰) han sido obtenidos partiendo de productos derivados de la biomasa. Estos nuevos materiales presentan notables ventajas en comparación con los sistemas convencionales, como son su gran disponibilidad o baja toxicidad, lo que ha llevado a implantarse en numerosas aplicaciones como la remediación ambiental,³⁶ almacenamiento de energía,⁴¹ catálisis^{42 43} o biomedicina.⁴⁴

1.1.2.1. Estrategias para la Valorización de Biomasa Lignocelulósica

La compleja estructura de la biomasa lignocelulósica ha contribuido al diseño de múltiples protocolos que permitan su transformación en nuevos materiales y productos de alto valor añadido⁴⁵. En el marco de las biorefinerías, las diferentes fracciones lignocelulósicas (celulosa, hemicelulosa y lignina) pueden ser transformadas en múltiples compuestos de interés, por ejemplo, la celulosa y la hemicelulosa pueden degradarse a glucosa o xilosa para luego ser transformadas a moléculas plataforma como 5-hidroximetilfurfural (HMF), furfural, alcohol furfurílico, ácido levulínico, etc,²¹ o para la producción de biocombustibles mediante procesos de fermentación⁴⁶. Por otro lado, la lignina puede ser utilizada para la producción de compuestos fenólicos, aromáticos u otros intermedios químicos.^{47 48}

1.1.2.1.1. Pretratamiento de la Biomasa

Debido a la estrecha asociación de la celulosa y la hemicelulosa con la lignina en la pared celular de las plantas, donde están unidas por enlaces no covalentes y enlaces covalentes cruzados^{49 50 51}, es necesario llevar a cabo un tratamiento previo para que estos carbohidratos estén disponibles para una posterior hidrólisis ácida, enzimática o una fermentación. A la hora de diseñar un pretratamiento existen varios factores claves:

- *Cristalinidad de la celulosa*: las microfibras de celulosa se pueden encontrar tanto en forma amorfa como cristalina, siendo la parte cristalina la más abundante dentro de de la estructura de la celulosa.⁵². Las enzimas son capaces de hidrolizar la celulosa amorfa, sin embargo, las partes más cristalinas no son tan susceptibles a la hidrólisis, lo que disminuye la digestibilidad de la materia prima.^{53 54}

- *Área superficial accesible*: el área superficial específica accesible es un factor crucial que afecta a la hidrólisis enzimática de la biomasa lignocelulósica, la cual está influenciada por el tamaño de partícula y el volumen de poro (porosidad). Estudios previos demostraron que el volumen de poro esta linealmente correlacionado con la tasa de hidrólisis enzimática. La digestibilidad de la lignocelulosa se incrementa cuando los poros del substrato son los suficientemente grandes como para acoplar a las diferentes enzimas y para mantener la acción sinérgica del sistema celulasa.⁵⁵

- *Lignina*: la lignina es responsable de la integridad estructural y rigidez del material lignocelulósico. La celulosa y la hemicelulosa se encuentran recubiertas por la lignina la cual dificulta su hidrólisis.^{53 56}

- *Hemicelulosa*: la hemicelulosa es una barrera física que recubre a las fibras de celulosa protegiéndolas de la hidrólisis enzimática. Se ha demostrado que eliminándola se incrementa el tamaño de poro del substrato, lo que facilita la hidrólisis de la biomasa.^{57 58 59}

Mediante el proceso de pretratamiento podemos despolimerizar parcialmente la celulosa y hemicelulosa, solubilizar la hemicelulosa o la lignina, modificar la estructura de la lignina, reducir la cristalinidad de la celulosa y aumentar la porosidad (área de superficie accesible) de la biomasa facilitando su posterior transformación.^{60 61 52}

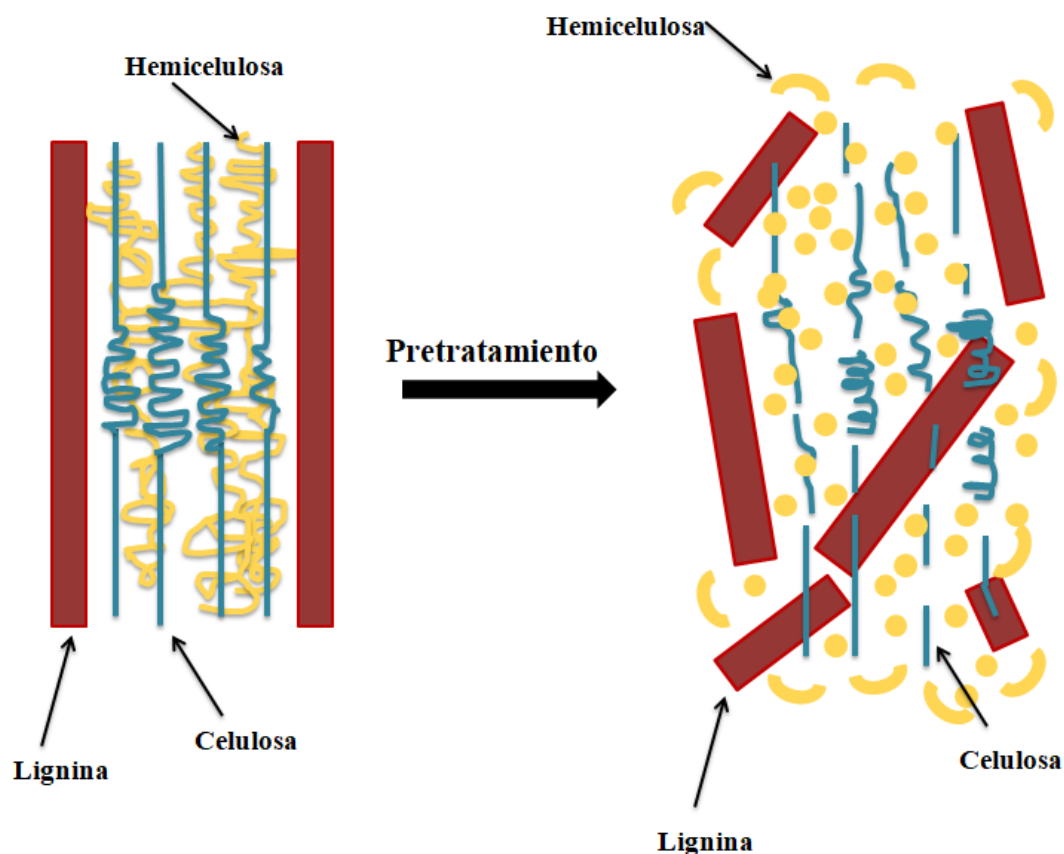


Figura 6. Esquema de la rotura de la estructura lignocelulósica mediante pretratamiento, adaptada de la referencia.⁶⁰

Los métodos para el pretratamiento de la biomasa pueden clasificarse en físicos, fisicoquímicos, químicos ó biológicos (Figura 7)⁶² y deben cumplir las siguientes premisas: i) mejorar la formación de azúcares o la capacidad de formarlos posteriormente mediante hidrólisis enzimática, ii) evitar la degradación o pérdida de carbohidratos, iii) evitar la degradación de la celulosa y hemicelulosa, iv) evitar la formación de subproductos que inhiban los procesos posteriores de hidrólisis o fermentación v) ser rentables, iv) generar pocos residuos y vii) minimizar la utilización de reactivos.⁶³

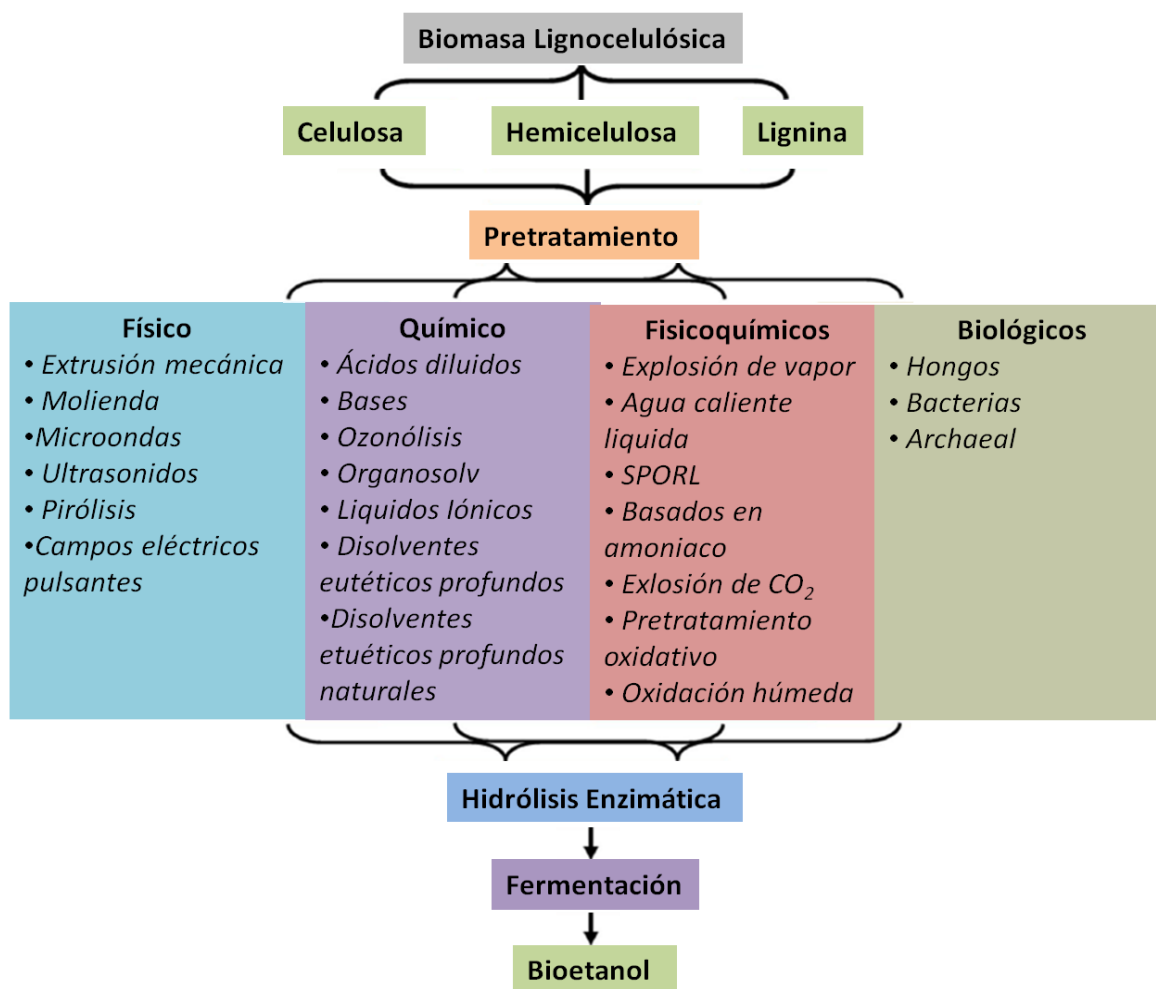


Figura 7. Esquema general de los diferentes procesos de pretratamiento de la biomasa, adaptada de la referencia.⁶³

- **Pretratamientos Físico (químicos)**

Los métodos de pretratamiento físico engloban procesos de triturado, astillado, molienda, pirólisis, etc, los cuales tienen como objetivo la digestión de la biomasa lignocelulósica mediante la reducción de la cristalinidad de la celulosa, así como el aumento de la superficie específica disponible y la reducción del tamaño de partícula.^{14 64}

- *Molienda*

De todas las metodologías para llevar a cabo un pretratamiento físico, la molienda con molino de bolas ha surgido como un proceso sostenible y eficaz a la hora de procesar biomasa. Durante el proceso de molienda, se producen fuerzas de impacto,

colisión y fricción, las cuales provocan cambios notables en la estructura cristalina de la celulosa, reducen el tamaño de partícula y aumentan la superficie específica, lo que contribuye a mejorar su reactividad química.^{65 66} Al mismo tiempo, se produce un aumento en la densidad de la biomasa reduciendo así su volumen, lo que facilita de esta manera sus posteriores tratamientos. Este procedimiento es simple, eficaz y limpio ya que no genera contaminantes y permite trabajar sin la necesidad de utilizar disolventes. Rastrojo de maíz^{67 68} eucalipto⁶⁹, cáscara de arroz⁷⁰ o serrín de pino⁷¹ son claros ejemplos de biomasa descrita en bibliografía que ha sido sometida al proceso de molienda como pretratamiento físico.

- *Microondas*

Las microondas han surgido como una fuente eficiente de calor para llevar a cabo diferentes reacciones y procesos químicos debido a que permite reducir notablemente los tiempos de reacción debido al calentamiento homogéneo obtenido.⁷² En este sentido, la aplicación de la irradiación con microondas ha sido ampliamente estudiada en el pretratamiento de biomasa para diseñar procesos más eficientes y sostenibles que permitan ahorrar tiempo y energía.^{73 74} Las microondas (MW) son una forma de energía electromagnética situada en el espectro electromagnético entre 300 y 300,000 Mz, las cuales pueden interactuar con moléculas polares e iones permitiendo un calentamiento rápido, lo que se traduce en tiempos de reacción más cortos y mejores rendimientos y selectividad en las reacciones químicas.

En el ámbito del pretratamiento de la biomasa, las microondas han demostrado que pueden provocar cambios en la estructura lignocelulósica como son el aumento del área superficial, disminución de la polimerización y cristalinidad de la celulosa, la hidrólisis de oligómeros de hemicelulosa, así como una parcial despolimerización de la lignina.⁷⁵ Esta técnica puede combinarse con el pretratamiento ácido/alcalino incrementando la eficacia del proceso y permitiendo el uso de condiciones de reacción más suave (temperatura, molaridad de la disolución, etc) y tiempos de reacción más cortos, lo que la convierte en una metodología eficaz y sostenible para ser utilizada en química verde.

- *Pirólisis*

El proceso de pirolisis ha sido ampliamente utilizado en la transformación de biomasa hacia diferentes compuestos de alto valor añadido. Este pretratamiento consiste en la descomposición térmica de la biomasa en atmósfera no oxidante durante el cual se forman tres fracciones principales: biochar, bio-aceites y gas de síntesis.⁷⁶

El biochar, también llamado *char*, es el producto sólido mayoritario derivado de la pirolisis de la biomasa,^{77 78 79} el cual se encuentra formado por materia orgánica sin transformar así como de una fracción mineral.⁷⁶ Otro producto de la pirolisis, el bio-aceite, es un líquido de color oscuro formado por agua y hasta más de 300 compuestos diferentes (hidroxialdehídos, azúcares, hidroxicetonas, ácidos carboxílicos y compuestos fenólicos) que se utiliza como biocombustible o para la extracción de compuestos derivados de él.^{80 81 82} Por último, el gas de síntesis es una mezcla enriquecida en CO e H₂ que se utiliza para la generación de energía.^{83 84}

El proceso de pirolisis puede clasificarse en pirolisis rápida y pirolisis lenta, las cuales se diferencian por la velocidad de calentamiento. La pirolisis rápida se describe como la descomposición térmica de la biomasa en ausencia de O₂ a temperaturas entre los 400-600 °C con velocidades de calentamiento muy altas (>300 °C/min) y un tiempo corto de residencia (0.5-10 s). Durante este proceso se produce bio-aceite, gas de síntesis y biochar. Por otro lado, la pirolisis lenta utiliza un amplio rango de temperaturas que van desde los 300-800 °C con una velocidad de calentamiento menor (5-7 °C/min) y un tiempo de residencia más largo (>1h). El vapor que se obtiene se condensa para formar bio-aceite, el cual está formado por compuestos volátiles de alto peso molecular, mientras que aquellos que poseen un bajo peso molecular (e.j. CO, H₂, CH₄ y C₂H₂) se quedan en la fase gaseosa.^{85 77}

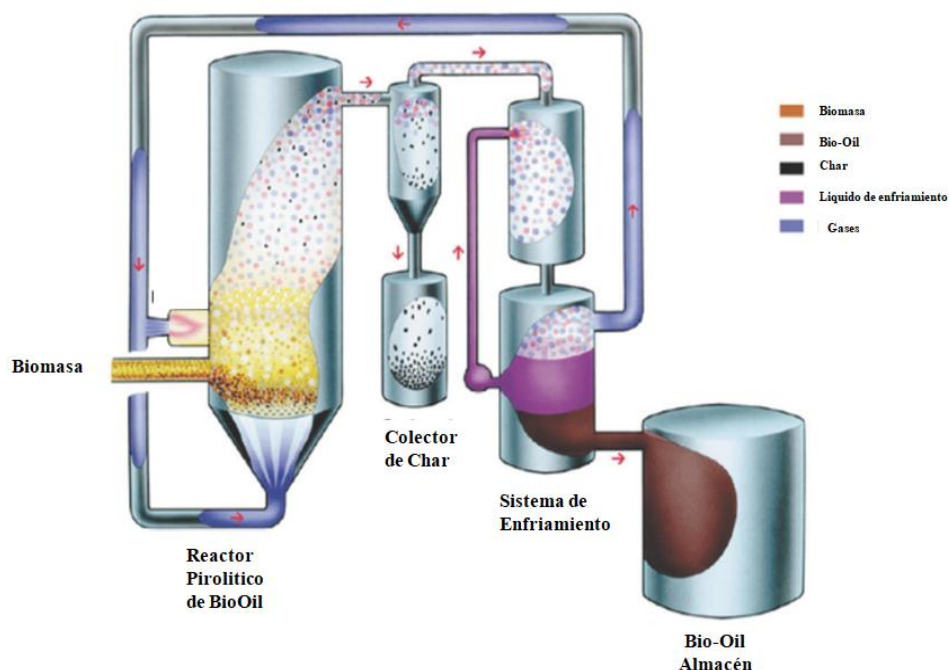


Figura 8. Esquema de producción de bio-aceite, biochar y gas de síntesis usando biomasa como precursor, adaptada de la referencia.⁸⁶

La fracción de la celulosa se descompone durante la pirólisis a temperaturas entre los 200-400 °C y sufre una disminución en su grado de polimerización, lo cual ocurre mediante dos reacciones básicas: 1) descomposición y carbonización de la celulosa a temperaturas y velocidad de calentamiento bajas (pirólisis lenta)⁸⁷ y 2) una rápida volatilización acompañada de la formación de levoglucosanos a temperaturas altas mediante un calentamiento rápido (pirólisis rápida)⁸⁸ Durante el proceso de pirólisis la celulosa es despolimerizada a oligosacáridos mediante la ruptura de los enlaces glucosídicos para producir D-glucopiranos, los cuales sufren posteriormente un reordenamiento intramolecular para formar levoglucosanos (Figura 9).^{89 77}

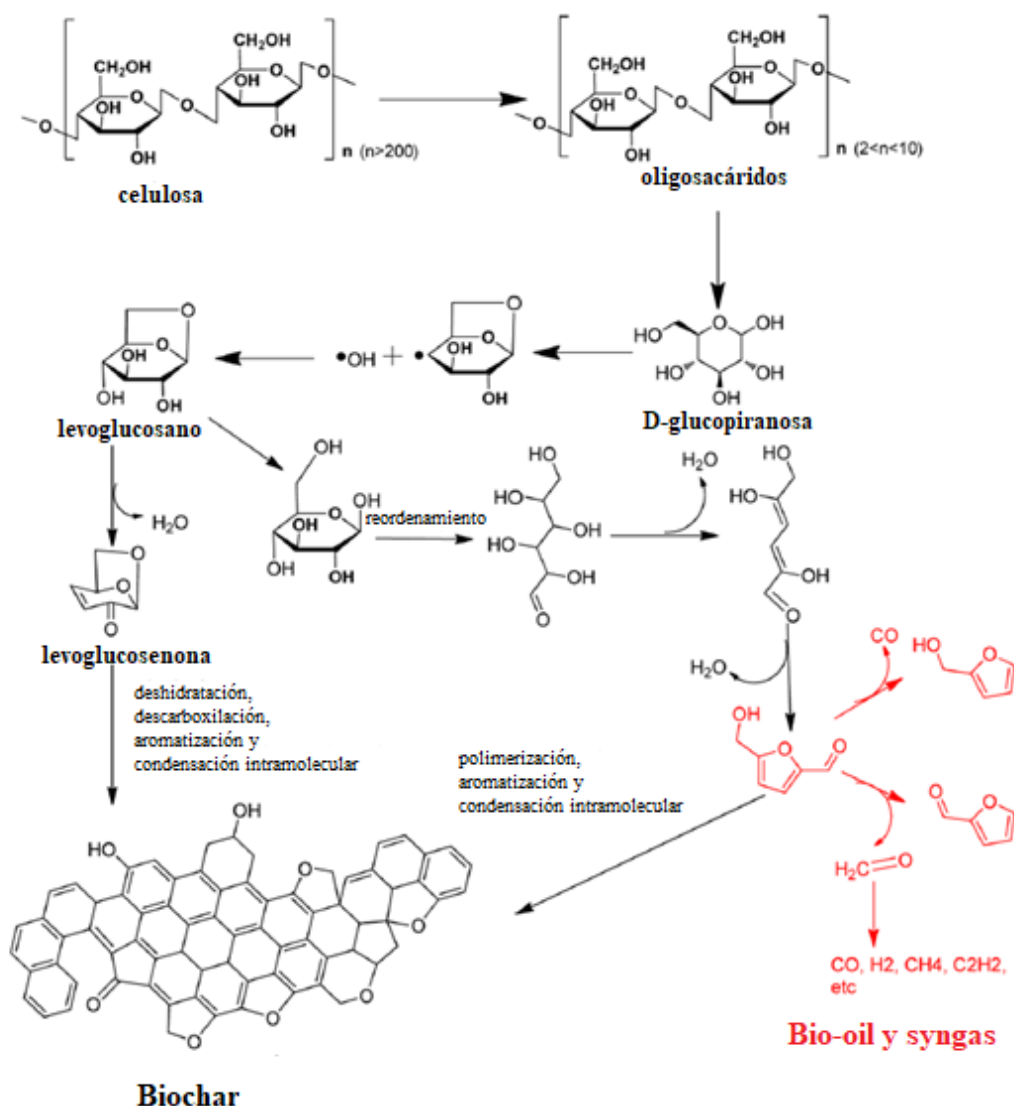


Figura 9. Mecanismo de formación de biochar, bio-aceite (bio-oil) y gas de síntesis (syngas) mediante la pirólisis de la celulosa, adaptada de la referencia.⁷⁷

La hemicelulosa, otro compuesto mayoritario de la biomasa, se descompone también durante la pirólisis a temperaturas entre los 250-350°C. Su transformación es similar a la de la celulosa y comienza con su despolimerización para formar oligosacáridos mediante la rotura del enlace glicosídico de la cadena de xilanos y su posterior reordenamiento de la molécula despolimerizada para formar 1,4-anhidro-D-xilopiranosas. Este último compuesto actúa como intermedio⁹⁰ y sufre posteriormente procesos de deshidratación, descarboxilación, aromatización y

condensación para formar el biochar. Adicionalmente, también puede descomponerse a bio-aceite y gas de síntesis (Figura 10).^{90 91}

Por último, la lignina también sufre transformaciones durante la pirólisis entre los 300-550 °C.⁷⁶ El complejo mecanismo de descomposición de la lignina comienza con una reacción de radicales libres que se forman tras la ruptura de los enlaces β -O-4 presentes en su estructura, lo cual se considera como el inicio de todo el mecanismo.^{92 93}
⁹⁴ Los radicales que se producen son capaces de capturar protones de otras especies con enlaces C-H débiles ó O-H (e.j. C₆H₅-OH) y por lo tanto producir compuestos como la vainillina o el 2-metoxi-4-metilfenol (Figura 11). Los radicales propagan el proceso creando de esta forma una reacción en cadena que solo se extingue cuando dos radicales forman compuestos estables. Debido a la complejidad del proceso, todavía hoy en día no hay un mecanismo exacto propuesto y se sigue estudiando todo el proceso con gran detenimiento.

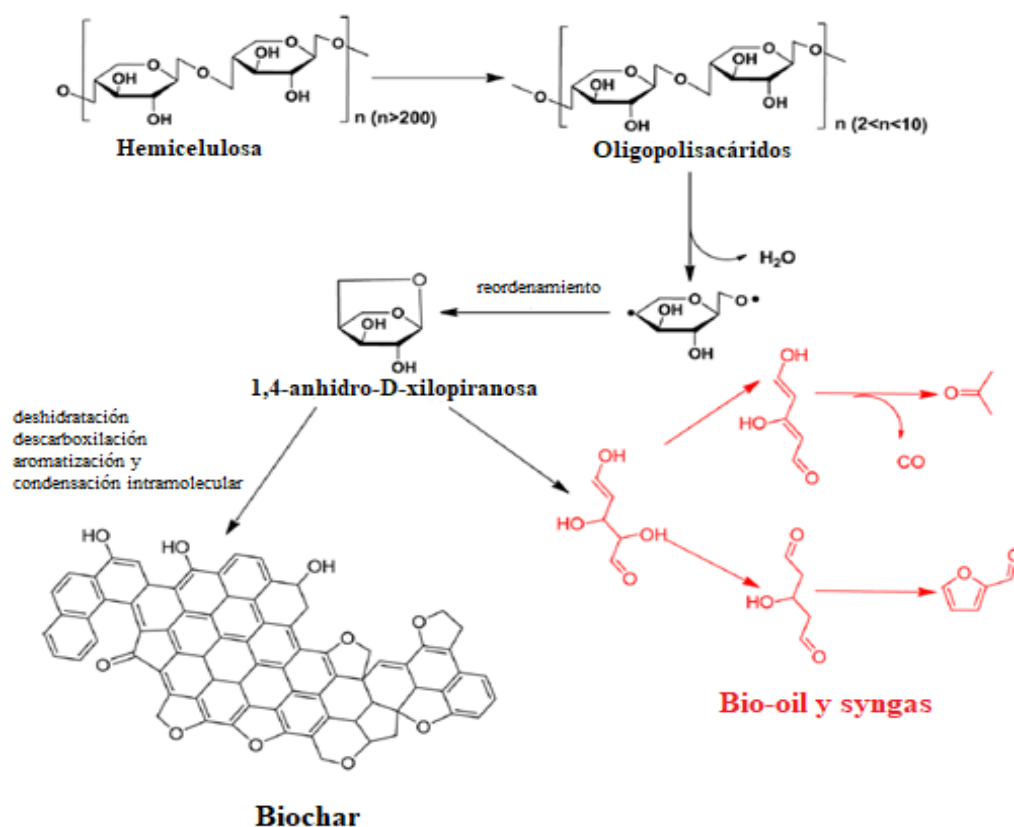


Figura 10. Mecanismo de formación de biochar, bio-aceite (bio-oil) y gas de síntesis (syngas) mediante la pirólisis de la hemicelulosa, adaptada de la referencia.⁷⁷

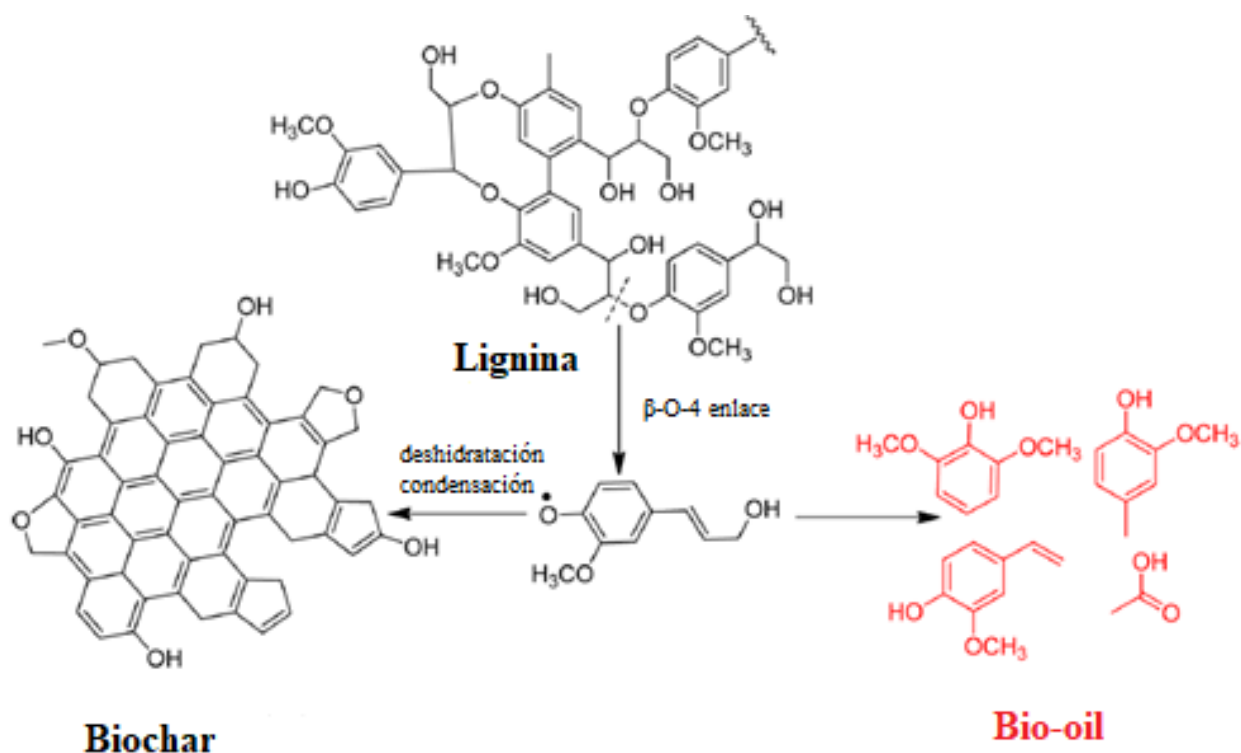


Figura 11. Mecanismo de formación de biochar, bio-aceite (bio-oil) y gas de síntesis (syngas) mediante la pirólisis de la lignina, adaptada de la referencia.⁷⁷

El biochar obtenido tras la pirólisis, además de poseer una fracción orgánica, está formado por compuestos inorgánicos que también influyen en las características del material. Durante la pirólisis, el K y el Cl presentes en él se vaporizan a temperaturas bajas mientras que otros compuestos como el Ca y el Mg, los cuales forman enlaces iónicos o covalentes con otras moléculas orgánicas, lo hacen a altas temperaturas.⁹⁵ Por otro lado, elementos muy presentes también en el biochar como son el P, S y N se descomponen también a bajas temperaturas. La presencia de todos estos elementos dependerá en gran medida de las condiciones a las que se someta la biomasa para la formación del biochar. La pirólisis es en sí misma un proceso autocatalítico ya que los compuestos inorgánicos, especialmente los elementos alcalinos y alcalino-térreos como el K, Ca y Mg juegan un papel muy significativo a la hora de la formación del biochar.⁹⁶

Las características del material obtenido tras el proceso de pirólisis depende totalmente de las reacciones químicas que ocurren durante la misma, así como del reactor, condiciones, temperaturas y la naturaleza de la biomasa o los residuos utilizados.⁹⁷ En la actualidad, una gran gama de biomasa vegetal como es la madera, cáscara de coco, bambú, etc, han sido procesadas para la obtención de materiales de carbono sustituyendo de manera muy eficaz y limpia a las fuentes tradicionales en la obtención de este tipo de materiales.⁹⁸

- **Pretratamientos Químicos**

En esta categoría se engloban los pretratamientos que modifican la estructura de la biomasa lignocelulósica mediante reacciones químicas.⁶² Existen múltiples procesos químicos para el pretratamiento de la biomasa como son la digestión ácida/ alcalina⁹⁹, ozonolisis¹⁰⁰, proceso organosolv¹⁰¹, líquidos iónicos¹⁰², disolventes eutécticos¹⁰³, entre otros. A continuación, se detallan los procedimientos más extendidos para llevar a cabo el pretratamiento químico de la biomasa.

- *Pretratamiento Alcalino*

El pretratamiento alcalino es el método más utilizado para eliminar la lignina y la hemicelulosa de la biomasa. Durante este tratamiento, los enlaces éster presentes en ellas se rompen, lo que promueve significativamente su solubilización y la disponibilidad de la celulosa. Múltiples reactivos alcalinos como el NaOH, Ca(OH)₂, KOH, Na₂CO₃, entre otros, han sido utilizados para el tratamiento de biomasa lignocelulósica.¹⁰⁴ Por otro lado, al mismo tiempo que se elimina la hemicelulosa y la lignina mediante la disolución alcalina, la celulosa puede hincharse o incluso disolverse en disoluciones de NaOH ó NaOH/urea a bajas temperatura (alrededor de -15°C),¹⁰⁵ lo que conlleva una disminución significativa de su cristalinidad.¹⁰⁶

- *Pretratamiento Ácido*

Debido a que los enlaces glucosídicos de la hemicelulosa y celulosa son susceptibles a los ácidos, el pretratamiento ácido puede aplicarse para solubilizar la fracción de hemicelulosa y mejorar la accesibilidad a la celulosa en los materiales lignocelulósicos. Tanto ácidos diluidos como concentrados se han empleado para llevar a cabo este pretratamiento, siendo los ácidos minerales como el H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 y HNO_3 los más utilizados.¹⁰⁷ Además de los cambios producidos en la estructura, durante el pretratamiento ácido se produce la eliminación de la fracción mineral presente en la biomasa la cual está formada principalmente por cenizas, carbonatos, sulfatos, fosfatos, cloratos, etc.¹⁰⁸

- *Proceso Organosolv*

En el proceso organosolv disolventes orgánicos u orgánicos acuosos se utilizan para la extracción de la lignina a partir de materiales lignocelulósicos, siendo este uno de los más ampliamente utilizados en el pretratamiento químico de la biomasa. Este procedimiento, además de reducir el contenido en lignina del material de partida, también produce un aumento en el volumen de poro y en el área superficial accesible.¹⁰⁹ Disolventes orgánicos como el etanol, metanol, acetona, glicerol, ácidos orgánicos, etilenglicol, etc, han sido ampliamente utilizados ,aunque entre todos ellos el etanol se ha presentado como el más favorable debido a su baja toxicidad y su fácil recuperación tras la finalización del proceso.¹⁰¹

1.2. Residuos

En la actualidad, la descontrolada producción de residuos procedentes de actividades antropológicas e industriales está causando un gravísimo impacto en los ecosistemas y la biodiversidad del planeta. El rápido crecimiento y el desarrollo de nuevas poblaciones ha hecho que se viertan miles de toneladas de desechos, los cuales están comprometiendo el frágil equilibrio medioambiental.

El concepto de economía circular y bioeconomía ha sido desarrollado con el fin de eliminar el extendido concepto de “usar y tirar” consiguiendo de esta forma la reducción y la reutilización de los residuos generados por este tipo de actividades. La Comisión Europea ha establecido como objetivo a largo plazo el desarrollo de una economía competitiva y sostenible que haga un uso eficiente de los recursos y reduzca las emisiones de carbono para el 2050.¹¹⁰ La transición hacia esta economía circular pasa obligatoriamente por el diseño de nuevos productos utilizando fuentes de materias primas que sean verdes, la reducción y reutilización de los residuos a productos de alto valor añadido, así como el desarrollo de nuevas tecnologías que nos permitan alcanzar estos objetivos. Todo esto debe estar unido a un cambio en la sociedad, los métodos de financiación y la política de cada territorio.¹¹¹

Dentro de este contexto y haciendo referencia a los residuos biodegradables producidos por los seres humanos y sus actividades se ha acuñado el término, todavía ambiguo, de “bioresiduo”. La Comisión Europea ha propuesto que este concepto englobe residuos procedentes de parques y jardines, procesado de alimentos y residuos derivados de cocinas, restaurantes o caterings¹¹² mientras que de forma más general, la bibliografía añade a esta lista desechos domésticos, aguas residuales, estiércol y residuos alimentarios de la agricultura y pesca (Figura 12).¹¹³

Los métodos clásicos de eliminación de este tipo de residuos han incluido la descomposición microbiana en condiciones aeróbicas o anaeróbicas, la degradación térmica o su envío directo a vertederos. Estos procesos son efectivos a la hora de eliminar los residuos en su punto de origen, sin embargo, la comunidad científica y la industria ha puesto el foco de atención en ellos debido a su infinito potencial para ser transformados en productos de alto valor añadido. Para poder llevar a cabo su transformación a nuevos materiales, es necesario diseñar estrategias y metodologías que

se adapten a sus características y que permitan su valorización e integración en los procesos tecnológicos actuales.^{114 115}

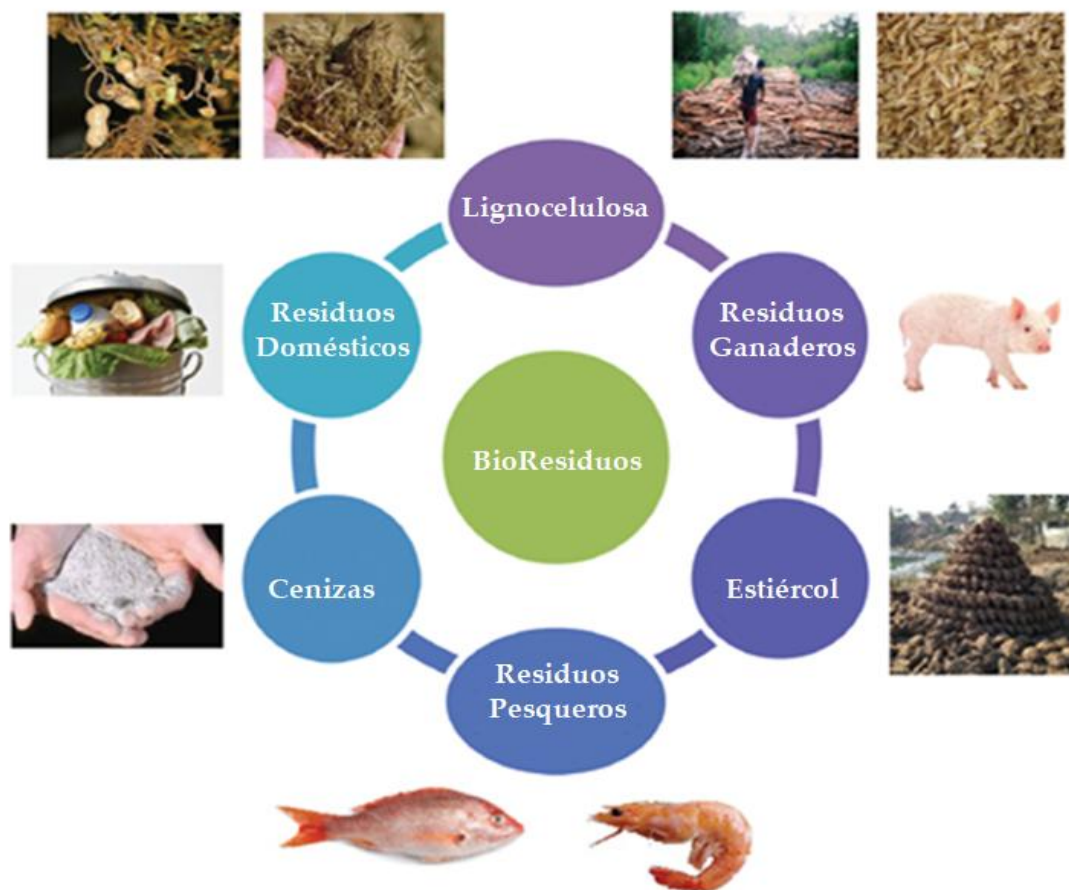


Figura 12. Esquema de los bioresiduos más utilizados para la producción de nuevos materiales, adaptada de la referencia.¹¹⁴

1.2.1. Valorización de Residuos

En los últimos años, los residuos han recibido una gran atención por parte de la comunidad científica debido a su potencial para ser convertidos en productos de alto valor añadido y nuevos materiales, al mismo tiempo que se produce un desarrollo tecnológico y de nuevos modelos de negocio basados en empresas que integran el procesamiento de residuos dentro del ámbito de las biorefinerías.^{115 116 117 118 119}

Los residuos procedentes de actividades pesqueras,¹²⁰ domésticas e industriales,¹²¹ cenizas¹²² o estiércol¹²³ han sido valorizados con éxito para la producción de múltiples compuestos químicos. Colágeno¹²⁴, quitina¹²⁵, quitosano¹²⁶, hidroxiapatita¹²⁷, bioplásticos¹²⁸, biosílice⁷⁰, biochar¹²⁹ o puntos de carbono (*carbon dots*)¹³⁰ son uno de los muchos ejemplos de los productos obtenidos a partir de ellos.¹¹⁴

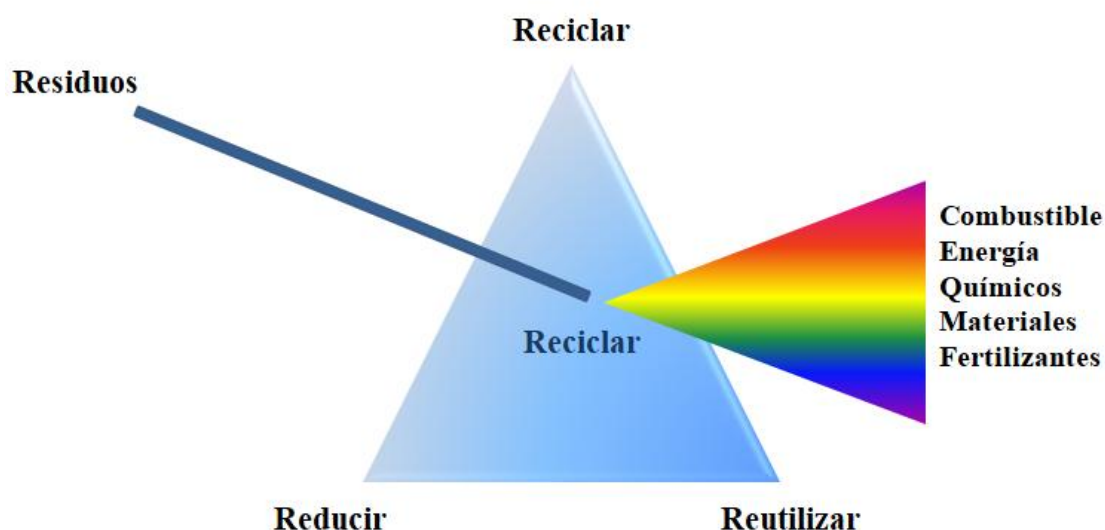


Figura 13. Conceptualización de la utilización de residuos en biorefinerías para la obtención de productos de alto valor añadido, adaptada de la referencia.¹³¹

Los métodos convencionales para el tratamiento de residuos incluyen la descomposición microbiana en condiciones aeróbicas o anaeróbicas, incineración, degradación térmica, compostaje o su almacenamiento en vertederos. La eliminación de este tipo de residuos a través de los vertederos provoca problemas medioambientales como la emisión de gases de efecto invernadero, generación de malos olores o la

formación de lixiviados, mientras que los procesos de incineración producen grandes cantidades de contaminantes.¹³² Con el objetivo de reducir su impacto ecológico, los procesos termoquímicos (pirólisis, gasificación, licuefacción, etc.) y bioquímicos (digestión aerobia/anaerobia, fermentación, hidrólisis enzimática, etc.) se han presentado como metodologías más avanzadas en la valorización de los residuos y actualmente ya se utiliza en la obtención de productos químicos, materiales, combustibles o energía (Figura 13).¹³²

1.3. Materiales Derivados de la Biomasa y Residuos

En este apartado se introducen los materiales derivados de la biomasa y residuos que forman parte de la presente Memoria de Tesis Doctoral y que se encuentran recogidos en los apartados 3.1 y 3.3.

1.3.1. Biosílice Mesoporosa

El rápido desarrollo de la ciencia ha promovido la aparición de nuevos materiales con estructuras, composiciones y características únicas que buscan satisfacer los nuevos retos tecnológicos. La sílice mesoporosa es uno de los materiales más demandados debido a sus múltiples aplicaciones, tales como la de absorbente, aislante, sensor, oblea en fotovoltaica, soporte en procesos de separación o como liberador de fármacos en medicina (Figura 14).^{133 134 135 136 137 138 139 140} En el campo de la catálisis, también ha sido empleada con éxito como soporte debido a su gran estabilidad, para la síntesis de nuevos catalizadores mejorando de esta manera la eficacia y el rendimiento de múltiples reacciones orgánicas.^{141 142 143 144}

La sílice se encuentra presente en la corteza terrestre y en organismos vivos, tales como plantas, cianobacterias, esponjas, etc,¹⁴⁵ donde es metabolizada en condiciones biológicas formando complejas estructuras. Un claro ejemplo de esto son las diatomeas, organismos celulares fotosintéticos con más de 10.00 especies, que poseen conchas formadas por sílice.^{146 147}

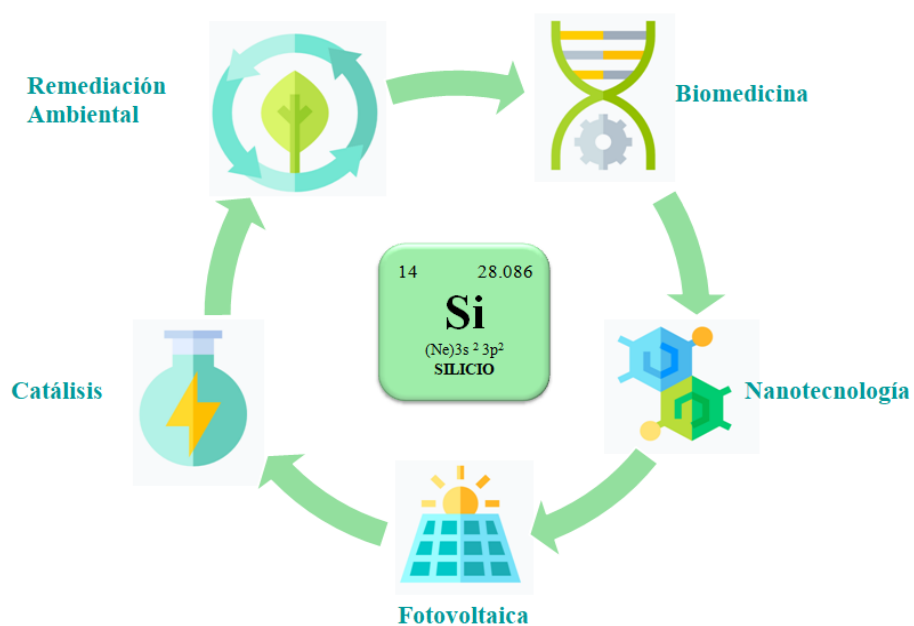


Figura 14. Aplicaciones de los materiales silíceos.

A pesar de la alta disponibilidad de la sílice en la naturaleza, ha sido necesario el diseño de rutas sintéticas para la producción de materiales silíceos avanzados.^{148 149 150} Las metodologías actuales son muy eficaces para la síntesis de materiales nanoestructurados, ya que permiten controlar determinadas características del material como el tamaño de partícula, morfología y porosidad. Sin embargo, suelen utilizar como fuente de sílice alcóxidos de silicio (e.g. tetraetoxisilano (TEOS)). Esos precursores tienen un alto coste y son poco sostenibles debido a que se obtienen mediante una serie de etapas que parten de la reducción carbotérmica de la sílice en bruto (arenas), lo que conlleva un elevado gasto de energía y la emisión de múltiples contaminantes.^{151 152 153}

En vista de los actuales inconvenientes aquí citados, el diseño de nuevas rutas sintéticas que sigan los principios de la química verde y la búsqueda de fuentes alternativas de silicio para su producción son primordiales para el desarrollo de nanomateriales con altas prestaciones que satisfagan la demanda actual. Con este fin, residuos procedentes de la biomasa, como la cáscara de arroz¹⁵⁵, paja de te¹⁵⁶ o cenizas derivadas de *miscanthus*, paja de trigo y pellets de cereales¹⁵⁷, han sido utilizados como fuente renovable y sostenible de biosílice en el diseño de nuevos materiales.

1.3.1.1. Cáscara de Arroz como Fuente de Biosílíce

El arroz, la semilla de la planta gramínea *Oryza sativa*, es uno de los principales alimentos consumidos por la población mundial con una producción en 2018 de alrededor de 769,9 millones de toneladas según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO).¹⁵⁸

El arroz cosechado, el cual recibe en nombre de “*paddy*”, está formado por una capa protectora externa no comestible, la cáscara, y por el fruto o cariósipide. Antes de que el arroz recogido pueda ser comercializado este debe pasar por una serie de procesos como son el descascarillado o el blanqueamiento para ser apto para el consumo humano. Durante el proceso de descascarillado, el cual consiste en separar la cáscara del grano, se genera uno de los residuos más abundantes de la industria agroalimentaria, la cáscara del arroz (Figura 15).

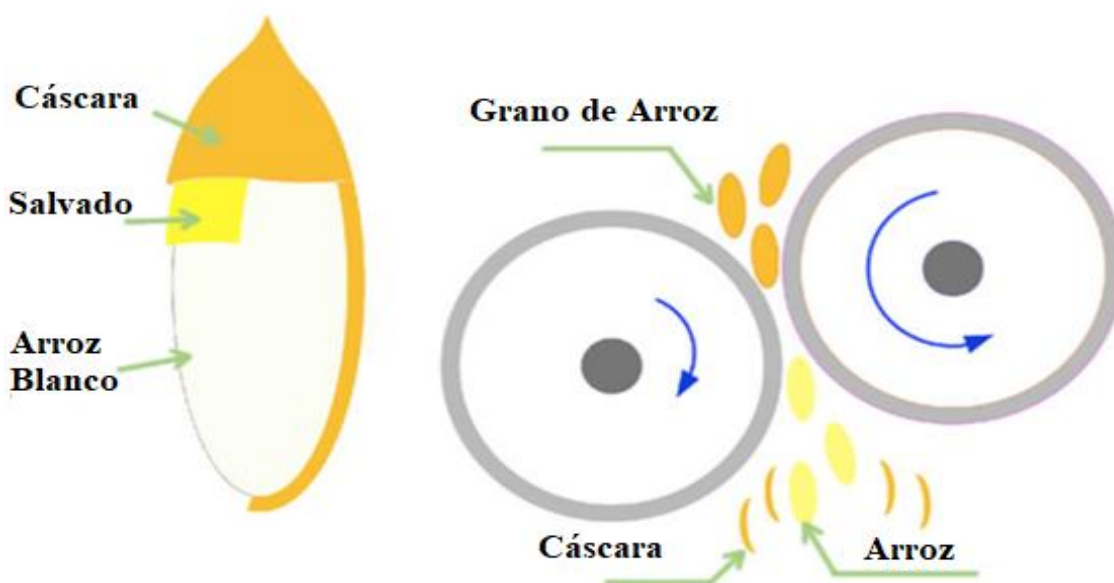


Figura 15. Esquema de la composición del arroz (izquierda) y de la obtención de la cáscara durante el procesado del arroz (derecha), adaptada de la referencia.¹⁵⁹

La cáscara de arroz, a pesar tener una altísima tasa de producción, a priori no tiene ninguna relevancia económica debido a su dureza, gran contenido en cenizas y bajo valor nutricional. Sin embargo, la composición de sus cenizas, en las cuales se ha encontrado un alto contenido en sílice en forma hidratada (SiO_2 con 5-10% en H_2O)¹⁶⁰ de hasta el 20% de su peso total, la ha convertido en una fuente renovable para la producción de materiales silíceos.

Actualmente diversas metodologías han sido desarrolladas para la extracción de la biosílice a partir de la cáscara de arroz.¹⁵⁵ Mediante el uso de disoluciones ácidas (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3) o básicas (NaOH , KOH) se puede obtener biosílice a través un tratamiento térmico a diferentes temperaturas, lo que permite la hidrólisis de la celulosa y hemicelulosa, al mismo tiempo que se eliminan las impurezas metálicas que se encuentran en la cáscara.^{162 163 164} Para finalizar el proceso de manera efectiva el material obtenido se calcina para obtener de esta manera una biosílice de alta calidad y pureza.^{165 166 167 168}

En el apartado 3.1. de la presente Memoria de Tesis Doctoral se expone un procedimiento desarrollado por nuestro grupo que combina la molienda y la digestión por microondas para la obtención de biosílice a partir de la cáscara de arroz.⁷⁰ Mediante el proceso de molienda conseguimos reducir el tamaño de partícula de la cáscara, lo que facilita el paso posterior de la digestión. En combinación con ella, la extracción asistida por microondas permite la obtención de biosílice mesoporosa a partir de la cáscara utilizando una disolución ácida de muy baja concentración.

Esta nueva metodología para la obtención de biosílice mesoporosa es simple, sostenible, eficaz, reproducible y versátil lo que permite utilizarla en el diseño de una amplia gama de materiales como son nanopartículas soportadas, nanocomposites, etc, utilizando la biosílice como soporte. El procedimiento aquí descrito ha sido patentado con éxito¹⁶⁹ por nuestro grupo demostrando que la investigación básica llevada a cabo durante esta tesis doctoral puede ser aplicable en numerosos campos y ser una solución real, sostenible y eficaz a muchos de los problemas actuales de la química fina.

1.3.2. Biochar

El carbono es uno de los elementos más estrechamente relacionados con los seres vivos y la naturaleza debido a que este es su componente fundamental. En la actualidad, tiene un papel importante en catálisis, principalmente como soporte, debido a sus propiedades físicoquímicas como su estructura, baja densidad, fácil accesibilidad y reusabilidad.^{170 171 172 173} Hasta ahora, la síntesis de materiales derivados del carbono ha estado supeditada al uso de precursores y metodologías que no pueden considerarse sostenibles, por lo que el diseño de nuevas rutas sintéticas que reduzcan su impacto ambiental se ha convertido en un objetivo a alcanzar.¹⁷⁴ En este aspecto, la biomasa vegetal y los residuos orgánicos han sido ampliamente valorizados con el fin de obtener diferentes materiales carbonosos que han sido utilizados en múltiples aplicaciones.^{175 176 177 178} En este aspecto, la biomasa y los residuos pueden ser transformados, mediante el proceso de pirólisis, en un material carbonoso denominado biochar (Figura 16).^{179 180 181}

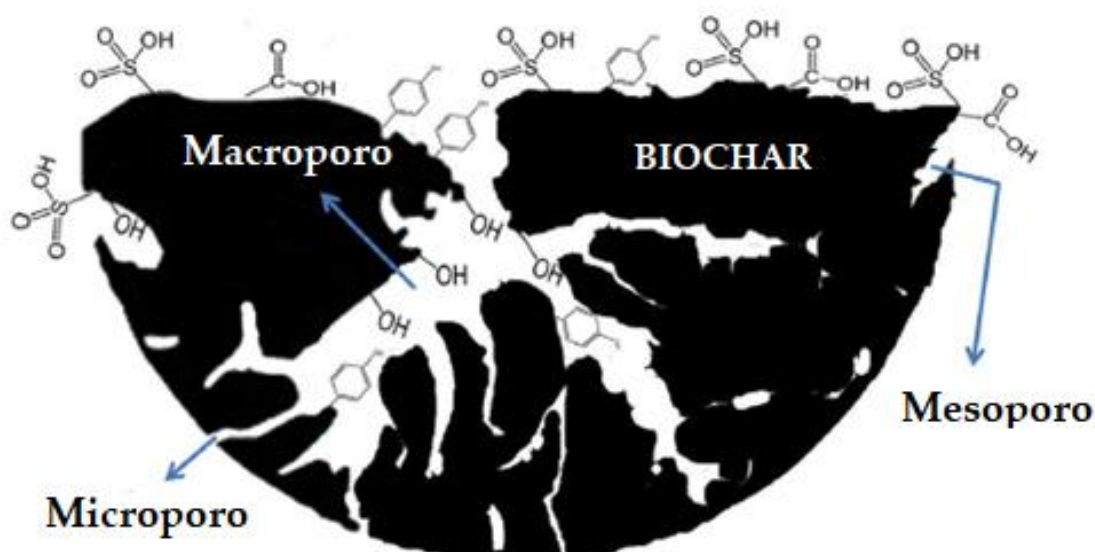


Figura 16. Modelo de biochar poroso con diferentes grupos funcionales, adaptada de la referencia.¹⁸²

El biochar es uno de los materiales más versátiles y con más aplicaciones derivado de la valorización de la biomasa y residuos, además de estar considerado como la única fuente neutra de carbón alternativa a los combustibles fósiles.^{183 184 182} Este

material se caracteriza por tener una baja porosidad y área superficial así como de poseer un gran número de grupos funcionales (Figura 16) que pueden ser modificados y que lo convierten en una excelente material para ser utilizado en procesos de adsorción o catálisis.^{185 180} Las características físicas, químicas y las propiedades mecánicas de este material dependen de las condiciones de pirolisis utilizadas así como de la fuente de carbono precursora.¹⁸⁶

1.3.2.1. Lodos de Depuradora como Fuente de Biochar

Las actividades domésticas y los procesos industriales generan miles de toneladas de residuos que suponen un riesgo para el medio ambiente. Los procesos de tratamiento de aguas producen una gran cantidad de contaminantes, los cuales deben ser eliminados mediante procedimientos que suelen ser complejos y caros. En las plantas de tratamiento de aguas residuales, se utilizan tratamientos tanto físicos como biológicos para la eliminación de las partículas, patógenos, compuestos orgánicos y nutrientes presentes en ella y que hacen estas que no pueden ser aptas para consumo humano ni para ninguna otra actividad. Primeramente, las aguas residuales al llegar a la planta son sometidas a un proceso primario de sedimentación con el fin de separar los compuestos sólidos presentes en ellas. Tras esto, el resto del agua residual es sometida a un proceso secundario de sedimentación. Los sólidos obtenidos durante ambos procesos de depuración, se denominan “lodos de depuradora” y son el subproducto más abundante generado durante el tratamiento de aguas residuales (Figura 17).¹⁸⁷

Los lodos de depuradora son un material heterogéneo formado por compuestos orgánicos (proteínas, lípidos, carbohidratos) y materia inorgánica (cenizas).^{188 189} En función de los compuestos encontrados en él, estos pueden ser clasificados en seis grupos de componentes: 1) compuestos carbonosos no tóxicos de origen biológico, 2) compuestos nitrogenados y azufrados, 3) compuestos orgánicos e inorgánicos tóxicos, 4) patógenos y contaminantes derivados de microorganismos, 5) elementos inorgánicos como silicatos, aluminio, calcio, magnesio, etc y 5) agua.¹⁹⁰ Por otro lado, este residuo también posee una importante fracción inorgánica, la cual ronda el 20-50 % del peso total. Los principales elementos detectados en él son Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S y Si

además de trazas como son el Cl, Cu, Ti y Zn. Todos ellos se encuentran generalmente en forma de óxidos, silicatos, carbonatos, sulfatos o cloratos.^{191 192 193}

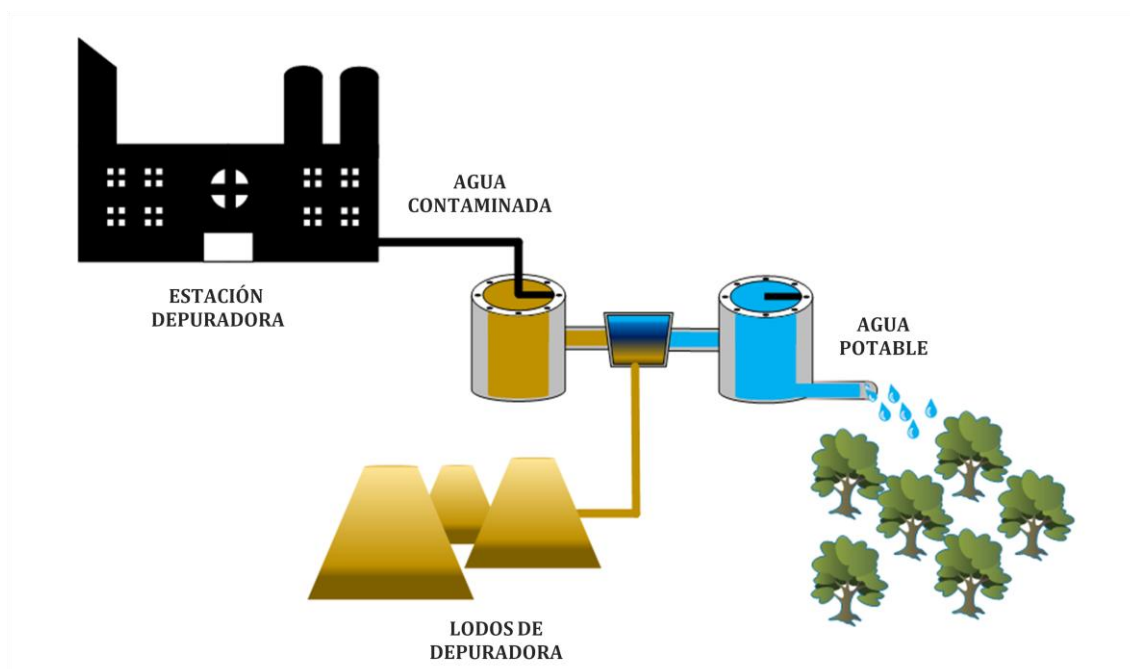


Figura 17. Esquema de la producción de lodos de depuradora a partir del tratamiento de aguas residuales.

Tradicionalmente, los lodos de depuradora han sido utilizados como abono o en la producción de compost en granjas, sin embargo, estas aplicaciones se están desterrando debido a la presencia de ciertos compuestos peligrosos como patógenos, metales pesados, restos de medicamentos u otros contaminantes que pueden ser encontrados en su composición.^{194 195 196 197} La aparición de leyes más estrictas respecto a la producción de contaminantes y la preocupación por sus posibles efectos sobre el medio ambiente han contribuido a la búsqueda de nuevos métodos para reutilizar este subproducto del tratamiento de aguas. En este aspecto, los tratamientos térmicos como la pirólisis suponen una alternativa para gestionar este residuo durante el cual los lodos de depuradora son transformados en biochar eliminando de esta manera los riesgos asociados a él.^{198 199 192} El biochar obtenido a partir de ellos poseen una composición y unas características concretas (porosidad, superficie, presencia de trazas metálicas, etc.) que hacen que se esté utilizando en catálisis para el diseño de nuevos

materiales^{200 201 202 203} los cuales son integrados en procesos de remediación ambiental²⁰⁴, adsorción,²⁰⁵ almacenamiento de energía²⁰⁶, etc.

En el capítulo 3.3. de la presente Memoria de Tesis Doctoral se desarrolla la producción de biochar derivado de lodos depuradora y su utilización directa como catalizador en la producción de vainillina a partir de isoeugenol.

1.4. Catálisis Heterogénea en Química Verde

La Química Verde es una premisa dentro de la investigación científica, la cual fomenta el diseño de materiales y procesos que minimicen el uso y la generación de sustancias peligrosas o dañinas con el medio ambiente. La catálisis medioambiental, dentro de este concepto, se ha erigido como uno de los campos más importantes en el cual se están llevando a cabo el diseño de protocolos sintéticos más ecológicos y sostenibles con el medioambiente.^{207 208 209 210} Para cumplir con estos objetivos, se han desarrollado procesos más benignos que evitan el uso de compuestos orgánicos volátiles, disolventes, reactivos tóxicos, condiciones de reacciones peligrosas y/o contaminantes así como la reducción del tiempo de reacción y los procesos de separación.^{116 211 22 23} Además, mediante la catálisis, podemos desarrollar reacciones más eficientes y selectivas eliminando de esta manera la formación de subproductos de reacción y compuestos de desecho, reduciendo la emisión de contaminantes al medio ambiente y disminuyendo la energía necesaria para llevar a cabo el proceso.^{212 213}

Entre los diversos principios de la Química Verde, el uso de fuentes de energía alternativas (microondas, ultrasonidos)^{214 215}, disolventes benignos (agua, líquidos iónicos, CO₂ supercrítico),^{216 217 218} así como el uso de catalizadores eficientes y reutilizables ha contribuido al desarrollo de nuevos procesos sintéticos los cuales están siendo implantados en catálisis, medicina, medioambiente ó nanociencia.^{219 220 221}

Los sistemas catalíticos se pueden clasificar como homogéneos, cuando el proceso tiene lugar en la misma fase, o heterogéneos, en los cuales el catalizador está en una fase diferente a la de los reactivos. La dificultad para recuperar los catalizadores homogéneos tras la reacción ha llevado al diseño de numerosos sistemas

heterogéneos,^{222 223 224} los cuales son una herramienta crucial en el desarrollo de nuevas estrategias para la creación de procesos tecnológicos sostenibles.^{177 225 226}

1.4.1. Catalizadores Derivados de la Biomasa

En la actualidad, la mayoría de los procesos en Química Fina relacionados con la industria agroalimentaria, medicina, biocombustibles o energía involucran al menos un paso catalítico. En este ámbito, la eficiencia del catalizador es un factor esencial que está intrínsecamente relacionado con los beneficios obtenidos con un mínimo coste económico, material, ambiental, entre otros.²²⁷ Este parámetro, denominado E, puede desglosarse en: a) eficacia atómica asociada a la reducción de residuos y subproductos, b) rentabilidad mediante la reducción de la inversión de capital y el tiempo y c) eficacia energética. Además, este factor E medioambiental hace referencia a la cantidad de residuos producidos por Kg de producto obtenido y se emplea para cuantificar el impacto ambiental de un proceso.²²⁸

Aunque por definición el catalizador se requiere en pequeñas cantidades, su coste hace encarecer el proceso notablemente y no siempre son materiales sintetizados siguiendo las premisas de la Química Sostenible. Con el fin de solucionar estos inconvenientes, el uso de materiales derivados de la biomasa, así como procedentes de la valorización de residuos, han sido utilizados en el diseño de nuevos catalizadores haciendo que el producto final sea más económico y benigno con el medio ambiente. Entre los recursos más habituales en el diseño de nuevos catalizadores se encuentran residuos procedentes de biomasa agrícola,^{229 230} aguas residuales^{231 232}, minería²³³, metalurgia.²³⁴ o industria agroalimentaria.^{235 236 237 238} Materiales tan relevantes como biosílíce,^{239 240} carbón activo,³⁷ biochar,^{78 241} materiales carbonosos porosos,^{33 242} óxidos de titanio (TiO₂),^{234 118}, óxidos mixtos (Fe₂O₃, CaO, MgO,),^{243 244}, etc, pueden ser obtenidos a partir de ellos y más tarde ser utilizados directamente como catalizadores o en el diseño de materiales avanzados.

1.4.2. Transformación de Moléculas Derivadas de la Biomasa mediante Catálisis Heterogénea

Las moléculas plataforma derivadas de la biomasa deben ser transformadas de forma eficiente para la obtención de otros productos de interés, lo cual implica el diseño de nuevas metodologías y procedimientos para llevar a cabo su síntesis. Si comparamos las moléculas plataforma con los compuestos obtenidos directamente del petróleo encontramos diferencias significativas que deben tenerse en cuenta a la hora de crear una estrategia para su transformación. Los compuestos derivados de la biomasa poseen un alto grado de oxigenación mientras que aquellos que provienen del petróleo no están por lo general funcionalizados. Estos últimos presentan una baja reactividad y una alta volatilidad mientras que el alto contenido en grupos oxigenados en las moléculas derivadas de la biomasa hace que estas sean hidrófilas y altamente reactivas.²⁴⁵

Tradicionalmente, se han empleado catalizadores para la transformación de productos derivados del petróleo que fueran eficientes a altas temperaturas y estables en ambientes hidrófobos. Sin embargo, el uso de la biomasa como materia prima hace que sea obligatorio su rediseño para que funcionen en diferentes condiciones, como por ejemplo, el medio acuoso. Otro factor importante a tener en cuenta es la reactividad de las moléculas derivadas de la biomasa ya que se encuentran altamente funcionalizadas. Esto se traduce en una alta reactividad e incluso una cierta descomposición a altas temperaturas. Por todo esto, es necesario el diseño de estrategias y catalizadores que permitan su transformación de forma selectiva y eficiente hacia los productos de interés.²⁸

Hasta la fecha, la conversión catalítica de la biomasa a productos químicos de alto valor se ha enfocado en la hidrólisis de la celulosa y hemicelulosa hacia hexosas (C₆) y pentosas (C₅) respectivamente, las cuales pueden ser utilizadas como compuestos de partida para la producción de biocombustibles o como moléculas plataforma (Figura 18).²² La hidrólisis mediante catálisis ácida de pentosas y hexosas da lugar a la producción de furfural²⁴⁶ e hidroximetilfurfural (HMF),²⁴⁷ los cuales son utilizados en la producción de gran variedad de compuestos. El hidroximetilfurfural (HMF) puede ser transformado catalíticamente a dimetilfurano²⁴⁸, ácido 2,5-furandicarboxílico²⁴⁹ ²⁵⁰ o ácido levulinico,²⁵¹ mientras que el furfural puede ser parcialmente hidrogenado para la

producción de alcohol furfúrico, resinas y polímeros.³⁰ Para llevar a cabo la transformación de ambos compuestos, se han propuesto en literatura múltiples catalizadores basados en nanopartículas y óxidos metálicos (Cu, Pd, Co, Pt, Pd, etc.) los cuales son soportados en diferentes materiales como óxido de grafeno reducido (RGO),²⁵² estructuras metal-orgánicas (MOF)²⁵³, SBA-15²⁵⁴, TiO₂,²⁵⁵ así como en zeolitas²⁵⁶ o carbono activado²⁵⁷ entre muchos otros.

En cuanto a la lignina, esta puede ser convertida mediante catálisis^{26 258} o más recientemente biocatálisis²⁵⁹ siguiendo diferentes estrategias: (hidro)craqueo catalítico^{26 258}, hidrólisis^{260 261}, hidrogenación^{26 258} u oxidación.^{26 258 262 263} En concreto, mediante la oxidación de la lignina, se pueden obtener diferentes compuestos como ácido vanílico, ácidos alifáticos y aromáticos, aldehídos aromáticos, quinonas, ciclohexanol ó dimetilsulfóxido.²⁶⁴ Por otro lado, la lignina puede también ser transformada a otros compuestos de alto valor añadido como benceno, fenol sustituido, catecol, cresol, eugenol, resorcinol, siringol, coniferol y guaiacol.^{264 265}

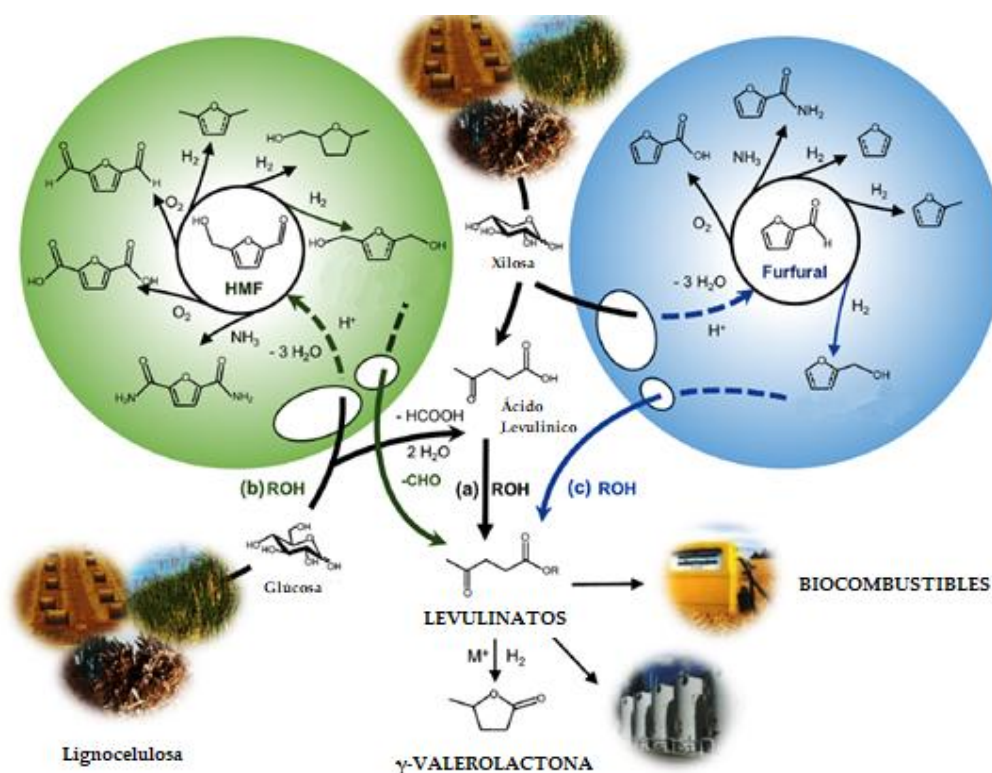


Figura 18. Síntesis de levulinatos de alquilo derivados de la biomasa a través de a) esterificación de ácido levulínico, b) alcoholisis del alcohol hidroximetilfurfurílico (verde) y c) alcoholisis del alcohol furfúrico (azul), adaptada de la referencia.²⁵⁶

El isoeugenol, un compuesto derivado del alcohol fenólico, es extraído a partir del bio-aceite producido durante la pirólisis de la biomasa.²⁶⁶ Actualmente, este compuesto se utiliza como precursor en la producción sintética de la vainillina debido a que ambos tienen una estructura química similar y al provenir de un derivado de la biomasa se considera como una alternativa a las rutas convencionales (Figura 18). La vainillina (4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído) es el principal componente del sabor y el aroma de la vainilla y se clasifica como un compuesto aromático y saborizante. El uso de la vainillina está altamente generalizado en la industria alimentaria, cosmética, farmacéutica y en química fina, por lo que su proceso de síntesis ha sido objeto de estudio en las últimas décadas.²⁶⁷

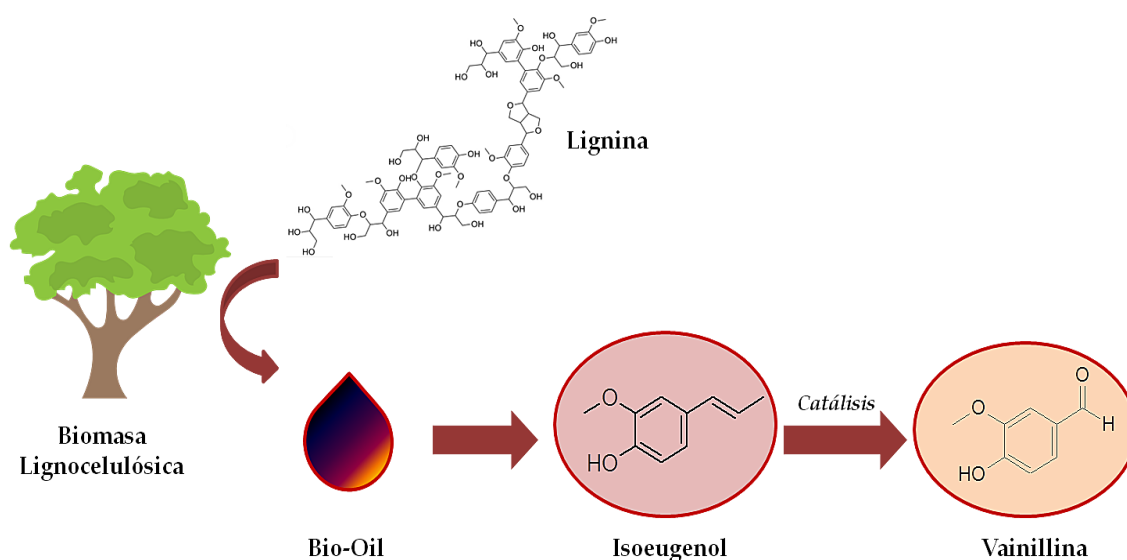


Figura 19. Estructura del isoeugenol y vainillina derivados de la lignina.

En la actualidad, tan solo un 1% de la vainillina se obtiene mediante la extracción natural a partir de la vaina de vainilla debido a que este proceso es tedioso y caro.²⁶⁸ El resto de la producción (99%) se obtiene a través de rutas químicas o bioquímicas. La biotecnología, en concreto los procesos enzimáticos, han sido ampliamente estudiados ya que se consideran métodos sostenibles, sin embargo, estas metodologías tienen grandes desventajas asociadas a procesos tediosos y caros, la purificación del producto final es complicada y es necesario seleccionar previamente a los microorganismos.²⁶⁹ Por todo esto, la mayoría de la vainillina sintética que se

consume en la actualidad proviene de compuestos derivados del petróleo como son el guaiacol ó el ácido glioxílico, siendo el proceso Riedel uno de los más utilizados en la industria.^{270 271 272} Los procesos utilizados en la producción de este compuesto pueden ser eficientes, sin embargo, no se consideran medioambientalmente seguros y la vainillina que se obtiene a partir de ellos se considera de baja calidad debido a que muchos de los elementos trazas que se encuentran en el aroma natural de la vainillina no están presentes. Con el fin solventar los problemas actuales derivados de la síntesis de vainillina, se ha apostado por el uso de compuestos derivados de la lignina como son los lignosulfatos para llevar a cabo su producción. Recientemente, el eugenol, isoeugenol ó el ácido ferúlico se han utilizado como precursores en su síntesis debido a que son compuestos económicos, sostenibles y tienen una gran disponibilidad. Estos compuestos derivados de la lignina poseen una estructura muy similar a la de la vainillina, lo que permite producirla a partir de ellos mediante rutas de oxidación.^{273 274}

En los capítulos 3.2 y 3.3. de la presente Memoria de Tesis Doctoral se presenta la síntesis de vainillina a partir de isoeugenol utilizando diferentes catalizadores heterogéneos. Se sintetizaron dos catalizadores utilizando como soporte el óxido de grafeno reducido, sobre el cual se depositaron óxidos de hierro y cobalto mediante la técnica de molienda mecanoquímica. Por otro lado, un material derivado de la biomasa, el biochar, fue investigado con éxito también en esta reacción. Nuestro trabajo pone de manifiesto el uso de determinados óxidos metálicos para procesos de oxidación selectiva del isoeugenol a vainillina con una alta conversión y una excelente selectividad, dando solución a uno de los principales problemas en la síntesis de este compuesto tan importante a nivel industrial.

1.4.2.1. Catalizadores Basados en Óxidos Metálicos

Entre los diferentes campos de la catálisis heterogénea, la catálisis mediante óxidos metálicos es uno de los más importantes debido a que se encuentra presente en la mayoría de procesos que conciernen a la biorefinería, petroquímica o química fina.²⁷⁵ Los óxidos metálicos surgieron en la década de 1950 cuando se descubrió que eran capaces de catalizar eficazmente una amplia gama de reacciones de oxidación y procesos ácido-base. Dentro de esta categoría, se engloban desde óxidos simples como

sílice, alúmina, arcillas, zeolitas, titanía, circonía, óxidos porosos y mesoporosos o ,por el contrario, óxidos complejos como polioxometalatos (POMs) de tipo Keggin o Dawson, fosfatos ($(VO_2P_2O_7)$, $FePO_4$, ácido fosfórico soportado sobre sílice (SPA), etc), perovskitas, hexaluminatos, etc.^{276 277} Estos óxidos metálicos presentan propiedades específicas como acidez/basicidad (tipo Lewis/Brønsted)^{278 279}, propiedades redox²⁸⁰ (cuando hay iones metálicos de transición), etc, lo cual les confiere actividad catalítica.

1.4.2.1.1. Nanocatalizadores

La nanociencia y la nanotecnología ha supuesto una autentica revolución en la comunidad científica. Los nanomateriales han surgido como un gran paso en el camino hacia la miniaturización y la nanoescala dentro de múltiples áreas de trabajo. La posibilidad de trabajar directamente y controlar sistemas a la misma escala que en la naturaleza (e.j. mitocondria, ADN, células) suponen un gran avance en el diseño de materiales, productos químicos y nuevas fuentes de energía. La nanotecnología es un campo multidisciplinar que engloba a físicos, biólogos, químicos o ingenieros, los cuales son necesarios para el avance y el desarrollo de esta ciencia.²⁸¹

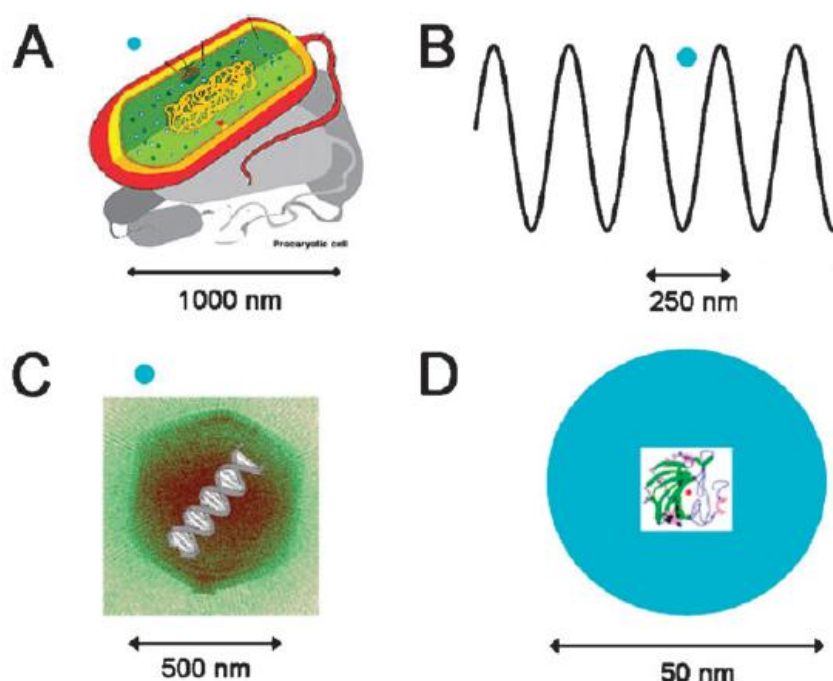


Figura 20. Representación del tamaño de las nanoparticulas relacionadas con diferentes objetos en escala nano: (A) célula procariota, (B) onda ultravioleta, (C) virus y (D) enzimas. Las esferas azules representan una nanopartícula metálica de 50 nm.²⁸²

Un nanomaterial se define como una estructura en la cual al menos una de sus fases tiene una o más dimensiones dentro de la escala nanométrica (1-100 nm). Este término engloba una amplia gama de materiales como nanocristales, materiales porosos, nanopartículas, etc, que se utilizan ampliamente en un sinnúmero de aplicaciones^{282 281}. Los nanomateriales tienen estructuras muy diversas y pueden estar formados por carbono²⁸³, nanocomposites²⁸⁴, óxidos metálicos²⁸⁵, compuestos orgánicos e inorgánicos^{286 287}, etc,²⁸⁸ y sus nanoestructuras pueden tener diferentes formas, dimensiones y tamaños.²⁸⁹ Debido a esto, los nanomateriales han recibido un alto grado de atención y ya se aplican actualmente en campos como la medicina^{290 291}, la catálisis^{292 293 293 294}, como sensores^{295 296} o en la remediación ambiental^{297 298 299}.

Los nanocatalizadores, generalmente, siguen las siguientes premisas²⁰⁹:

- 1) En cualquier reacción química que tenga lugar los reactivos y el catalizador deben estar en contacto. Debido al tamaño nano de las nanopartículas, el área superficial disponible es alta lo cual mejora considerablemente la interacción entre el nanocatalizador y los reactivos.
- 2) Otro punto clave de la nanocatálisis es la relación entre el área superficial y el volumen. A medida que un objeto se hace más pequeño el ratio área-volumen se incrementa, por lo que debido al tamaño extraordinariamente pequeño de los nanocatalizadores es posible aumentar esta relación, lo que conlleva una mayor accesibilidad de los reactivos y un aumento en su actividad catalítica.
- 3) Cuando los materiales se sintetizan en nanoescala se logran nuevas propiedades específicas que contribuyen a un mayor rendimiento y un aumento en su competitividad frente a los catalizadores convencionales.

Los métodos actuales para el diseño de nanomateriales pueden clasificarse en dos grandes grupos^{300 301 302}:

- Aproximación *Top Down*: las nanopartículas son producidas a partir de un material más grande mediante procesos físicos o por deconstrucción química. Un ejemplo de este método es la molienda mediante molino de bolas.
- Aproximación *Bottom-up*: obtención de nanopartículas mediante el uso de componentes más pequeños (e.j. moléculas, quantum dots, etc).

Dentro de la amplia gama de nanocatalizadores publicados en literatura, las nanopartículas soportadas (NPs) han recibido una gran atención en catálisis debido a que son altamente selectivas, es posible controlar su tamaño y forma, así como evitar su agregación e inhibición mediante el soporte de estas sobre diferentes materiales.²⁸²

En concreto, las nanopartículas metálicas (MNPs) han supuesto un importante avance en el ámbito de la nanotecnología debido a que presentan propiedades físico-químicas muy diferentes comparadas con su estado metálico³⁰³. Los metales son normalmente dúciles y poseen una alta conductividad térmica y eléctrica mientras que, por el contrario, las MNPs no tienen estas características pero si presentan una alta densidad de centros activos y un menor tamaño, aunque no son estables termodinámicamente³⁰⁴. Con el fin de solventar su falta de estabilidad termodinámica se han diseñado múltiples metodologías para soportarlas sobre diversos materiales porosos, consiguiendo de esta manera su estabilidad.^{281 282} Las MNPs soportadas tienen propiedades únicas relacionadas con su morfología (tamaño y forma), dispersión del metal, concentración y características del soporte aumentando así su potencial para ser utilizadas en el diseño de nuevos catalizadores altamente eficientes con múltiples aplicaciones en medicina³⁰⁵, catálisis^{306 307} o diversos procesos industriales.³⁰⁸

1.4.2.1.2. Preparación de Catalizadores mediante Mecanoquímica.

En lo referente al diseño de nanomateriales, avances significativos se han llevado a cabo mediante el desarrollo de procesos físicos (ultrasonidos³⁰⁹, microondas³¹⁰, láser³¹¹), químicos (impregnación³¹², precipitación,³¹³) o biológicos,³¹⁴ los cuales nos permiten sintetizarlos utilizando metodologías que cumplen las premisas de la Química Verde. Hasta ahora, los métodos convencionales para la preparación de nanomateriales como los procesos sol-gel, impregnación, precipitación, etc, han demostrado ser muy efectivos, sin embargo, presentan un gran número de desventajas relacionadas con largos tiempos de síntesis, altas temperaturas o el uso de disolventes y reactivos adicionales.

En este ámbito, la molienda mecanoquímica se ha convertido en una de las metodologías más utilizadas en el diseño de nuevos materiales debido a que esta considerada como una metodología verde.³¹⁵ Esta técnica, conocida desde tiempo atrás,³¹⁶ fue definida por la IUPAC como “una reacción química que es inducida directamente por la absorción directa de energía mecánica”.³¹⁷ La mecanoquímica es un proceso simple, eficaz y altamente reproducible que además nos proporciona la posibilidad de trabajar sin disolventes (“dry milling”)^{318 319} lo que supone un adelanto en la preparación de nanomateriales catalíticamente activos.³²⁰ Entre los materiales sintetizados utilizando esta técnica se encuentran nanopartículas metálicas^{321 322 323} y óxidos metálicos³²⁴, perovskitas^{325 326}, materiales metal-orgánico estructurado (MOFs)³²⁷ ó bioconjugados.³²⁸

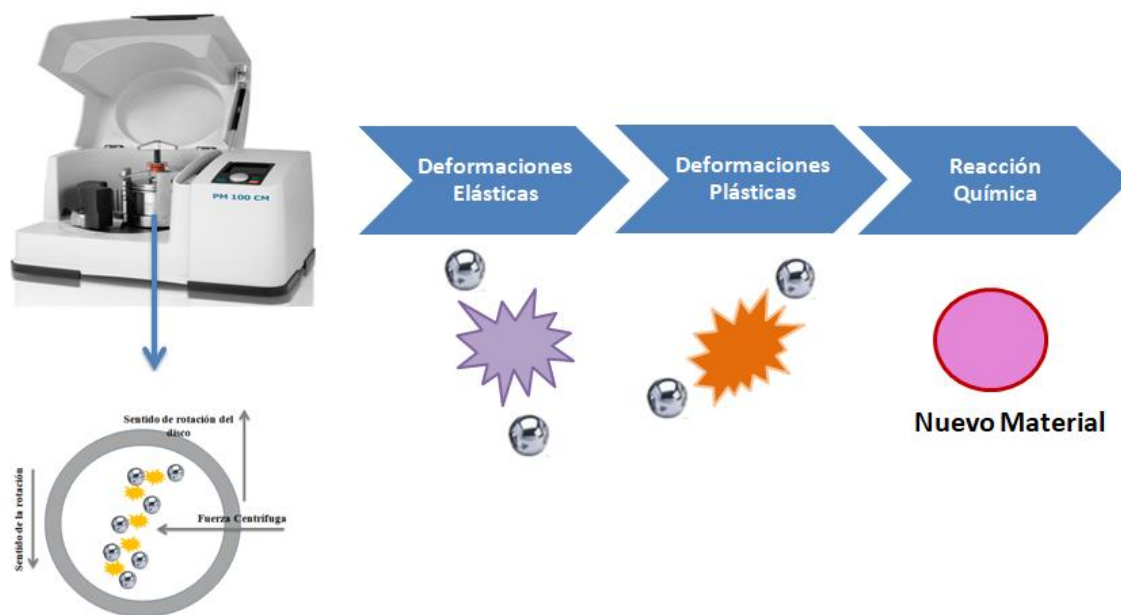
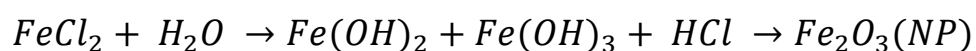


Figura 21. Esquema representativo del proceso de mecanoquímica para la síntesis de nuevos materiales.

En lo referente al diseño de nanopartículas, la mecanoquímica ha supuesto un gran avance ya que esta permite su soporte en una amplia gama de materiales de forma eficaz y rápida. La deposición de nanopartículas es atribuible a este proceso mediante variaciones en la superficie del material (e.j. deshidroxilación de un material siliceo) durante la molienda.³²⁹ Las moléculas de agua producidas durante la activación del material reaccionan con el precursor metálico (e.j. FeCl_2) para formar hidróxidos que se descomponen a óxidos metálicos debido a las altas temperaturas localizadas producidas en el proceso (Figura 21). Este proceso se ilustra en la siguiente ecuación:



En los capítulos 3.1 y 3.2 de la Presente Memoria Doctoral se expone la síntesis de nanopartículas de hierro, así como la preparación de óxidos de hierro y cobalto sobre biosílice mesoporosa y óxido de grafeno reducido (RGO), mediante molienda mecanoquímica.

1.5. Referencias

1. Anastas, P. T.; Warner, J. C., *Green chemistry: theory and practice*. Oxford university press Oxford: **2000**.
2. Huber, G. W.; Corma, A., Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46* (38), 7184-7201.
3. Chheda, J. N.; Huber, G. W.; Dumesic, J. A., Liquid- phase catalytic processing of biomass- derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46* (38), 7164-7183.
4. Seshan, K., Options for catalysis in the thermochemical conversion of biomass into fuels. *Catalysis for renewables: from feedstock to energy production* **2008**, 119-145.
5. Alonso, D. M.; Bond, J. Q.; Dumesic, J. A., Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chemistry* **2010**, *12* (9), 1493-1513.
6. Filiciotto, L.; Luque, R., Biomass Promises: A Bumpy Road to a Renewable Economy. *Current Green Chemistry* **2018**, *5* (1), 47-59.
7. Baig, R. N.; Varma, R. S., Alternative energy input: mechanochemical, microwave and ultrasound-assisted organic synthesis. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (4), 1559-1584.
8. de Marco, B. A.; Rechelo, B. S.; Tótolí, E. G.; Kogawa, A. C.; Salgado, H. R. N., Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts: A review. *Saudi pharmaceutical journal* **2019**, *27* (1), 1-8.
9. de Gonzalo, G.; Colpa, D. I.; Habib, M. H.; Fraaije, M. W., Bacterial enzymes involved in lignin degradation. *Journal of Biotechnology* **2016**, *236*, 110-119.

10. Vassilev, S. V.; Baxter, D.; Andersen, L. K.; Vassileva, C. G.; Morgan, T. J., An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel* **2012**, *94*, 1-33.
11. Thy, P.; Yu, C.; Jenkins, B. M.; Lesher, C. E., Inorganic composition and environmental impact of biomass feedstock. *Energy & Fuels* **2013**, *27* (7), 3969-3987.
12. Brandt, A.; Gräsvik, J.; Hallett, J. P.; Welton, T., Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. *Green chemistry* **2013**, *15* (3), 550-583.
13. Rojas, O. J., *Cellulose chemistry and properties: fibers, nanocelluloses and advanced materials*. Springer: **2016**.
14. Agbor, V. B.; Cicek, N.; Sparling, R.; Berlin, A.; Levin, D. B., Biomass pretreatment: fundamentals toward application. *Biotechnology advances* **2011**, *29* (6), 675-685.
15. Silveira, R. L.; Stoyanov, S. R.; Gusarov, S.; Skaf, M. S.; Kovalenko, A., Plant biomass recalcitrance: effect of hemicellulose composition on nanoscale forces that control cell wall strength. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (51), 19048-19051.
16. Jameel, H.; Keshwani, D. R.; Carter, S.; Treasure, T. H.; Cheng, J., Thermochemical conversion of biomass to power and fuels. *Biomass to renewable energy processes* **2010**, *10*, 437-487.
17. Luo, Y.; Li, Z.; Li, X.; Liu, X.; Fan, J.; Clark, J. H.; Hu, C., The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review. *Catalysis Today* **2019**, *319*, 14-24.
18. Sudarsanam, P.; Peeters, E.; Makshina, E. V.; Parvulescu, V. I.; Sels, B. F., Advances in porous and nanoscale catalysts for viable biomass conversion. *Chemical Society Reviews* **2019**, *48* (8), 2366-2421.

19. Schutyser, W.; Renders, T.; Van den Bosch, S.; Koelewijn, S.-F.; Beckham, G.; Sels, B. F., Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. *Chemical society reviews* **2018**, *47* (3), 852-908.
20. Liu, Q.; Luo, L.; Zheng, L., Lignins: biosynthesis and biological functions in plants. *International journal of molecular sciences* **2018**, *19* (2), 335.
21. Alonso, D. M.; Wettstein, S. G.; Dumesic, J. A., Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (24), 8075-8098.
22. Sheldon, R. A., Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art. *Green Chemistry* **2014**, *16* (3), 950-963.
23. Ragauskas, A. J.; Beckham, G. T.; Biddy, M. J.; Chandra, R.; Chen, F.; Davis, M. F.; Davison, B. H.; Dixon, R. A.; Gilna, P.; Keller, M., Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery. *science* **2014**, *344* (6185), 1246843.
24. Wong, D. W., Structure and action mechanism of ligninolytic enzymes. *Applied biochemistry and biotechnology* **2009**, *157* (2), 174-209.
25. Fisher, A. B.; Fong, S. S., Lignin biodegradation and industrial implications. **2014**, *1* (2), 92-112.
26. Zakzeski, J.; Bruijninx, P. C.; Jongerius, A. L.; Weckhuysen, B. M., The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chemical reviews* **2010**, *110* (6), 3552-3599.
27. Forsythe, W. G.; Garrett, M. D.; Hardacre, C.; Nieuwenhuyzen, M.; Sheldrake, G. N., An efficient and flexible synthesis of model lignin oligomers. *Green Chemistry* **2013**, *15* (11), 3031-3038.

28. Luque, R., Catalytic chemical processes for biomass conversion: Prospects for future biorefineries. *Pure and Applied Chemistry* **2014**, *86* (5), 843-857.
29. Werpy, T.; Petersen, G.; Aden, A.; Bozell, J.; Holladay, J.; White, J.; Manheim, A.; Eliot, D.; Lasure, L.; Jones, S. *Top value added chemicals from biomass. Volume 1-Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas*; Department of Energy Washington DC,**2004**.
30. Bozell, J. J.; Petersen, G. R., Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited. *Green Chemistry* **2010**, *12* (4), 539-554.
31. Luterbacher, J.; Alonso, D. M.; Dumesic, J., Targeted chemical upgrading of lignocellulosic biomass to platform molecules. *Green Chemistry* **2014**, *16* (12), 4816-4838.
32. Zhang, L.; Liu, Z.; Cui, G.; Chen, L., Biomass-derived materials for electrochemical energy storages. *Progress in Polymer Science* **2015**, *43*, 136-164.
33. Bi, Z.; Kong, Q.-Q.; Cao, Y.; Sun, G. S. G.; Su, F.; Wei, X.-X.; Li, X.-M.; Ahmad, A.; Xie, L.; Chen, C.-M., Biomass-Derived Porous Carbon Materials with Different Dimensions for Supercapacitor Electrodes: a review. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7*, 16028-16045.
34. Isikgor, F. H.; Becer, C. R., Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer Chemistry* **2015**, *6* (25), 4497-4559.
35. Wang, L.; Zhang, Q.; Chen, S.; Xu, F.; Chen, S.; Jia, J.; Tan, H.; Hou, H.; Song, Y., Electrochemical sensing and biosensing platform based on biomass-derived macroporous carbon materials. *Analytical chemistry* **2014**, *86* (3), 1414-1421.

36. Varma, R. S., Biomass-Derived Renewable Carbonaceous Materials for Sustainable Chemical and Environmental Applications. *ACS sustainable chemistry & engineering* **2019**, 7 (7), 6458-6470.
37. Quah, R. V.; Tan, Y. H.; Mubarak, N.; Khalid, M.; Abdullah, E.; Nolasco-Hipolito, C., An overview of biodiesel production using recyclable biomass and non-biomass derived magnetic catalysts. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2019**, 7 (4), 103219-103225.
38. Franco, A.; De, S.; Balu, A. M.; Romero, A. A.; Luque, R., Integrated Mechanochemical/Microwave-Assisted Approach for the Synthesis of Biogenic Silica-Based Catalysts from Rice Husk Waste. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, 6 (9), 11555-11562.
39. Wang, W.; Martin, J. C.; Fan, X.; Han, A.; Luo, Z.; Sun, L., Silica nanoparticles and frameworks from rice husk biomass. *ACS applied materials & interfaces* **2012**, 4 (2), 977-981.
40. Xue, Y.; Mou, Z.; Xiao, H., Nanocellulose as a sustainable biomass material: structure, properties, present status and future prospects in biomedical applications. *Nanoscale* **2017**, 9 (39), 14758-14781.
41. Xiao, P.-W.; Meng, Q.; Zhao, L.; Li, J.-J.; Wei, Z.; Han, B.-H., Biomass-derived flexible porous carbon materials and their applications in supercapacitor and gas adsorption. *Materials & Design* **2017**, 129, 164-172.
42. Tiwari, D., Biomass-derived materials in the remediation of heavy-metal contaminated water: removal of cadmium (II) and copper (II) from aqueous solutions. *Water Environment Research* **2011**, 83 (9), 874-881.
43. Abdullah, S. H. Y. S.; Hanapi, N. H. M.; Azid, A.; Umar, R.; Juahir, H.; Khatoon, H.; Endut, A., A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, 70, 1040-1051.

44. Witzler, M.; Alzagameem, A.; Bergs, M.; Khaldi-Hansen, B. E.; Klein, S. E.; Hielscher, D.; Kamm, B.; Kreyenschmidt, J.; Tobiasch, E.; Schulze, M., Lignin-derived biomaterials for drug release and tissue engineering. *Molecules* **2018**, *23* (8), 1885.
45. Hassan, S. S.; Williams, G. A.; Jaiswal, A. K., Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource technology* **2018**, *262*, 310-318.
46. Munasinghe, P. C.; Khanal, S. K., Biomass-derived syngas fermentation into biofuels: opportunities and challenges. *Bioresource technology* **2010**, *101* (13), 5013-5022.
47. Upton, B. M.; Kasko, A. M., Strategies for the conversion of lignin to high-value polymeric materials: review and perspective. *Chemical reviews* **2015**, *116* (4), 2275-2306.
48. Ouyang, X.; Huang, X.; Hendriks, B. M.; Boot, M. D.; Hensen, E. J., Coupling organosolv fractionation and reductive depolymerization of woody biomass in a two-step catalytic process. *Green chemistry* **2018**, *20* (10), 2308-2319.
49. Pérez, J.; Muñoz-Dorado, J.; De la Rubia, T.; Martínez, J., Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. *International microbiology* **2002**, *5* (2), 53-63.
50. Jin, Z.; Katsumata, K. S.; Lam, T. B. T.; Iiyama, K., Covalent linkages between cellulose and lignin in cell walls of coniferous and nonconiferous woods. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules* **2006**, *83* (2), 103-110.
51. Zhou, Y.; Stuart-Williams, H.; Farquhar, G. D.; Hocart, C. H., The use of natural abundance stable isotopic ratios to indicate the presence of oxygen-containing chemical linkages between cellulose and lignin in plant cell walls. *Phytochemistry* **2010**, *71* (8-9), 982-993.

-
52. Maurya, D. P.; Singla, A.; Negi, S., An overview of key pretreatment processes for biological conversion of lignocellulosic biomass to bioethanol. *3 Biotech* **2015**, *5* (5), 597-609.
 53. Kumar, R.; Wyman, C. E., Does change in accessibility with conversion depend on both the substrate and pretreatment technology? *Bioresource Technology* **2009**, *100* (18), 4193-4202.
 54. Zhao, J.; Chen, H., Correlation of porous structure, mass transfer and enzymatic hydrolysis of steam exploded corn stover. *Chemical Engineering Science* **2013**, *104*, 1036-1044.
 55. Grethlein, H. E., The effect of pore size distribution on the rate of enzymatic hydrolysis of cellulosic substrates. *Bio/technology* **1985**, *3* (2), 155.
 56. Kumar, R.; Wyman, C. E., Effects of cellulase and xylanase enzymes on the deconstruction of solids from pretreatment of poplar by leading technologies. *Biotechnology progress* **2009**, *25* (2), 302-314.
 57. Jeoh, T.; Johnson, D.; Adney, W.; Himmel, M. *Cellulase accessibility of dilute-acid pretreated corn stover*; National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States): **2005**.
 58. Chandra, R. P.; Bura, R.; Mabee, W.; Berlin, d. A.; Pan, X.; Saddler, J., Substrate pretreatment: the key to effective enzymatic hydrolysis of lignocellulosics? In *Biofuels*, Springer: **2007**, 67-93.
 59. Ishizawa, C. I.; Davis, M. F.; Schell, D. F.; Johnson, D. K., Porosity and its effect on the digestibility of dilute sulfuric acid pretreated corn stover. *Journal of agricultural and food chemistry* **2007**, *55* (7), 2575-2581.
 60. Kumar, P.; Barrett, D. M.; Delwiche, M. J.; Stroeve, P., Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Industrial & engineering chemistry research* **2009**, *48* (8), 3713-3729.

61. De, S.; Dutta, S.; Saha, B., Critical design of heterogeneous catalysts for biomass valorization: current thrust and emerging prospects. *Catalysis Science & Technology* **2016**, *6* (20), 7364-7385.
62. Kumar, A. K.; Sharma, S., Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: a review. *Bioresources and bioprocessing* **2017**, *4* (1), 7.
63. Taherzadeh, M. J.; Karimi, K., Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review. *International journal of molecular sciences* **2008**, *9* (9), 1621-1651.
64. Barakat, A.; Mayer-Laigle, C.; Solhy, A.; Arancon, R. A.; De Vries, H.; Luque, R., Mechanical pretreatments of lignocellulosic biomass: towards facile and environmentally sound technologies for biofuels production. *Rsc Advances* **2014**, *4* (89), 48109-48127.
65. Yuan, X.; Liu, S.; Feng, G.; Liu, Y.; Li, Y.; Lu, H.; Liang, B., Effects of ball milling on structural changes and hydrolysis of lignocellulosic biomass in liquid hot-water compressed carbon dioxide. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2016**, *33* (7), 2134-2141.
66. Zakaria, M. R.; Fujimoto, S.; Hirata, S.; Hassan, M. A., Ball milling pretreatment of oil palm biomass for enhancing enzymatic hydrolysis. *Applied biochemistry and biotechnology* **2014**, *173* (7), 1778-1789.
67. Gu, Y. M.; Kim, H.; Sang, B.-I.; Lee, J. H., Effects of water content on ball milling pretreatment and the enzymatic digestibility of corn stover. *Water-Energy Nexus* **2018**, *1* (1), 61-65.
68. Liu, H.; Chen, X.; Ji, G.; Yu, H.; Gao, C.; Han, L.; Xiao, W., Mechanochemical deconstruction of lignocellulosic cell wall polymers with ball-milling. *Bioresource technology* **2019**, *286*, 121364-121372.

69. Ferreira, R. R.; Souza, A. G.; Nunes, L. L.; Shahi, N.; Rangari, V. K.; Rosa, D. d. S., Use of ball mill to prepare nanocellulose from eucalyptus biomass: challenges and process optimization by combined method. *Materials Today Communications* **2019**, 100755-100768.
70. Franco, A.; De, S.; Balu, A. M.; Romero, A. A.; Luque, R., Integrated Mechanochemical/Microwave-assisted Approach for the Synthesis of Biogenic Silica-based Catalysts from Rice Husk Waste. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, 6(9), 11555-11562.
71. Gong, C.; Huang, J.; Feng, C.; Wang, G.; Tabil, L.; Wang, D., Effects and mechanism of ball milling on torrefaction of pine sawdust. *Bioresource technology* **2016**, 214, 242-247.
72. Franco, A.; Balu, A. M.; Romero, A. A.; Luque, R., Nanostructured Porous Materials: Synthesis and Catalytic Applications. In *Nanotechnology in Catalysis: Applications in the Chemical Industry, Energy Development, and Environment Protection*; Van de Voorde, M.; Sels, B., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. **2017**, 119-144.
73. Merino-Pérez, O.; Martínez-Palou, R.; Labidi, J.; Luque, R., Microwave-assisted pretreatment of lignocellulosic biomass to produce biofuels and value-added products. In *Production of Biofuels and Chemicals with Microwave*, Frang, Z.; Simth, Jr., R.L., Qi, X., Eds.; Springer: **2015**, 197-224.
74. Li, H.; Qu, Y.; Yang, Y.; Chang, S.; Xu, J., Microwave irradiation—A green and efficient way to pretreat biomass. *Bioresource technology* **2016**, 199, 34-41.
75. Sapci, Z., The effect of microwave pretreatment on biogas production from agricultural straws. *Bioresource technology* **2013**, 128, 487-494.
76. Kan, T.; Strezov, V.; Evans, T. J., Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 57, 1126-1140.

77. Liu, W.-J.; Jiang, H.; Yu, H.-Q., Development of biochar-based functional materials: toward a sustainable platform carbon material. *Chemical Reviews* **2015**, *115* (22), 12251-12285.
78. Tripathi, M.; Sahu, J. N.; Ganesan, P., Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *55*, 467-481.
79. Manyà, J. J.; Azuara, M.; Manso, J. A., Biochar production through slow pyrolysis of different biomass materials: Seeking the best operating conditions. *Biomass and bioenergy* **2018**, *117*, 115-123.
80. Rahman, M. M.; Liu, R.; Cai, J., Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil—a review. *Fuel processing technology* **2018**, *180*, 32-46.
81. Park, J. Y.; Kim, J.-K.; Oh, C.-H.; Park, J.-W.; Kwon, E. E., Production of bio-oil from fast pyrolysis of biomass using a pilot-scale circulating fluidized bed reactor and its characterization. *Journal of environmental management* **2019**, *234*, 138-144.
82. Guedes, R. E.; Luna, A. S.; Torres, A. R., Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: a review. *Journal of analytical and applied pyrolysis* **2018**, *129*, 134-149.
83. dos Santos, R. G.; Alencar, A. C., Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer Tropsch synthesis: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**.
84. Ren, J.; Cao, J.-P.; Zhao, X.-Y.; Yang, F.-L.; Wei, X.-Y., Recent advances in syngas production from biomass catalytic gasification: A critical review on reactors, catalysts, catalytic mechanisms and mathematical models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2019**, *116*, 109426-109450.

-
85. Laird, D. A.; Brown, R. C.; Amonette, J. E.; Lehmann, J., Review of the pyrolysis platform for coproducing bio- oil and biochar. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2009**, *3* (5), 547-562.
86. <https://www.cleantechloops.com/carbon-sequestration-and-biochar/2019> (accessed November, 2019).
87. Shen, D.; Gu, S.; Bridgwater, A., The thermal performance of the polysaccharides extracted from hardwood: cellulose and hemicellulose. *Carbohydrate Polymers* **2010**, *82* (1), 39-45.
88. Shen, D.; Gu, S., The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. *Bioresource Technology* **2009**, *100* (24), 6496-6504.
89. Li, S.; Lyons-Hart, J.; Banyasz, J.; Shafer, K., Real-time evolved gas analysis by FTIR method: an experimental study of cellulose pyrolysis. *Fuel* **2001**, *80* (12), 1809-1817.
90. Shen, D.; Gu, S.; Bridgwater, A. V., Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG-FTIR and Py-GC-FTIR. *Journal of analytical and applied pyrolysis* **2010**, *87* (2), 199-206.
91. Patwardhan, P. R.; Brown, R. C.; Shanks, B. H., Product distribution from the fast pyrolysis of hemicellulose. *ChemSusChem* **2011**, *4* (5), 636-643.
92. Kosa, M.; Ben, H.; Theliander, H.; Ragauskas, A. J., Pyrolysis oils from CO₂ precipitated Kraft lignin. *Green Chemistry* **2011**, *13* (11), 3196-3202.
93. Chu, S.; Subrahmanyam, A. V.; Huber, G. W., The pyrolysis chemistry of a β -O-4 type oligomeric lignin model compound. *Green chemistry* **2013**, *15* (1), 125-136.

94. Cho, J.; Chu, S.; Dauenhauer, P. J.; Huber, G. W., Kinetics and reaction chemistry for slow pyrolysis of enzymatic hydrolysis lignin and organosolv extracted lignin derived from maplewood. *Green Chemistry* **2012**, *14* (2), 428-439.
95. Bourke, J.; Manley-Harris, M.; Fushimi, C.; Dowaki, K.; Nunoura, T.; Antal, M. J., Do all carbonized charcoals have the same chemical structure? 2. A model of the chemical structure of carbonized charcoal. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, *46* (18), 5954-5967.
96. Yaman, S., Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy conversion and management* **2004**, *45* (5), 651-671.
97. Babu, B., Biomass pyrolysis: a state- of- the- art review. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining: Innovation for a sustainable economy* **2008**, *2* (5), 393-414.
98. Chen, L.; Ji, T.; Brisbin, L.; Zhu, J., Hierarchical porous and high surface area tubular carbon as dye adsorbent and capacitor electrode. *ACS applied materials & interfaces* **2015**, *7* (22), 12230-12237.
99. Araújo, D.; Vilarinho, M.; Machado, A., Effect of combined dilute-alkaline and green pretreatments on corncob fractionation: Pretreated biomass characterization and regenerated cellulose film production. *Industrial Crops and Products* **2019**, *141*, 111785-111797.
100. Travaini, R.; Martin-Juarez, J.; Lorenzo-Hernando, A.; Bolado-Rodriguez, S., Ozonolysis: An advantageous pretreatment for lignocellulosic biomass revisited. *Bioresource Technology* **2016**, *199*, 2-12.
101. Zhang, Z.; Harrison, M. D.; Rackemann, D. W.; Doherty, W. O.; O'Hara, I. M., Organosolv pretreatment of plant biomass for enhanced enzymatic saccharification. *Green chemistry* **2016**, *18* (2), 360-381.

-
102. George, A.; Brandt, A.; Tran, K.; Zahari, S. M. N. S.; Klein-Marcuschamer, D.; Sun, N.; Sathitsuksanoh, N.; Shi, J.; Stavila, V.; Parthasarathi, R., Design of low-cost ionic liquids for lignocellulosic biomass pretreatment. *Green Chemistry* **2015**, *17* (3), 1728-1734.
103. Chen, Y.; Mu, T., Application of deep eutectic solvents in biomass pretreatment and conversion. *Green Energy & Environment* **2019**, *4* (2), 95-115.
104. Sun, S.; Sun, S.; Cao, X.; Sun, R., The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials. *Bioresource technology* **2016**, *199*, 49-58.
105. Cai, J.; Zhang, L., Rapid dissolution of cellulose in LiOH/urea and NaOH/urea aqueous solutions. *Macromolecular bioscience* **2005**, *5* (6), 539-548.
106. Zhao, Y.; Wang, Y.; Zhu, J.; Ragauskas, A.; Deng, Y., Enhanced enzymatic hydrolysis of spruce by alkaline pretreatment at low temperature. *Biotechnology and bioengineering* **2008**, *99* (6), 1320-1328.
107. Alvira, P.; Tomás-Pejó, E.; Ballesteros, M.; Negro, M., Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. *Bioresource technology* **2010**, *101* (13), 4851-4861.
108. Wang, S.; Dai, G.; Yang, H.; Luo, Z., Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science* **2017**, *62*, 33-86.
109. Zhao, X.; Cheng, K.; Liu, D., Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Applied microbiology and biotechnology* **2009**, *82* (5), 815-827.
110. <https://www.eea.europa.eu/policy-documents/com-2011-112-a-roadmap> (accessed December, **2019**).

111. [https://www.oecd.org > env > EC-Circular-economy](https://www.oecd.org/env/EC-Circular-economy) (accessed November, **2019**).
112. <http://ec.europa.eu/environment/waste/compost/index.htm> (accessed November, **2019**).
113. Tun, M.; Juchelková, D.; Raclavská, H.; Sassmanová, V., Utilization of biodegradable wastes as a clean energy source in the developing countries: A case study in Myanmar. *Energies* **2018**, *11* (11), 3183-3202.
114. Xu, C.; Nasrollahzadeh, M.; Selva, M.; Issaabadi, Z.; Luque, R., Waste-to-wealth: biowaste valorization into valuable bio (nano) materials. *Chemical Society Reviews* **2019**, *48* (18), 4791-4822.
115. Klitkou, A.; Fevolden, A. M.; Capasso, M., *From Waste to Value: Valorisation Pathways for Organic Waste Streams in Circular Bioeconomies*. Routledge:Abingdon, New York, **2019**.
116. Bennett, J. A.; Wilson, K.; Lee, A. F., Catalytic applications of waste derived materials. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4* (10), 3617-3637.
117. Rodríguez-Padrón, D.; Puente-Santiago, A. R.; Caballero, A.; Balu, A. M.; Romero, A. A.; Luque, R., Highly efficient direct oxygen electro-reduction by partially unfolded laccases immobilized on waste-derived magnetically separable nanoparticles. *Nanoscale* **2018**, *10* (8), 3961-3968.
118. Ouyang, W.; Reina, J. M.; Kuna, E.; Yopez, A.; Balu, A. M.; Romero, A. A.; Colmenares, J. C.; Luque, R., Wheat bran valorisation: Towards photocatalytic nanomaterials for benzyl alcohol photo-oxidation. *Journal of environmental management* **2017**, *203*, 768-773.
119. Luque, R., Catalytic biomass processing: prospects in future biorefineries. *Current Green Chemistry* **2015**, *2* (1), 90-95.

-
120. Kerton, F. M.; Liu, Y.; Omari, K. W.; Hawboldt, K., Green chemistry and the ocean-based biorefinery. *Green Chemistry* **2013**, *15* (4), 860-871.
121. Imbert, E., Food waste valorization options: opportunities from the bioeconomy. *Open Agriculture* **2017**, *2* (1), 195-204.
122. Ahmaruzzaman, M., A review on the utilization of fly ash. *Progress in energy and combustion science* **2010**, *36* (3), 327-363.
123. Nasir, I. M.; Ghazi, T. I. M.; Omar, R., Anaerobic digestion technology in livestock manure treatment for biogas production: a review. *Engineering in Life Sciences* **2012**, *12* (3), 258-269.
124. Muhammad, N.; Gonfa, G.; Rahim, A.; Ahmad, P.; Iqbal, F.; Sharif, F.; Khan, A. S.; Khan, F. U.; Khan, Z. U. H.; Rehman, F., Investigation of ionic liquids as a pretreatment solvent for extraction of collagen biopolymer from waste fish scales using COSMO-RS and experiment. *Journal of molecular liquids* **2017**, *232*, 258-264.
125. Devi, R.; Dhamodharan, R., Pretreatment in hot glycerol for facile and green separation of chitin from prawn shell waste. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**, *6* (1), 846-853.
126. Pacheco, N.; Garnica-Gonzalez, M.; Gimeno, M.; Bárzana, E.; Trombotto, S.; David, L.; Shirai, K., Structural characterization of chitin and chitosan obtained by biological and chemical methods. *Biomacromolecules* **2011**, *12* (9), 3285-3290.
127. Akram, M.; Ahmed, R.; Shakir, I.; Ibrahim, W. A. W.; Hussain, R., Extracting hydroxyapatite and its precursors from natural resources. *Journal of Materials Science* **2014**, *49* (4), 1461-1475.

128. Bayer, I. S.; Guzman-Puyol, S.; Heredia-Guerrero, J. A.; Ceseracciu, L.; Pignatelli, F.; Ruffilli, R.; Cingolani, R.; Athanassiou, A., Direct transformation of edible vegetable waste into bioplastics. *Macromolecules* **2014**, *47* (15), 5135-5143.
129. Franco, A.; Fernandes de Souza, J. o.; Pinheiro do Nascimento, P. F.; Mendes Pedroza, M.; de Carvalho, L. S.; Rodriguez-Castellón, E.; Luque, R., Sewage Sludge-Derived Materials as Efficient Catalysts for the Selective Production of Vanillin from Ioeugenol. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2019**, *7* (8), 7519-7526.
130. Hu, Y.; Gao, Z., Sewage sludge in microwave oven: A sustainable synthetic approach toward carbon dots for fluorescent sensing of para-Nitrophenol. *Journal of Hazardous Materials* **2020**, *382*, 121048-121057.
131. Mohan, S. V.; Nikhil, G.; Chiranjeevi, P.; Reddy, C. N.; Rohit, M.; Kumar, A. N.; Sarkar, O., Waste biorefinery models towards sustainable circular bioeconomy: critical review and future perspectives. *Bioresource technology* **2016**, *215*, 2-12.
132. Matsakas, L.; Gao, Q.; Jansson, S.; Rova, U.; Christakopoulos, P., Green conversion of municipal solid wastes into fuels and chemicals. *Electronic Journal of Biotechnology* **2017**, *26*, 69-83.
133. Di, X.; Shen, L.; Jiang, J.; He, M.; Cheng, Y.; Zhou, L.; Liang, X.; Xiang, W., Efficient white LEDs with bright green-emitting CsPbBr₃ perovskite nanocrystal in mesoporous silica nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, *729*, 526-532.
134. Kim, D.; Kim, J.; Lee, K.-W.; Lee, T. S., Removal of sodium dodecylbenzenesulfonate using surface-functionalized mesoporous silica nanoparticles. *Microporous and Mesoporous Materials* **2019**, *275*, 270-277.

135. Maučec, D.; Šuligoj, A.; Ristić, A.; Dražić, G.; Pintar, A.; Tušar, N. N., Titania versus zinc oxide nanoparticles on mesoporous silica supports as photocatalysts for removal of dyes from wastewater at neutral pH. *Catalysis Today* **2018**, *310*, 32-41.
136. Xu, J.; Qu, Z.; Wang, Y.; Huang, B., HCHO oxidation over highly dispersed Au nanoparticles supported on mesoporous silica with superior activity and stability. *Catalysis Today* **2018**, *327*, 210-219.
137. Lee, J.; Kim, J.; Lee, B. J.; Lee, J.; Lee, H. W.; Hong, M.-H.; Park, H.-H.; Shim, D. I.; Cho, H. H.; Kwon, K.-H., Characterization of mesoporous silica thin films for application to thermal isolation layer. *Thin Solid Films* **2018**, *660*, 715-719.
138. Wang, Y.; Zhao, Q.; Han, N.; Bai, L.; Li, J.; Liu, J.; Che, E.; Hu, L.; Zhang, Q.; Jiang, T., Mesoporous silica nanoparticles in drug delivery and biomedical applications. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* **2015**, *11* (2), 313-327.
139. Jafari, S.; Derakhshankhah, H.; Alaei, L.; Fattahi, A.; Varnamkhasti, B. S.; Saboury, A. A., Mesoporous silica nanoparticles for therapeutic/diagnostic applications. *Biomedicine & Pharmacotherapy* **2019**, *109*, 1100-1111.
140. Zhang, Y.; Zhang, Z.; Yan, W.; Zhang, B.; Feng, Y.; Asiri, A. M.; Nazeeruddin, M. K.; Gao, P., Hexagonal mesoporous silica islands to enhance photovoltaic performance of planar junction perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5* (4), 1415-1420.
141. Tanimu, G.; Palani, A.; Asaoka, S.; Al-Khattaf, S., Pore structure effect of support in Ni-Bi-O/mesoporous silica catalyst on oxidative dehydrogenation of n-butane to butadiene. *Catalysis Today* **2019**, *324*, 97-105.
142. Debecker, D. P.; Hulea, V.; Mutin, P. H., Mesoporous mixed oxide catalysts via non-hydrolytic sol-gel: a review. *Applied Catalysis A: General* **2013**, *451*, 192-206.

143. Gholamzadeh, P.; Ziarani, G. M.; Lashgari, N.; Badiei, A.; Asadiatouei, P., Silica functionalized propyl sulfonic acid (SiO₂-Pr-SO₃H): An efficient catalyst in organic reactions. *Journal of molecular catalysis A: chemical* **2014**, *391*, 208-222.
144. Chamack, M.; Mahjoub, A. R.; Akbari, A., Zirconium-modified mesoporous silica as an efficient catalyst for the production of fuel additives from glycerol. *Catalysis Communications* **2018**, *110*, 1-4.
145. Ehrlich, H.; Demadis, K. D.; Pokrovsky, O. S.; Koutsoukos, P. G., Modern views on desilicification: biosilica and abiotic silica dissolution in natural and artificial environments. *Chemical Reviews* **2010**, *110* (8), 4656-4689.
146. Wang, Y.; Cai, J.; Jiang, Y.; Jiang, X.; Zhang, D., Preparation of biosilica structures from frustules of diatoms and their applications: current state and perspectives. *Applied microbiology and biotechnology* **2013**, *97* (2), 453-460.
147. Hildebrand, M.; Lerch, S. J. In *Diatom silica biomineralization: Parallel development of approaches and understanding*, Seminars in cell & developmental biology **2015**; 46, 27-35.
148. Nassif, N.; Livage, J., From diatoms to silica-based biohybrids. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (2), 849-859.
149. Scheffel, A.; Poulsen, N.; Shian, S.; Kröger, N., Nanopatterned protein microrings from a diatom that direct silica morphogenesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2011**, *108* (8), 3175-3180.
150. Aw, M. S.; Simovic, S.; Yu, Y.; Addai-Mensah, J.; Losic, D., Porous silica microshells from diatoms as biocarrier for drug delivery applications. *Powder technology* **2012**, *223*, 52-58.
151. Xu, C.; De, S.; Balu, A. M.; Ojeda, M.; Luque, R., Mechanochemical synthesis of advanced nanomaterials for catalytic applications. *Chemical Communications* **2015**, *51* (31), 6698-6713.

152. Sharma, R.; Sharma, S.; Dutta, S.; Zboril, R.; Gawande, M. B., Silica-nanosphere-based organic–inorganic hybrid nanomaterials: synthesis, functionalization and applications in catalysis. *Green Chemistry* **2015**, *17* (6), 3207-3230.
153. Vivero-Escoto, J. L.; Trewyn, B. G.; Lin, V. S.-Y., Mesoporous silica nanoparticles: Synthesis and applications. In *Annual Review of Nano Research*, World Scientific: **2010**, 191-231.
154. Arunmetha, S.; Karthik, A.; Srither, S. R.; Vinoth, M.; Suriyaprabha, R.; Manivasakan, P.; Rajendran, V., Size-dependent physicochemical properties of mesoporous nanosilica produced from natural quartz sand using three different methods. *RSC Advances* **2015**, *5* (59), 47390-47397.
155. Shen, Y., Rice husk silica derived nanomaterials for sustainable applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *80*, 453-466.
156. Bageru, A. B.; Srivastava, V. C., Biosilica preparation from abundantly available African biomass Teff (*Eragrostis tef*) straw ash by sol-gel method and its characterization. *Biomass Conversion and Biorefinery* **2018**, *8* (4), 971-978.
157. Ahmad Alyosef, H.; Schneider, D.; Wassersleben, S.; Roggendorf, H.; Weiß, M.; Eilert, A.; Denecke, R.; Hartmann, I.; Enke, D., Meso/macroporous silica from miscanthus, cereal remnant pellets, and wheat straw. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2015**, *3* (9), 2012-2021.
158. <http://www.fao.org/economic/est/publications/rice-publications/rice-market-monitor-rmm/en/>, (accessed October, **2019**).
159. <http://www.knowledgebank.irri.org/step-by-step-production/postharvest/rice-by-products/rice-husk>. (accessed December, **2019**).
160. Chiew, Y. L.; Cheong, K. Y., A review on the synthesis of SiC from plant-based biomasses. *Materials Science and Engineering: B* **2011**, *176* (13), 951-964.

161. Ma, Y.; Zhao, X.; Zhang, H.; Wang, Z., Comprehensive utilization of the hydrolyzed productions from rice hull. *Industrial crops and products* **2011**, *33* (2), 403-408.
162. Adam, F.; Appaturi, J. N.; Thankappan, R.; Nawi, M. A. M., Silica–tin nanotubes prepared from rice husk ash by sol–gel method: Characterization and its photocatalytic activity. *Applied Surface Science* **2010**, *257* (3), 811-816.
163. Chang, F.-W.; Yang, H.-C.; Roselin, L. S.; Kuo, W.-Y., Ethanol dehydrogenation over copper catalysts on rice husk ash prepared by ion exchange. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *304*, 30-39.
164. Zeng, W.; Bai, H., Adsorption/desorption behaviors of acetone over micro-/mesoporous SBA-16 silicas prepared from rice husk agricultural waste. *Aerosol Air Qual. Res* **2016**, *16*, 2267-2277.
165. Wong, D. P.; Suriyaprabha, R.; Yuvakumar, R.; Rajendran, V.; Chen, Y.-T.; Hwang, B.-J.; Chen, L.-C.; Chen, K.-H., Binder-free rice husk-based silicon–graphene composite as energy efficient Li-ion battery anodes. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2* (33), 13437-13441.
166. Marchal, J. C.; Krug III, D. J.; McDonnell, P.; Sun, K.; Laine, R. M., A low cost, low energy route to solar grade silicon from rice hull ash (RHA), a sustainable source. *Green Chemistry* **2015**, *17* (7), 3931-3940.
167. Thuadaj, N.; Nuntiya, A., Synthesis and characterization of nanosilica from rice husk ash prepared by precipitation method. *J. Nat. Sci. Special Issue on Nanotechnology* **2008**, *7* (1), 59-65.
168. Umeda, J.; Kondoh, K., High-purification of amorphous silica originated from rice husks by combination of polysaccharide hydrolysis and metallic impurities removal. *Industrial crops and products* **2010**, *32* (3), 539-544.
169. R Luque, A. M. B., A. Franco, A.A. Romero Method for obtaining biosilica from rice husk, WO/2018/178459. **2018**.

170. Mu, W.; Ben, H.; Du, X.; Zhang, X.; Hu, F.; Liu, W.; Ragauskas, A. J.; Deng, Y., Noble metal catalyzed aqueous phase hydrogenation and hydrodeoxygenation of lignin-derived pyrolysis oil and related model compounds. *Bioresource technology* **2014**, *173*, 6-10.
171. Kumar, J.; Mallampati, R.; Adin, A.; Valiyaveetil, S., Functionalized carbon spheres for extraction of nanoparticles and catalyst support in water. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2014**, *2* (12), 2675-2682.
172. Yang, Y.; Chiang, K.; Burke, N., Porous carbon-supported catalysts for energy and environmental applications: A short review. *Catalysis Today* **2011**, *178* (1), 197-205.
173. Jain, A.; Balasubramanian, R.; Srinivasan, M., Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *283*, 789-805.
174. Ji, T.; Chen, L.; Mu, L.; Yuan, R.; Knoblauch, M.; Bao, F. S.; Shi, Y.; Wang, H.; Zhu, J., Green processing of plant biomass into mesoporous carbon as catalyst support. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *295*, 301-308.
175. Bello, A.; Manyala, N.; Barzegar, F.; Khaleed, A. A.; Momodu, D. Y.; Dangbegnon, J. K., Renewable pine cone biomass derived carbon materials for supercapacitor application. *Rsc Advances* **2016**, *6* (3), 1800-1809.
176. Gao, Z.; Zhang, Y.; Song, N.; Li, X., Biomass-derived renewable carbon materials for electrochemical energy storage. *Materials Research Letters* **2017**, *5* (2), 69-88.
177. De, S.; Balu, A. M.; van der Waal, J. C.; Luque, R., Biomass- derived porous carbon materials: synthesis and catalytic applications. *ChemCatChem* **2015**, *7* (11), 1608-1629.

178. Wei, J.; Liang, Y.; Hu, Y.; Kong, B.; Simon, G. P.; Zhang, J.; Jiang, S. P.; Wang, H., A versatile iron–tannin- framework ink coating strategy to fabricate biomass- derived iron carbide/Fe- N- carbon catalysts for efficient oxygen reduction. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (4), 1355-1359.
179. Bridgwater, A. V., Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and bioenergy* **2012**, *38*, 68-94.
180. Lee, J.; Kim, K.-H.; Kwon, E. E., Biochar as a catalyst. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *77*, 70-79.
181. Hameed, S.; Sharma, A.; Pareek, V.; Wu, H.; Yu, Y., A review on biomass pyrolysis models: Kinetic, network and mechanistic models. *Biomass and bioenergy* **2019**, *123*, 104-122.
182. Regalbuto, J. R., Cellulosic biofuels—got gasoline? *Science* **2009**, *325* (5942), 822-824.
183. Chundawat, S. P.; Beckham, G. T.; Himmel, M. E.; Dale, B. E., Deconstruction of lignocellulosic biomass to fuels and chemicals. *Annual review of chemical and biomolecular engineering* **2011**, *2*, 121-145.
184. Carroll, A.; Somerville, C., Cellulosic biofuels. *Annual review of plant biology* **2009**, *60*, 165-182.
185. Chen, W.; Li, K.; Xia, M.; Yang, H.; Chen, Y.; Chen, X.; Che, Q.; Chen, H., Catalytic deoxygenation co-pyrolysis of bamboo wastes and microalgae with biochar catalyst. *Energy* **2018**, *157*, 472-482.
186. Chen, Y.; Zhang, X.; Chen, W.; Yang, H.; Chen, H., The structure evolution of biochar from biomass pyrolysis and its correlation with gas pollutant adsorption performance. *Bioresource technology* **2017**, *246*, 101-109.
187. Peccia, J.; Westerhoff, P., We should expect more out of our sewage sludge. *Environmental Science & Technology* **2015**, *49* (14), 8271-8276.

188. Alvarez, J.; Amutio, M.; Lopez, G.; Barbarias, I.; Bilbao, J.; Olazar, M., Sewage sludge valorization by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *273*, 173-183.
189. Thipkhunthod, P.; Meeyoo, V.; Rangsunvigit, P.; Rirksomboon, T., Describing sewage sludge pyrolysis kinetics by a combination of biomass fractions decomposition. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2007**, *79* (1-2), 78-85.
190. Rulkens, W., Sewage sludge as a biomass resource for the production of energy: overview and assessment of the various options. *Energy & Fuels* **2007**, *22* (1), 9-15.
191. Zevenhoven-Onderwater, M.; Backman, R.; Skrifvars, B.-J.; Hupa, M., The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. Part I: predicting the chemistry of melting ashes and ash-bed material interaction. *Fuel* **2001**, *80* (10), 1489-1502.
192. Barry, D.; Barbiero, C.; Briens, C.; Berruti, F., Pyrolysis as an economical and ecological treatment option for municipal sewage sludge. *Biomass and Bioenergy* **2019**, *122*, 472-480.
193. Jaramillo-Arango, A.; Fonts, I.; Chejne, F.; Arauzo, J., Product compositions from sewage sludge pyrolysis in a fluidized bed and correlations with temperature. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2016**, *121*, 287-296.
194. Bondarczuk, K.; Markowicz, A.; Piotrowska-Seget, Z., The urgent need for risk assessment on the antibiotic resistance spread via sewage sludge land application. *Environment international* **2016**, *87*, 49-55.
195. Włodarczyk-Makula, M., Persistence of two-, three- and four-ring of PAHs in sewage sludge deposited in different light conditions. *Desalination and Water Treatment* **2016**, *57* (3), 1184-1199.

196. Racz, L.; Goel, R. K., Fate and removal of estrogens in municipal wastewater. *Journal of Environmental Monitoring* **2010**, *12* (1), 58-70.
197. Verlicchi, P.; Zambello, E., Pharmaceuticals and personal care products in untreated and treated sewage sludge: occurrence and environmental risk in the case of application on soil—a critical review. *Science of the Total Environment* **2015**, *538*, 750-767.
198. Laird, D.; Fleming, P.; Wang, B.; Horton, R.; Karlen, D., Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil. *Geoderma* **2010**, *158* (3-4), 436-442.
199. Zaker, A.; Chen, Z.; Wang, X.; Zhang, Q., Microwave-assisted pyrolysis of sewage sludge: A review. *Fuel processing technology* **2019**, *187*, 84-104.
200. Mian, M. M.; Liu, G., Sewage sludge-derived TiO₂/Fe/Fe₃C-biochar composite as an efficient heterogeneous catalyst for degradation of methylene blue. *Chemosphere* **2019**, *215*, 101-114.
201. Liu, J.-J.; Diao, Z.-H.; Liu, C.-M.; Jiang, D.; Kong, L.-J.; Xu, X.-R., Synergistic reduction of copper (II) and oxidation of norfloxacin over a novel sewage sludge-derived char-based catalyst: Performance, fate and mechanism. *Journal of cleaner production* **2018**, *182*, 794-804.
202. Li, Y.; Yang, Z.; Zhang, H.; Tong, X.; Feng, J., Fabrication of sewage sludge-derived magnetic nanocomposites as heterogeneous catalyst for persulfate activation of Orange G degradation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2017**, *529*, 856-863.
203. Daorattanachai, P.; Laosiripojana, W.; Laobuthee, A.; Laosiripojana, N., Type of contribution: Research article catalytic activity of sewage sludge char supported Re-Ni bimetallic catalyst toward cracking/reforming of biomass tar. *Renewable energy* **2018**, *121*, 644-651.

204. Gu, L.; Zhu, N.; Guo, H.; Huang, S.; Lou, Z.; Yuan, H., Adsorption and Fenton-like degradation of naphthalene dye intermediate on sewage sludge derived porous carbon. *Journal of hazardous materials* **2013**, *246*, 145-153.
205. Bandosz, T. J.; Block, K., Effect of pyrolysis temperature and time on catalytic performance of sewage sludge/industrial sludge-based composite adsorbents. *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, *67* (1-2), 77-85.
206. Yuan, S.-J.; Dai, X.-H., Heteroatom-doped porous carbon derived from “all-in-one” precursor sewage sludge for electrochemical energy storage. *RSC Advances* **2015**, *5* (57), 45827-45835.
207. Clark, J. H.; Macquarrie, D. J., *Handbook of green chemistry and technology*. John Wiley & Sons: **2008**.
208. Poliakoff, M.; Fitzpatrick, J. M.; Farren, T. R.; Anastas, P. T., Green chemistry: science and politics of change. *Science* **2002**, *297* (5582), 807-810.
209. Polshettiwar, V.; Luque, R.; Fihri, A.; Zhu, H.; Bouhrara, M.; Basset, J.-M., Magnetically recoverable nanocatalysts. *Chemical reviews* **2011**, *111* (5), 3036-3075.
210. Luque, R.; Colmenares, J. C., An introduction to green chemistry methods. *Future Medicine*: **2013**.
211. Talebi, A. F.; Mohtashami, S. K.; Tabatabaei, M.; Tohidfar, M.; Bagheri, A.; Zeinalabedini, M.; Mirzaei, H. H.; Mirzajanzadeh, M.; Shafaroudi, S. M.; Bakhtiari, S., Fatty acids profiling: a selective criterion for screening microalgae strains for biodiesel production. *Algal Research* **2013**, *2* (3), 258-267.
212. Gupta, P.; Paul, S., Solid acids: Green alternatives for acid catalysis. *Catalysis Today* **2014**, *236*, 153-170.

213. Clark, J. H.; Luque, R.; Matharu, A. S., Green chemistry, biofuels, and biorefinery. *Annual review of chemical and biomolecular engineering* **2012**, *3*, 183-207.
214. Horikoshi, S.; Serpone, N., *Microwaves in catalysis: methodology and applications*. John Wiley & Sons: **2015**.
215. Colmenares, J. C.; Ouyang, W.; Ojeda, M.; Kuna, E.; Chernyayeva, O.; Lisovytskiy, D.; De, S.; Luque, R.; Balu, A. M., Mild ultrasound-assisted synthesis of TiO₂ supported on magnetic nanocomposites for selective photo-oxidation of benzyl alcohol. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *183*, 107-112.
216. Polshettiwar, V.; Varma, R. S., Fundamentals of aqueous microwave chemistry. *Aqueous Microwave Assisted Chemistry Royal Society of Chemistry RSC Cambridge, UK* **2010**, 1-9.
217. Gu, Y.; Jérôme, F., Bio-based solvents: an emerging generation of fluids for the design of eco-efficient processes in catalysis and organic chemistry. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42* (24), 9550-9570.
218. Welton, T., Ionic liquids in green chemistry. *Green Chemistry* **2011**, *13* (2), 225-225.
219. De, S.; Luque, R., Nanomaterials for the Production of Biofuels. In *Nanomaterials for sustainable energy*, Li, Q., Eds.; Springer: **2016**; pp 559-582.
220. Marchesan, S.; Prato, M., Nanomaterials for (Nano) medicine. *ACS Medicinal Chemistry Letters* **2012**, *4* (2), 147-149.
221. Lu, H.; Wang, J.; Stoller, M.; Wang, T.; Bao, Y.; Hao, H., An overview of nanomaterials for water and wastewater treatment. *Advances in Materials Science and Engineering* **2016**.

222. Schwartz, T. J.; O'Neill, B. J.; Shanks, B. H.; Dumesic, J. A., Bridging the chemical and biological catalysis gap: challenges and outlooks for producing sustainable chemicals. *ACS Catalysis* **2014**, *4* (6), 2060-2069.
223. Nørskov, J. K.; Studt, F.; Abild-Pedersen, F.; Bligaard, T., *Fundamental concepts in heterogeneous catalysis*. John Wiley & Sons: **2014**.
224. Loures, C. C.; Amaral, M. S.; Da Rós, P. C.; Zorn, S. M.; de Castro, H. F.; Silva, M. B., Simultaneous esterification and transesterification of microbial oil from *Chlorella minutissima* by acid catalysis route: A comparison between homogeneous and heterogeneous catalysts. *Fuel* **2018**, *211*, 261-268.
225. Gomes, E. S.; Lutzweiler, G.; Losch, P.; Silva, A. V.; Bernardon, C.; Parkhomenko, K.; Pereira, M. M.; Louis, B., Strategy to design zeolite catalysts in the presence of biomass. *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, *254*, 28-36.
226. Franco, A.; Cebrián-García, S.; Rodríguez-Padrón, D.; Puente-Santiago, A. R.; Muñoz-Batista, M. J.; Caballero, A.; Balu, A. M.; Romero, A. A.; Luque, R., Encapsulated laccases as effective electrocatalysts for oxygen reduction reactions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, *6* (8), 11058-11062.
227. Védrine, J. C., Concluding remarks and challenges of heterogeneous catalysis on metal oxides. In *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*, Elsevier: **2018**; pp 551-569.
228. Sheldon, R. A., The E factor: fifteen years on. *Green Chemistry* **2007**, *9* (12), 1273-1283.
229. Nath, B.; Das, B.; Kalita, P.; Basumatary, S., Waste to value addition: Utilization of waste *Brassica nigra* plant derived novel green heterogeneous base catalyst for effective synthesis of biodiesel. *Journal of Cleaner Production* **2019**, *239*, 118112-118127.

230. Madduluri, V. R.; Mandari, K. K.; Velpula, V.; Varkolu, M.; Kamaraju, S. R. R.; Kang, M., Rice husk-derived carbon-silica supported Ni catalysts for selective hydrogenation of biomass-derived furfural and levulinic acid. *Fuel* **2020**, *261*, 116339-116348.
231. Zhang, H.; Xue, G.; Chen, H.; Li, X., Magnetic biochar catalyst derived from biological sludge and ferric sludge using hydrothermal carbonization: Preparation, characterization and its circulation in Fenton process for dyeing wastewater treatment. *Chemosphere* **2018**, *191*, 64-71.
232. Liu, Z.; Singer, S.; Tong, Y.; Kimbell, L.; Anderson, E.; Hughes, M.; Zitomer, D.; McNamara, P., Characteristics and applications of biochars derived from wastewater solids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *90*, 650-664.
233. Balakrishnan, M.; Batra, V.; Hargreaves, J.; Monaghan, A.; Pulford, I.; Rico, J.; Sushil, S., Hydrogen production from methane in the presence of red mud-making mud magnetic. *Green Chemistry* **2009**, *11* (1), 42-47.
234. Yang, J.; Lei, S.; Yu, J.; Xu, G., Low-cost V–W–Ti SCR catalyst from titanium-bearing blast furnace slag. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2014**, *2* (2), 1007-1010.
235. Rodríguez-Padrón, D.; Muñoz-Batista, M. J.; Li, H.; Shih, K.; Balu, A. M.; Pineda, A.; Luque, R., Spent coffee grounds-templated magnetic nanocatalysts for mild oxidations. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2019**, *7* (20), 17030-17038.
236. Rodríguez-Padrón, D.; Puente-Santiago, A. R.; Balu, A. M.; Romero, A. A.; Muñoz-Batista, M. J.; Luque, R., Benign-by-design orange peel-templated nanocatalysts for continuous flow conversion of levulinic acid to N-heterocycles. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, *6* (12), 16637-16644.

237. Balu, A. M.; Budarin, V.; Shuttleworth, P. S.; Pfaltzgraff, L. A.; Waldron, K.; Luque, R.; Clark, J. H., Valorisation of orange peel residues: waste to biochemicals and nanoporous materials. *ChemSusChem* **2012**, *5* (9), 1694-1697.
238. Zhang, X.; He, X.; Kang, Z.; Cui, M.; Yang, D.-P.; Luque, R., Waste Eggshell-Derived Dual-Functional CuO/ZnO/Eggshell Nanocomposites:(Photo) catalytic Reduction and Bacterial Inactivation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2019**, *7* (18), 15762-15771.
239. Bageru, A. B.; Srivastava, V. C., Preparation and characterisation of biosilica from teff (*Eragrostis tef*) straw by thermal method. *Materials Letters* **2017**, *206*, 13-17.
240. Terzioğlu, P.; Yücel, S.; Öztürk, M., Synthesis of zeolite NaA from a new biosilica source. *Waste and biomass valorization* **2016**, *7* (5), 1271-1277.
241. Kwapinski, W.; Byrne, C. M.; Kryachko, E.; Wolfram, P.; Adley, C.; Leahy, J. J.; Novotny, E. H.; Hayes, M. H., Biochar from biomass and waste. *Waste and Biomass Valorization* **2010**, *1* (2), 177-189.
242. Yang, D.-P.; Li, Z.; Liu, M.; Zhang, X.; Chen, Y.; Xue, H.; Ye, E.; Luque, R., Biomass-derived carbonaceous materials: recent progress in synthetic approaches, advantages, and applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2019**, *7* (5), 4564-4585.
243. Teixeira, I. F.; Medeiros, T. P.; Freitas, P. E.; Rosmaninho, M. G.; Ardisson, J. D.; Lago, R. M., Carbon deposition and oxidation using the waste red mud: A route to store, transport and use offshore gas lost in petroleum exploration. *Fuel* **2014**, *124*, 7-13.
244. Liu, Q.; Xin, R.; Li, C.; Xu, C.; Yang, J., Application of red mud as a basic catalyst for biodiesel production. *Journal of Environmental Sciences* **2013**, *25* (4), 823-829.

245. Serrano-Ruiz, J. C.; Luque, R.; Sepúlveda-Escribano, A., Transformations of biomass-derived platform molecules: from high added-value chemicals to fuels via aqueous-phase processing. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (11), 5266-5281.
246. Lange, J. P.; Van Der Heide, E.; van Buijtenen, J.; Price, R., Furfural—a promising platform for lignocellulosic biofuels. *ChemSusChem* **2012**, *5* (1), 150-166.
247. Van Putten, R. J.; Dias, A. S.; de Jong, E., Furan-based building blocks from carbohydrates. Wiley Online Library: **2013**; pp 81-117.
248. Román-Leshkov, Y.; Barrett, C. J.; Liu, Z. Y.; Dumesic, J. A., Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. *Nature* **2007**, *447* (7147), 982-985.
249. Davis, S. E.; Houk, L. R.; Tamargo, E. C.; Datye, A. K.; Davis, R. J., Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over supported Pt, Pd and Au catalysts. *Catalysis Today* **2011**, *160* (1), 55-60.
250. Davis, S. E.; Zope, B. N.; Davis, R. J., On the mechanism of selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5-furandicarboxylic acid over supported Pt and Au catalysts. *Green chemistry* **2012**, *14* (1), 143-147.
251. Bond, J. Q.; Alonso, D. M.; Wang, D.; West, R. M.; Dumesic, J. A., Integrated catalytic conversion of γ -valerolactone to liquid alkenes for transportation fuels. *Science* **2010**, *327* (5969), 1110-1114.
252. Mhadmhan, S.; Franco, A.; Pineda, A.; Reubroycharoen, P.; Luque, R., Continuous Flow Selective Hydrogenation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2, 5-Dimethylfuran Using Highly Active and Stable Cu–Pd/Reduced Graphene Oxide. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2019**, *7* (16), 14210-14216.

253. Fang, R.; Luque, R.; Li, Y., Selective aerobic oxidation of biomass-derived HMF to 2, 5-diformylfuran using a MOF-derived magnetic hollow Fe–Co nanocatalyst. *Green Chemistry* **2016**, *18* (10), 3152-3157.
254. Ouyang, W.; Yepez, A.; Romero, A. A.; Luque, R., Towards industrial furfural conversion: Selectivity and stability of palladium and platinum catalysts under continuous flow regime. *Catalysis Today* **2018**, *308*, 32-37.
255. Xu, C.; Ouyang, W.; Muñoz- Batista, M. J.; Fernández- García, M.; Luque, R., Highly Active Catalytic Ruthenium/TiO₂ Nanomaterials for Continuous Production of γ - Valerolactone. *ChemSusChem* **2018**, *11* (15), 2604-2611.
256. Zhao, D.; Prinsen, P.; Wang, Y.; Ouyang, W.; Delbecq, F.; Len, C.; Luque, R., Continuous flow alcoholysis of furfuryl alcohol to alkyl levulinates using zeolites. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, *6* (5), 6901-6909.
257. Wang, Y.; Zhao, D.; Triantafyllidis, K. S.; Ouyang, W.; Luque, R.; Len, C., Microwave-assisted catalytic upgrading of bio-based furfuryl alcohol to alkyl levulinate over commercial non-metal activated carbon. *Molecular Catalysis* **2020**, *480*, 110630.
258. Leisch, H.; Grosse, S.; Morley, K.; Abokitse, K.; Perrin, F.; Denault, J.; Lau, P. C., Chemicals from agricultural biomass: chemoenzymatic approach for production of vinylphenols and polyvinylphenols from phenolic acids. *Green Processing and Synthesis* **2013**, *2* (1), 7-17.
259. Bugg, T. D.; Rahmanpour, R., Enzymatic conversion of lignin into renewable chemicals. *Current opinion in chemical biology* **2015**, *29*, 10-17.
260. Paysepar, H.; Rao, K. T. V.; Yuan, Z.; Shui, H.; Xu, C. C., Improving activity of ZSM-5 zeolite catalyst for the production of monomeric aromatics/phenolics from hydrolysis lignin via catalytic fast pyrolysis. *Applied Catalysis A: General* **2018**, *563*, 154-162.

261. Zhu, C.; Cao, J.-P.; Zhao, X.-Y.; Xie, T.; Zhao, M.; Wei, X.-Y., Bimetallic effects in the catalytic hydrogenolysis of lignin and its model compounds on Nickel-Ruthenium catalysts. *Fuel Processing Technology* **2019**, *194*, 106126.
262. Ma, R.; Xu, Y.; Zhang, X., Catalytic oxidation of biorefinery lignin to value-added chemicals to support sustainable biofuel production. *ChemSusChem* **2015**, *8* (1), 24-51.
263. Crestini, C.; Crucianelli, M.; Orlandi, M.; Saladino, R., Oxidative strategies in lignin chemistry: A new environmental friendly approach for the functionalisation of lignin and lignocellulosic fibers. *Catalysis today* **2010**, *156* (1-2), 8-22.
264. Bhaskar, T.; Pandey, A., Advances in thermochemical conversion of biomass introduction. In *Recent Advances in Thermo-Chemical Conversion of Biomass*, Pandey, A.; Bhaskar, T.; Stöcker, M.; Sukumaran, R.K., Eds.; Elsevier: **2015**; pp 3-30.
265. de Jong, E.; Higson, A.; Walsh, P.; Wellisch, M., Bio-based chemicals value added products from biorefineries. *IEA Bioenergy, Task42 Biorefinery* **2012**, 34-69.
266. Ponnusamy, V. K.; Nguyen, D. D.; Dharmaraja, J.; Shobana, S.; Banu, R.; Saratale, R. G.; Chang, S. W.; Kumar, G., A review on lignin structure, pretreatments, fermentation reactions and biorefinery potential. *Bioresource technology* **2019**, *279*, 462-472.
267. Fache, M.; Boutevin, B.; Caillol, S., Vanillin production from lignin and its use as a renewable chemical. *ACS sustainable chemistry & engineering* **2015**, *4* (1), 35-46.
268. Dignum, M. J.; Kerler, J.; Verpoorte, R., Vanilla production: technological, chemical, and biosynthetic aspects. *Food Reviews International* **2001**, *17* (2), 119-120.

269. Gallage, N. J.; Hansen, E. H.; Kannangara, R.; Olsen, C. E.; Motawia, M. S.; Jørgensen, K.; Holme, I.; Hebelstrup, K.; Grisoni, M.; Møller, B. L., Vanillin formation from ferulic acid in *Vanilla planifolia* is catalysed by a single enzyme. *Nature communications* **2014**, *5* (1),1-14.
270. Bao, K.; Fan, A.; Dai, Y.; Zhang, L.; Zhang, W.; Cheng, M.; Yao, X., Selective demethylation and debenzoylation of aryl ethers by magnesium iodide under solvent-free conditions and its application to the total synthesis of natural products. *Organic & biomolecular chemistry* **2009**, *7* (24), 5084-5090.
271. Huang, W.-B.; Du, C.-Y.; Jiang, J.-A.; Ji, Y.-F., Concurrent synthesis of vanillin and isovanillin. *Research on Chemical Intermediates* **2013**, *39* (6), 2849-2856.
272. Pinto, P. C. R.; da Silva, E. A. B.; Rodrigues, A. E., Lignin as source of fine chemicals: vanillin and syringaldehyde. In *Biomass Conversion*, Baskar, C.; Baskar, S.; Dhillon, R.S., Eds.; Springer: **2012**; pp 381-420.
273. Mishra, S.; Sachan, A.; Sachan, S. G., Production of natural value-added compounds: an insight into the eugenol biotransformation pathway. *Journal of industrial microbiology & biotechnology* **2013**, *40* (6), 545-550.
274. Gusevskaya, E. V.; Menini, L.; Parreira, L. A.; Mesquita, R. A.; Kozlov, Y. N.; Shul'pin, G. B., Oxidation of isoeugenol to vanillin by the "H₂O₂-vanadate-pyrazine-2-carboxylic acid" reagent. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2012**, *363*, 140-147.
275. Védrine, J. C., Heterogeneous catalysis on metal oxides. *Catalysts* **2017**, *7* (11), 341.
276. Vedrine, J. C., *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*. Elsevier: **2018**.
277. Védrine, J. C., Importance, features and uses of metal oxide catalysts in heterogeneous catalysis. *Chinese Journal of Catalysis* **2019**, *40* (11), 1627-1636.

278. Tamura, M.; Shimizu, K.-i.; Satsuma, A., Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *433*, 135-145.
279. Lavalley, J., Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catalysis Today* **1996**, *27* (3-4), 377-401.
280. Grimaud, A.; Diaz-Morales, O.; Han, B.; Hong, W. T.; Lee, Y.-L.; Giordano, L.; Stoerzinger, K. A.; Koper, M. T.; Shao-Horn, Y., Activating lattice oxygen redox reactions in metal oxides to catalyse oxygen evolution. *Nature chemistry* **2017**, *9* (5), 457.
281. Campelo, J. M.; Luna, D.; Luque, R.; Marinas, J. M.; Romero, A. A., Sustainable preparation of supported metal nanoparticles and their applications in catalysis. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials* **2009**, *2* (1), 18-45.
282. White, R. J.; Luque, R.; Budarin, V. L.; Clark, J. H.; Macquarrie, D. J., Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38* (2), 481-494.
283. Madannejad, R.; Shoaie, N.; Jahanpeyma, F.; Darvishi, M. H.; Azimzadeh, M.; Javadi, H., Toxicity of carbon-based nanomaterials: reviewing recent reports in medical and biological systems. *Chem Biol Interact* **2019**, *307*, 206-222.
284. Filiciotto, L.; Balu, A. M.; Romero, A. A.; Rodríguez-Castellón, E.; van der Waal, J. C.; Luque, R., Benign-by-design preparation of humin-based iron oxide catalytic nanocomposites. *Green Chemistry* **2017**, *19* (18), 4423-4434.
285. Fang, R.; Tian, P.; Yang, X.; Luque, R.; Li, Y., Encapsulation of ultrafine metal-oxide nanoparticles within mesopores for biomass-derived catalytic applications. *Chemical science* **2018**, *9* (7), 1854-1859.

286. Chen, L.; Huang, B.; Qiu, X.; Wang, X.; Luque, R.; Li, Y., Seed-mediated growth of MOF-encapsulated Pd@ Ag core-shell nanoparticles: toward advanced room temperature nanocatalysts. *Chemical science* **2016**, *7* (1), 228-233.
287. Shen, K.; Zhang, L.; Chen, X.; Liu, L.; Zhang, D.; Han, Y.; Chen, J.; Long, J.; Luque, R.; Li, Y., Ordered macro-microporous metal-organic framework single crystals. *Science* **2018**, *359* (6372), 206-210.
288. Hasan, S., A review on nanoparticles: their synthesis and types. *Research Journal of Recent Science* **2015**, *2277*, 2502.
289. Cho, E. J.; Holback, H.; Liu, K. C.; Abouelmagd, S. A.; Park, J.; Yeo, Y., Nanoparticle characterization: state of the art, challenges, and emerging technologies. *Molecular pharmaceutics* **2013**, *10* (6), 2093-2110.
290. Wen, A. M.; Steinmetz, N. F., Design of virus-based nanomaterials for medicine, biotechnology, and energy. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45* (15), 4074-4126.
291. Wang, Y.; Sun, S.; Zhang, Z.; Shi, D., Nanomaterials for cancer precision medicine. *Advanced Materials* **2018**, *30* (17), 1705660.
292. Lu, G. M.; Qiao, S.; Nair, S., Special Issue on nanomaterials for catalysis and electrochemical processes. *Chemical Engineering Science* **2019**, *194*, 1-1.
293. Luque, R.; Prinsen, P., *Nanoparticle Design and Characterization for Catalytic Applications in Sustainable Chemistry*. Royal Society of Chemistry: **2019**.
294. Rossi, L. M.; Costa, N. J.; Silva, F. P.; Wojcieszak, R., Magnetic nanomaterials in catalysis: advanced catalysts for magnetic separation and beyond. *Green Chemistry* **2014**, *16* (6), 2906-2933.

295. Sharifi, M.; Avadi, M. R.; Attar, F.; Dashtestani, F.; Ghorchian, H.; Rezayat, S. M.; Saboury, A. A.; Falahati, M., Cancer diagnosis using nanomaterials based electrochemical nanobiosensors. *Biosensors and Bioelectronics* **2018**, *126*, 773-784.
296. Bai, J.; Zhou, B., Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications. *Chemical reviews* **2014**, *114* (19), 10131-10176.
297. Adeleye, A. S.; Conway, J. R.; Garner, K.; Huang, Y.; Su, Y.; Keller, A. A., Engineered nanomaterials for water treatment and remediation: costs, benefits, and applicability. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *286*, 640-662.
298. Ravi, S.; Vadukumpully, S., Sustainable carbon nanomaterials: recent advances and its applications in energy and environmental remediation. *Journal of environmental chemical engineering* **2016**, *4* (1), 835-856.
299. Wu, Y.; Pang, H.; Liu, Y.; Wang, X.; Yu, S.; Fu, D.; Chen, J.; Wang, X., Environmental remediation of heavy metal ions by novel-nanomaterials: a review. *Environmental Pollution* **2018**, *246*, 608-620.
300. Schöbel, J.; Burgard, M.; Hils, C.; Dersch, R.; Dulle, M.; Volk, K.; Karg, M.; Greiner, A.; Schmalz, H., Bottom- Up Meets Top- Down: Patchy Hybrid Nonwovens as an Efficient Catalysis Platform. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56* (1), 405-408.
301. Fernandez, Y. A. D.; Gschneidner, T. A.; Wadell, C.; Fornander, L. H.; Avila, S. L.; Langhammer, C.; Westerlund, F.; Moth-Poulsen, K., The conquest of middle-earth: combining top-down and bottom-up nanofabrication for constructing nanoparticle based devices. *Nanoscale* **2014**, *6* (24), 14605-14616.
302. Thornton, G., Watching nanoparticles grow. *Science* **2003**, *300* (5624), 1378-1379.
303. Chavali, M. S.; Nikolova, M. P., Metal oxide nanoparticles and their applications in nanotechnology. *SN Applied Sciences* **2019**, *1* (6), 607.

304. Cuenya, B. R., Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects. *Thin Solid Films* **2010**, *518* (12), 3127-3150.
305. Rai, M.; Ingle, A. P.; Birla, S.; Yadav, A.; Santos, C. A. D., Strategic role of selected noble metal nanoparticles in medicine. *Critical reviews in microbiology* **2016**, *42* (5), 696-719.
306. Wang, C.; Ciganda, R.; Salmon, L.; Gregurec, D.; Irigoyen, J.; Moya, S.; Ruiz, J.; Astruc, D., Highly efficient transition metal nanoparticle catalysts in aqueous solutions. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (9), 3091-3095.
307. Samiee-Zafarghandi, R.; Hadi, A.; Karimi-Sabet, J., Graphene-supported metal nanoparticles as novel catalysts for syngas production using supercritical water gasification of microalgae. *Biomass and bioenergy* **2019**, *121*, 13-21.
308. Kamboj, N.; Shamshirgar, A. S.; Shirshneva-Vaschenko, E. V.; Hussainova, I., Deposition of iron oxide nanoparticles on mesoporous alumina network by wet-combustion technology. *Materials Chemistry and Physics* **2019**, *225*, 340-346.
309. Khorasanizadeh, M. H.; Ghiyasiyan-Arani, M.; Monsef, R.; Salavati-Niasari, M.; Moayedi, H., Ultrasound-accelerated synthesis of uniform DyVO₄ nanoparticles as high activity visible-light-driven photocatalyst. *Ultrasonics sonochemistry* **2019**, *59*, 104719-104729.
310. Zuliani, A.; Balu, A. M.; Luque, R., Efficient and environmentally friendly microwave-assisted synthesis of catalytically active magnetic metallic Ni nanoparticles. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**, *5* (12), 11584-11587.
311. Lin, Z.; Yue, J.; Liang, L.; Tang, B.; Liu, B.; Ren, L.; Li, Y.; Jiang, L., Rapid Synthesis of Metallic and Alloy Micro/Nanoparticles by Laser Ablation Towards Water. *Applied Surface Science* **2019**, 144461-144468.

312. Medina-Mendoza, A.; Angeles-Chavez, C.; Cortes-Jacome, M.; Toledo-Antonio, J., Structural analysis of a PtPd core-shell/Al-SBA-15 catalyst synthesized by the solid-state impregnation route. *Materials Chemistry and Physics* **2019**, *228*, 303-309.
313. LaGrow, A. P.; Besenhard, M. O.; Hodzic, A.; Sergides, A.; Bogart, L. K.; Gavriilidis, A.; Thanh, N. T. K., Unravelling the growth mechanism of the co-precipitation of iron oxide nanoparticles with the aid of synchrotron X-Ray diffraction in solution. *Nanoscale* **2019**, *11* (14), 6620-6628.
314. Singh, P.; Kim, Y.-J.; Zhang, D.; Yang, D.-C., Biological synthesis of nanoparticles from plants and microorganisms. *Trends in biotechnology* **2016**, *34* (7), 588-599.
315. Muñoz-Batista, M. J.; Rodriguez-Padron, D.; Puente-Santiago, A. R.; Luque, R., Mechanochemistry: toward sustainable design of advanced nanomaterials for electrochemical energy storage and catalytic applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, *6* (8), 9530-9544.
316. Takacs, L., Two important periods in the history of mechanochemistry. *Journal of materials science* **2018**, *53* (19), 13324-13330.
317. Horie, K.; Barón, M.; Fox, R.; He, J.; Hess, M.; Kahovec, J.; Kitayama, T.; Kubisa, P.; Maréchal, E.; Mormann, W., Definitions of terms relating to reactions of polymers and to functional polymeric materials (IUPAC Recommendations 2003). *Pure and Applied Chemistry* **2004**, *76* (4), 889-906.
318. Pineda, A.; Balu, A. M.; Campelo, J. M.; Romero, A. A.; Carmona, D.; Balas, F.; Santamaria, J.; Luque, R., A dry milling approach for the synthesis of highly active nanoparticles supported on porous materials. *ChemSusChem* **2011**, *4* (11), 1561-1565.
319. Tan, Q.; Li, J., Recycling metals from wastes: a novel application of mechanochemistry. *Environmental science & technology* **2015**, *49* (10), 5849-5861.

320. James, S. L.; Adams, C. J.; Bolm, C.; Braga, D.; Collier, P.; Friščić, T.; Grepioni, F.; Harris, K. D.; Hyett, G.; Jones, W., Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (1), 413-447.
321. Franco, A.; De, S.; Balu, A. M.; Garcia, A.; Luque, R., Mechanochemical synthesis of graphene oxide-supported transition metal catalysts for the oxidation of isoeugenol to vanillin. *Beilstein journal of organic chemistry* **2017**, *13*, 1439.
322. Cabanillas, M.; Franco, A.; Lázaro, N.; Balu, A. M.; Luque, R.; Pineda, A., Continuous flow transfer hydrogenation of biomass derived methyl levulinate over Zr containing zeolites: Insights into the role of the catalyst acidity. *Molecular Catalysis* **2019**, *477*, 110522.
323. Pineda, A.; Ojeda, M.; Romero, A. A.; Balu, A. M.; Luque, R., Mechanochemical synthesis of supported cobalt oxide nanoparticles on mesoporous materials as versatile bifunctional catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials* **2018**, *272*, 129-136.
324. Samu, G. F.; Veres, Á.; Tallósy, S. P.; Janovák, L.; Dékány, I.; Yépez, A.; Luque, R.; Janáky, C., Photocatalytic, photoelectrochemical, and antibacterial activity of benign-by-design mechanochemically synthesized metal oxide nanomaterials. *Catalysis Today* **2017**, *284*, 3-10.
325. Jodlowski, A. D.; Yépez, A.; Luque, R.; Camacho, L.; de Miguel, G., Benign- by- Design Solventless Mechanochemical Synthesis of Three- , Two- , and One- Dimensional Hybrid Perovskites. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (48), 14972-14977.

326. García-Espejo, G.; Rodríguez-Padrón, D.; Pérez-Morales, M.; Luque, R.; de Miguel, G.; Camacho, L., Mechanochemical synthesis of one-dimensional (1D) hybrid perovskites incorporating polycyclic aromatic spacers: highly fluorescent cation-based materials. *Journal of Materials Chemistry C* **2018**, *6* (28), 7677-7682.
327. Friščić, T.; Reid, D. G.; Halasz, I.; Stein, R. S.; Dinnebier, R. E.; Duer, M. J., Ion- and liquid- assisted grinding: improved mechanochemical synthesis of metal–organic frameworks reveals salt inclusion and anion templating. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (4), 712-715.
328. Rodríguez-Padrón, D.; Puente-Santiago, A. R.; Balu, A. M.; Romero, A. A.; Luque, R., Solventless mechanochemical preparation of novel magnetic bioconjugates. *Chemical Communications* **2017**, *53* (54), 7635-7637.
329. Zhuravlev, L., The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, *173* (1-3), 1-38.

2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2. Hipótesis y Objetivos

Las hipótesis y los objetivos propuestos para la realización de la presente Memoria de Tesis Doctoral se exponen claramente en los siguientes:

- **Hipótesis 1:**

La biomasa es una fuente alternativa y sostenible que puede ser utilizada en la producción de materiales, químicos y energía. Su alta disponibilidad y su casi inagotable producción ha fomentado el desarrollo de nuevas estrategias para llevar a cabo su valorización y transformación en productos de alto valor añadido.

La cáscara del arroz, un residuo procedente de la industria agroalimentaria, está considerada como una fuente natural de biosílice. La biosílice se encuentra en su forma amorfa hidratada ($\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) y representa alrededor del 20 % de su peso. Diferentes metodologías han sido desarrolladas para su extracción, sin embargo, estas necesitan tiempos largos de digestión, la utilización de ácidos o bases fuertes y requieren múltiples pasos adicionales para la obtención de una sílice pura.

En las últimas décadas, la sílice mesoporosa ha sido ampliamente utilizada en el diseño de nanomateriales (SBA-15, MCM-41, etc.), los cuales han servido de soporte para la incorporación de nanopartículas (NPs) y el desarrollo de catalizadores heterogéneos avanzados. Los materiales basados en nanopartículas soportadas poseen una gran actividad catalítica y una excelente selectividad, por lo que se han empleado como catalizadores en múltiples reacciones orgánicas. En concreto, las nanopartículas de óxido de hierro (e.j. Fe_2O_3) se consideran una alternativa económica y eficaz a los metales nobles, por lo que han sido ampliamente utilizadas en el campo de la catálisis.

- **Objetivo 1:**

Desarrollo de una nueva metodología sostenible para la obtención de biosílice mesoporosa, utilizando la cáscara del arroz como fuente de biomasa, a través de un proceso combinado de molienda y extracción asistida por microondas. La sílice obtenida mediante este procedimiento será utilizada como soporte en la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro mediante molienda mecanoquímica.

Caracterización textural de los materiales mediante porosimetría de adsorción-desorción de nitrógeno. Caracterización estructural mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (DRIFT). El estudio de la pureza de la sílice obtenida, así como del contenido del metal incorporado, se llevará a cabo mediante la técnica de espectroscopía de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).

Demostración de la actividad de los materiales sintetizados mediante procesos de catálisis heterogénea de dos reacciones orgánicas asistidas por microondas, como son la oxidación del alcohol bencílico y la alquilación de tolueno con cloruro de bencilo. Estos objetivos se abordan en el trabajo “*Integrated Mechanochemical/Microwave-assisted Approach for the Synthesis of Biogenic Silica-based Catalysts from Rice Husk Waste*” (ACS. Sustain. Chem. Eng. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b01738, Apartado 3.1.)

- **Hipótesis 2:**

La vainillina es el principal componente del aroma y el sabor de la vainilla. La extracción directa de este compuesto a partir de la vaina de vainilla es un proceso largo y caro que tan solo representa el 1% de su producción total. Debido a este problema, este compuesto es sintetizado de manera artificial a través de derivados del petróleo como son el guaiacol y el ácido glioxílico. Con el fin de desterrar los procedimientos clásicos y poco sostenibles en la síntesis de la vainillina, la biomasa lignocelulósica se ha presentado como fuente alternativa en la obtención de este producto. El isoeugenol, un compuesto extraído a partir del bio-aceite de pirólisis de la biomasa, posee una estructura química similar a la de la vainillina lo que permite su obtención mediante un proceso simple de oxidación.

Los materiales basados en óxidos metálicos han sido ampliamente utilizados en una gran variedad de reacciones orgánicas. Los óxidos metálicos deben ser soportados para lograr su estabilización, controlar su tamaño y su dispersión, lo cual posibilita su posterior uso en múltiples aplicaciones. El óxido de grafeno reducido (RGO) se ha utilizado en catálisis como soporte para el diseño de una amplia gama de materiales debido a su gran estabilidad y versatilidad. Estudios previos en nuestro grupo han demostrado que en la preparación de este tipo de materiales, la técnica de molienda mecanoquímica permite la deposición de óxidos metálicos sobre diversos soportes de forma eficaz, reproducible y sostenible. Los materiales diseñados mediante este procedimiento presentan una alta actividad catalítica y pueden ser empleados en múltiples reacciones como la oxidación de isoeugenol a vainillina utilizando peróxido de hidrogeno como agente oxidante.

- **Objetivo 2:**

Síntesis de catalizadores de óxido de hierro y de cobalto soportados sobre óxido de grafeno reducido (RGO) mediante de un proceso de mecanoquímica.

Caracterización de las propiedades texturales de los materiales sintetizados mediante porosimetría de adsorción-desorción de nitrógeno. Caracterización estructural por difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM) y espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (DRIFT).

Aplicaciones de los materiales sintetizados en la oxidación selectiva de isoeugenol a vainillina utilizando peróxido de hidrogeno (H_2O_2) como agente oxidante. Los objetivos aquí descritos se exponen en el trabajo “*Mechanochemical Synthesis of Graphene Oxide Supported Transition Metal Catalysts for the Oxidation of Isoeugenol to Vanillin*” (Beilstein. J. Org. Chem. DOI: doi:10.3762/bjoc.13.141. Apartado 3.2.)

- **Hipótesis 3:**

El rápido crecimiento de la población mundial en las últimas décadas ha repercutido en una imparable producción de residuos. El tratamiento de aguas residuales es una de las actividades domésticas e industriales que más residuos produce, durante el cual se generan unos lodos de naturaleza carbonosa denominados “*lodos de depuradora*”. A partir de este subproducto, y mediante un proceso de pirólisis se puede obtener biochar, el cual actualmente posee múltiples aplicaciones en diferentes campos.

Los lodos de depuradora, además de poseer una fracción orgánica, están formados por una parte inorgánica (cenizas), la cual está compuesta por múltiples componentes siendo los óxidos metálicos los más abundantes. La actividad catalítica de algunos de estos óxidos puede ser empleada para llevar a cabo reacciones orgánicas convirtiendo a este material en una alternativa sostenible a los catalizadores heterogéneos convencionales.

La oxidación selectiva de isoeugenol a vainillina puede llevarse a cabo en presencia de ciertos óxidos de metales de transición (Fe, Co, Nb, etc). La presencia de

estos elementos en la composición de los lodos de depuradora hace que sea posible realizar esta reacción usando el biochar obtenido a partir de este residuo.

- **Objetivo 3:**

Producción de biochar utilizando un residuo derivado del tratamiento de aguas, los lodos de depuradora, mediante un proceso de pirólisis.

Caracterización textural del biochar obtenido mediante la técnica de adsorción-desorción de N₂. Caracterización estructural del material por difracción de rayos X (XRD), análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial (TG-DSC), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Para determinar la composición del material se llevara a cabo un análisis mediante las técnicas de fluorescencia de rayos X (XRF) y microanálisis de energía dispersiva de rayos X (EDX).

El material sintetizado será empleado en la oxidación de isoeugenol a vainillina usando peróxido de hidrogeno (H₂O₂) como agente oxidante. Los objetivos propuestos en este apartado se exponen en el trabajo “*Sewage sludge derived materials as efficient catalysts for the selective production of vanillin from isoeugenol*” (ACS Sustain. Chem. Eng., DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b05105, Apartado 3.3)

2. Hypothesis and Objectives

The hypotheses and objectives proposed in this Doctoral Thesis Project can be clearly summarized as follows.

- **Hypothesis 1:**

Biomass is an alternative and sustainable source to produce materials, chemicals and energy. Its high availability and its almost inexhaustive nature encourage the development of new strategies to perform its valorization into high value-added products.

Rice husk, a waste by-product obtained during rice milling, is considered as a natural source of biosilica. It contains up to 20 wt% of silica in its composition which is found in the hydrated amorphous form ($\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Multiple methodologies have been reported to extract biosilica from rice husk, however, long reaction times, strong acids or additional steps are required to obtain a pure final product.

In the last decades, mesoporous silicas have been widely employed in the synthesis of nanostructured materials (SBA-15, MCM-41, etc.) and also used as an inert catalyst support to the design of supported nanoparticles materials (NPs). NPs present a high catalytic activity and selectivity which make possible to perform different organic reactions. Specifically, iron oxide nanoparticles (Fe_2O_3) are considered as an economic and sustainable alternative to noble metals to design new catalysts to be used in multiple industrial organic reactions.

- **Objective 1:**

Development of an integrated mechanochemical/microwave-assisted extraction to obtain mesoporous biosilica from rice husk. Subsequently, biogenic silica was used as an inert support to design a new iron oxide nanoparticles catalyst by mechanochemistry approach.

Textural properties characterization of the prepared materials by nitrogen adsorption measurements. Structural characterization by X-ray diffraction (XRD), transmission and scanning electron microscopy (TEM and SEM), photoelectron X-ray spectroscopy (XPS) and diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT). Inductively coupled plasma-mass spectroscopy (ICP-MS) was employed to determine the biosilica purity and composition and to detect iron leaching into the reaction solution.

Evaluation of the synthesized materials catalytic activity in two organic reactions under microwave irradiation, namely the oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde and the alkylation of toluene with benzyl chloride. The publication *“Integrated Mechanochemical/Microwave-assisted approach for the synthesis of biogenic silica-based catalysts from rice husk waste”* ACS Sustain. Chem. Eng. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b01738, (partado 3.1.) describes this thematic.

- **Hypothesis 2:**

Vanillin is the principal flavour and aroma compound present in vanilla. It is widely used in food, cosmetic or pharmaceutical industries converted it into one of the most relevant fine chemicals, therefore, its synthesis pathways have been investigated in order to improve its production. The natural extraction of vanillin from vanilla bean is a very long and costly process that just represents a 1% of its total production. The remaining production (99%) is generally artificially synthesized by petroleum-derived compounds as guaiacol or glyoxylic acid as precursors. In order to replace the classical and not environmentally friendly pathways, lignocellulosic biomass emerged as an alternative source to produce high value products. A bio-oil derived compound,

isoeugenol, has a similar chemical structure with vanillin which makes possible to obtain it by a simple oxidation step.

Metal oxide based catalysts have been wide used in multiple organic reactions. Metal oxides need to be supported on different materials to allow the stabilisation and the control of its size and dispersion. Reduce graphene oxide has been used as catalytic inert support due its stability and versatility. Previous work published by our group pointed out mechanochemical approaches as an alternative to design metal oxide catalyst in an efficient, reproducible and sustainable way. Synthesized materials show a high catalytic activity and they can be used to perform organic reactions, such as the oxidation of isoeugenol to vanillin, using hydrogen peroxide as a green oxidizing agent.

- **Objective 2:**

Synthesis of iron oxide and cobalt oxide based catalysts by mechanochemical approach using reduced graphene oxide (RGO) as support.

Materials textural characterization by nitrogen adsorption porosimetry. Structural characterization by X-ray diffraction (XRD), transmission and scanning electron microscopy (TEM and SEM), photoelectron X-ray spectroscopy (XPS) and diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT).

The catalytic activities of synthesized materials were screened in the oxidation of isoeugenol to vanillin using hydrogen peroxide (H_2O_2) as green oxidizing agent. The publication "*Mechanochemical synthesis of grapheme oxide supported transition metal catalysts for the oxidation of isoeugenol to vanillin* (Beilstein J. Org. Chem. DOI: doi:10.3762/bjoc.13.141. Aparatado 3.2.) describes these objectives.

- **Hypothesis 3:**

In the last decades, global population has grown vertiginously which has led to an unstoppable generation of waste. Wastewater derived residues are the most abundant ones produced by domestic and industrial activities. Sewage sludge, a by-product, is obtained during wastewater before its recirculation into the pipeline system which is composed by an organic and inorganic (ashes) fractions; therefore, it can be pyrolysed to produce biochar.

Biochar obtained from sewage sludge shows a high metal oxides content that could have some catalytic activity. To prove this point, biochar can be tested in a model reaction as the oxidation of isoeugenol to vanillin using hydrogen peroxide as oxidizing agent. Based in our knowledge, its reaction is promoted by certain metal oxides as iron, copper, niobium, etc, which makes plausible the used of sewage sludge derived biochar as a new green catalyst.

- **Objective 3:**

Synthesis of sewage sludge derived biochar from a wastewater treatment by a pyrolytic process.

Biochar textural characterization by nitrogen adsorption porosimetry. Structural characterization by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray spectroscopy (XPS) and thermogravimetric analysis (TG-DSC). Determination of the material composition by elemental chemical analysis (C, H, N, S), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray fluorescence (XRF).

Selective oxidation of isoeugenol to vanillin using sewage sludge derived biochar as catalyst. The publication “*Sewage sludge derived materials as efficient catalysts for the selective production of vanillin from isoeugenol*” (ACS Sustian. Chem. Eng. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b05105, Apartado, 3.3.) describes these objectives.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ÍNDICE

3.1. Integrated Mechanochemical/Microwave-Assisted Approach for the	
Synthesis of Biogenic Silica-Based Catalysts from Rice Husk Waste.....	105
Abstract	105
Graphical Abstract.....	106
3.1.1. Introduction	107
3.1.2. Materials and Methods	110
3.1.2.1. Preparation of Materials.....	110
3.1.2.2. Material Characterization.....	110
3.1.2.3. Catalytic Experiments	112
3.1.3. Results and Discussion	114
3.1.4. Conclusions	121
3.1.5. Acknowledgments	121
3.1.6. References	122
3.2. Mechanochemical Synthesis of Graphene Oxide Supported Transition	
Metal Catalysts for the Oxidation of Isoeugenol to Vanillin	131
Abstract	131
Graphical Abstract.....	132
3.2.1. Introduction	132
3.2.2. Materials and Methods	134
3.2.2.1. Preparation of Materials.....	134

3.2.2.2. Characterization of Materials.....	134
3.2.3. Results and Discussion.....	135
3.2.4. Conclusions	142
3.2.5. Acknowledgments	142
3.3.6. References	142
3.3. Sewage Sludge Derived Materials as Efficient Catalysts for the Selective	
Production of Vanillin from Isoeugenol	147
Abstract	148
Graphical Abstract.....	148
3.3.1. Introduction	149
3.3.2. Materials and Methods	151
3.3.2.1. Sample Sourcing	151
3.2.2.2. Biochar Treatment	151
3.2.2.3. Material Characterization.....	152
3.2.2.4. Catalytic Activity Experiments.....	153
3.3.3. Results and Discussion.....	154
3.3.4. Conclusions	164
3.3.5. Acknowledgments	164
3.3.6. References	165

3.1. Integrated mechanochemical/microwave-assisted approach for the synthesis of biogenic silica-based catalysts from rice husk waste

Ana Franco¹, Sudipta De¹, Alina M. Balu¹, Antonio A. Romero¹
and Rafael Luque^{1 2 *}

¹ Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie (C-3), Ctra Nnal IV-A, Km 396, 14014, Córdoba (Spain), E-mail: rafael.luque@uco.es

² Peoples Friendship University of Russia (RUDN University), 6 Miklukho-Maklaya street, Moscow, 117198, Russia.

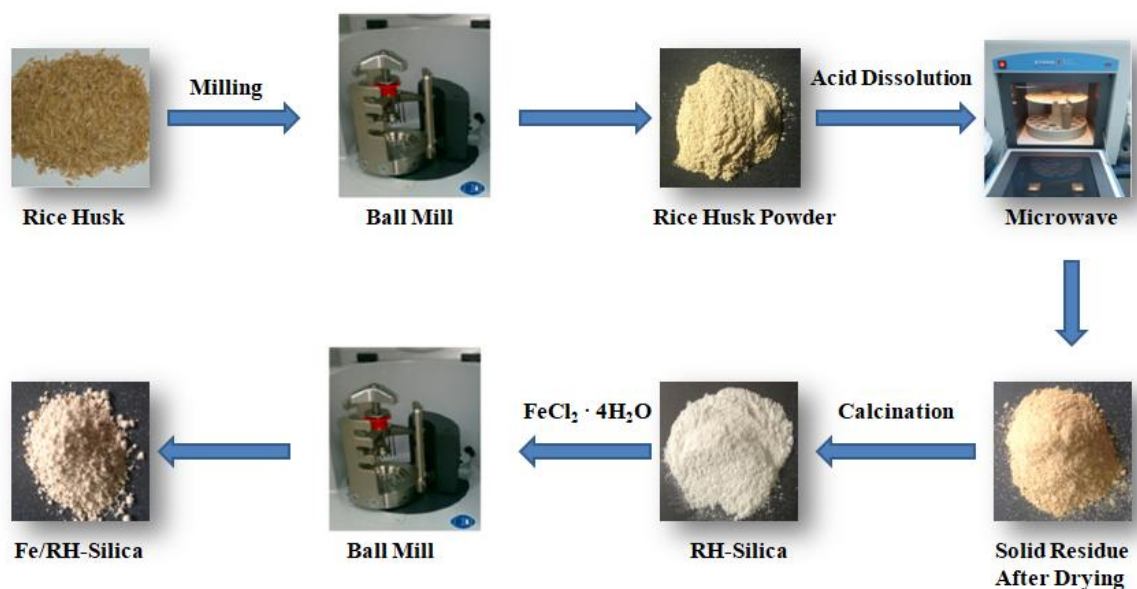
Abstract

A template-free, simple, effective and reproducible integrated mechanochemical/microwave promoted methodology has been designed to derive porous silica materials from rice husk waste. Microwave- assisted acid dissolution effectively removed metal ions from rice husk in order to obtain a highly pure (>95%) amorphous mesoporous silica with a surface area of 352 m² g⁻¹. As synthesized silica materials were used as supports to prepare iron oxide-containing nanocatalyst via mechanochemistry employing a dry milling step in which the pore structure of silica was retained in the final materials after iron incorporation. Synthesized materials were characterized using different techniques including N₂ physisorption, powder XRD, TEM, SEM and DRIFT. Materials featured excellent and versatile catalytic activities in microwave-assisted oxidation and acid catalyzed reactions. Toluene alkylation was successfully promoted in

quantitative product yields with complete selectivity to monoalkylated products. The iron-containing catalyst exhibited a good conversion (up to 44%) at complete benzaldehyde selectivity in the liquid-phase oxidation of benzyl alcohol.

Keywords: Biogenic silica; Rice husk; Mechanochemistry; Iron oxide nanoparticles; Oxidations; Alkylations.

Graphical Abstract



Scheme of biogenic silica synthesis from rice husk waste

3.1.1. Introduction

Porous silicates are currently relevant industrial materials which find extensive applications in a number of fields including sensing, separation, sorption drug delivery and catalysis.^{1 2 3 4 5 6} However, processes nowadays employed to synthesize useful silica nanomaterials are usually complex, costly and energy-intensive.

Several approaches were developed to date to synthesized porous silica materials where in most cases silicon alkoxides (typically ortho-tetraethoxysilane) are employed as source of silicon.^{7 8 9} These methods could effectively accomplish nanostructured silica materials featuring well designed properties including tunable porosities, morphologies and/or particle sizes. However, the use of silicon alkoxides (derived from energy intensive multistep high temperature processes i.e. carbothermal reduction of quartz sand)^{8 10 11} renders these synthetic protocols highly costly and environmentally unfriendly. The search for more cost-competitive and environmentally benign approaches as well as alternative and sustainable precursors for the production of porous silicates to fulfill its increasing demand are of utmost importance.

Biomass-derived rice husks (RH) constitute an important agricultural waste obtained as rice processing by-product which contains up to 20 wt% silica in the hydrated amorphous form (SiO_2 with 5-15% H_2O).^{12 13 14 15} Si enters into rice in the form of water soluble silicic acid, turning into amorphous silica after polymerization and subsequent precipitation, being an important element for rice growth.^{16 17 18} The occurrence of silica has also been well-known and investigated in a wide range of biological system.^{19 20} A biosilification process comparatively takes place in living organisms such as sponges, plants, diatoms and cyanobacteria proceeds which renders biogenic silica in a wide variety of formas.^{21 22} For example, diatoms are unicellular photosynthetic organism from which numerous hierarchical nanostructured silica materials have been isolated^{23 24} as well as inspired the preparation of innovative nanosilicate materials.^{25 26 27} As compared to silica structures from diatoms, RHs-derived silica materials are significantly less sophisticated and somehow less appealing. Nevertheless, RH can be a highly interesting source of silica nanomaterials due to its large availability, high silica content and virtually zero cost. Indeed, RHs comprise ca. 20-25 wt% (dry weight) of paddy rice.²⁸ An estimation of the global rice production in 2016 indicated values around 746 million tons,²⁹ from which in principle 149-187

million tons account for produced RH biomass. To date, uses of RHs are rather limited to basic residual management including farmer-related applications (e.g. bedding for cattle) or burning upon production due to their high ash content, lignocelulosic nature and low nutritional value.

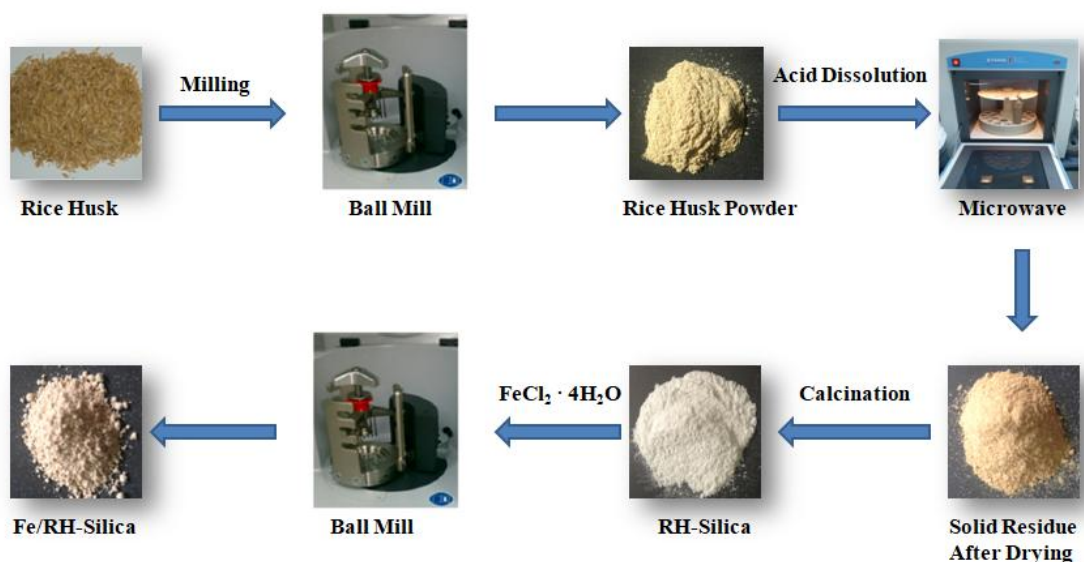
Mechanochemical ball milling processes recently emerged as highly promising strategies for various applications, making use of friction forces to carry out chemical reactions and/or materials design.³⁰ This non-traditional synthetic approach possesses a number of relevant possibilities and advantages including an unique reproducibility and simplicity, solid-state/liquid-assisted features and high versatility. Mechanochemical protocols have been reported to provide an alternative path to simple and environmentally friendly design of nanomaterials including nanocomposites/nanoparticles, perovskites and MOFs for a wide range of applications.^{31 32 33 34}

This contribution discloses a facile extraction/synthesis and characterization of biogenic silica based catalysts from RHs in view of their catalytic properties in various organic reactions including alkylation reactions (e.g. benzaldehyde of toluene) and selective oxidations (e.g. benzyl alcohol).

Multiple silica extraction protocols have been reported in literature.³⁵ Solutions prepared with sulfuric, nitric or hydrochloric acids or NaOH are widely used to produce silica materials.^{36 37 38 39 40} These methods are indeed effective, however additional steps before and after silica production are required included magnetic treatments^{41,42} or RH calcinations^{43 44 45} to produce a high value material. In this work we present a novel mechanochemical/microwave assisted approach to obtain biogenic silica. Milling process was employed as effective pre-treatment of RH (to reduce its particle size and make its silica content more available for extraction) followed by a microwave-assisted extraction using an acidic solution to remove most ash content as well as lignocelulosic fractions (hemicelluloses and cellulose) to obtain pure silica (herein designated as RH-Silica). Microwave assisted extraction is presented as an alternative to obtain high value products from biomass residues.⁴⁶

The design of iron-containing catalysts was subsequently conducted via mechanochemical incorporation into the biogenic silica towards iron oxide nanoparticle silica materials (designated as Fe/RH-Silica). Mechanochemical processes have been increasingly reported in biomass conversion as well as in materials preparation^{47 48} to promote chemical reactions^{49 50} or for the design of nanoparticles (NPs).⁵¹ This technique presents many advantages including a high simplicity, solvent-free possibilities and short reactions conditions combined with a high reproducibility which makes possible to prepare materials in a more sustainable way.⁵² The incorporation of iron oxide nanoparticles into silica is attributed to a silica surface activation via milling that combined with a hydrolysis of the metal precursor into intermediates species (e.g. metal hydroxides) renders oxide nanoparticles (Fe NPs) onto the surface upon thermal decomposition (due the high localized temperatures achieved during milling process as well as after a calcinations step).⁵³

The synthesis of RH-Silica and Fe/RH-Silica materials from rice husk are illustrated in Scheme 1.



3.1.2. Materials and Methods

3.1.2.1. Preparation of materials

Extraction/synthesis biogenic silica from RHs: RHs were firstly ground in a steel balls (10 mm diameter, 5 g weight) in order to reduce their particle size. A microwave-assisted extraction was subsequently performed to extract the silica in a ETHOS-ONE multimode microwave instrument (Milestone). With this purpose, a mild acidic HCl solution (0.3 M, 40 mL) was added to 2 g of RHs to facilitate the silica extraction (as well as metal removal) at 300 W for min. The resulting mixture was subsequently cooled, filtered and washed with distilled water and oven-dried (100 °C for 24 h). The obtained solid was eventually calcinated at 550 °C (4h) to yield a highly pure biogenic material (RH-Silica).⁵⁴

Mechanochemical synthesis of iron supported catalysts: RH-Silica was ball milled in the solid-state (using the same ball mill previously employed for grinding RH) with the required quantity of iron precursor ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) to achieved 0.5 wt% iron loading. The mechanochemical incorporation of iron oxide nanoparticles was carried out under previously optimized conditions (350 rpm, 10 min). Fe-containing materials were eventually calcined at 400 °C (4h).⁵⁴

3.1.2.2. Material Characterization

Materials were characterized using a number of analytical techniques including powder X-ray diffraction, TEM, SEM, XPS, N_2 physisorption and DRIFTS.

N_2 physisorption was performed in a Micromeritics ASAP 2000 instrument at the temperature of liquid nitrogen (77 K). Prior to analysis, samples were degassed under high vacuum (24 h, 130 °C). Relevant parameters (surface areas) were derived from the BET (Brunauer-Emmet-Teller) equation and the BJH (Barret-Joyner-Halenda) method was employed to obtain mean pore size diameter and pore volumes.

A Bruker D8 diffractometer (40 kV, 40 mA), using $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ ($\lambda=0.15406$) radiation, was employed for wide-angle X-ray diffraction experiments. Scans were performed over a 2Θ range from 10 to 80, at step size of 0.05° with a counting time per step of 143.3 s.

TEM images were obtained using JEM 2010F (JEOL) and Phillips Analytical FEI Tecnai 30 microscopes, equipped with a CCD (“charge coupling device”) camera. Samples were suspended prior to analysis in ethanol and subsequently deposited on a copper grid for analysis.

SEM micrographs were recorded in a JEOL-SEM JSM-6610 LV scanning electron microscope in backscattered electron mode at 3/15 kV. Samples were Au/Pd coated on a high resolution sputter SC7640 at a sputtering rate of 1.5 kV per minute, up to 7 nm thickness.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were performed in a VG Scientific photoelectron ESCALAB-210 equipped with Mg $\text{K}\alpha$ radiation (1486.6 eV) from an X-ray source, operated at 15 kV and 20 mA. Suvery spectra in the energy range from 0 to 1350 eV were recorded using 0.4 eV steps (not included). Fe2p spectra were recorded with 0.1 eV steps, 100 ms dwell time and 25 eV pass energy.

Diffuse Reflectance Fourier-Transform Infrared (DRIFT) spectra of adsorbed pyridine were collected using a PIKE Technologies MB 3000 ABB instrument at different temperatures. Pyridine was adsorbed for 30 min to ensure a complete saturation.

3.1.2.3. Catalytic Experiments

Selective oxidation of benzyl alcohol under microwave irradiation: In a typical experiment, the catalyst (0.05 g) was microwaved for 5 minutes (300 W) in a mixture of benzyl alcohol (2 mmol), hydrogen peroxide (50% v/v, 0.3 mL) and acetonitrile (2 mL) as solvent inside a CEM-Discover reactor. After reaction, samples were analyzed via gas chromatography in a Aligent 6890N chromatograph fitted with an HP-5 capillary column (30 m x 0.32 mm x 0.25 mm) and a flame ionization detector (FID). All experiments were performed under continuous stirring in closed vessel mode (pressure controlled). Products were also identified by GC-MS.

Microwave-assisted alkylation of toluene with benzyl chloride: similarly, the catalyst (0.025 g) in a mixture of benzyl chloride (0.2 mL) and toluene (2 mL) were microwaved for 3 min (maximum temperature reached: 84 °C) in a CEM-Discover microwave reactor. Samples were also analyzed by GC-MS following an identical protocol to that employed in the oxidation reaction.

3.1.3. Results and Discussion

Earlier results demonstrated that acid pretreatment can be effective way to minimize silica particle aggregation, facilitating at the same time metal removal (impurities), rendering low crystalline, high purity and large surface silicates.⁵⁵ Our present protocol involved a simple, rapid and efficient microwave-assisted acid dissolution step that produced highly pure (confirmed by ICP-MS analysis) and amorphous silica nanoparticles.

The acidic solution (0.3 M HCl) used in the microwave extraction degraded cellulose and hemicelluloses (C5 and C6 sugars were observed in solution) and removed metal impurities present in RH composition.³⁵ In addition, the acid media makes silica undergo a reconstruction process which may related to its mesoporous conformation as previously reported in literature.⁵⁶

The synthesis of iron-containing RH materials was subsequently conducted via mechanochemical process upon grinding.⁵⁷ The iron precursor FeCl_2 is supposed to be

hydrolyzed to iron hydroxides in the presence of water. The high temperatures (achieved spot-locally during milling) facilitates a first step decomposition of the hydroxides into oxide nanoparticles (NPs), further driven and completed via calcinations at high temperatures (Equation 1):

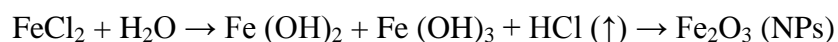


Figure 1 depicts the nitrogen physisorption isotherm profile observed for both silica materials. Isotherms of both silica support and catalyst correspond to type IV (IUPAC classification), typical of mesoporous materials.⁵⁸ Further analysis suggests that the hysteresis loop of each curve (H3 type) pointed to an important textural mesoporosity present in both materials. This observed fact can also be confirmed from SEM images of these materials (Figure 2). The surface area characterization (Table 1) revealed that the obtained silica materials have a large BET surface area ($352 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, with $0.56 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), decreased as indicating a slight deterioration of textural properties.

The incorporation of iron oxide nanoparticles onto the external surface of the material accounts for the reduction in surface area of biogenic silica, while the observed reduction in pore volume is related to a very minor pore collapsing observed upon milling as well as a partial migration of iron oxide nanoparticles to the pores in the mechanochemical step as previously reported by our group.^{53 54}

However, there is no significant difference in pore diameter observed which confirms that the pore structure is well preserved in the final catalysts after Fe incorporation.

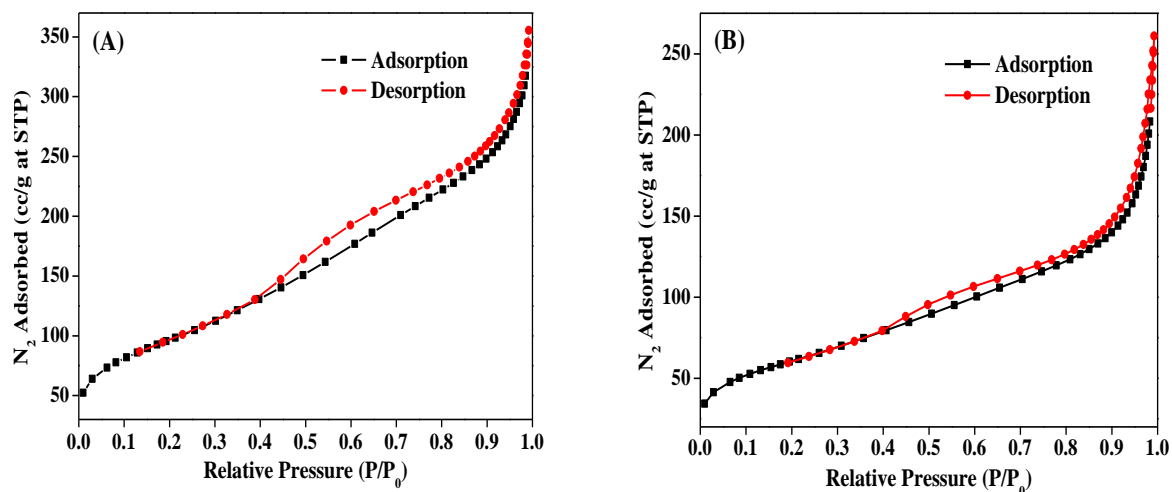


Figure 1. N₂ sorption profiles of (A) RH-Silica and (B) Fe/RH-Silica.

Table 1. Textural properties of silica materials derived from rice husks.			
Material	S_{BET}^a (m ² g ⁻¹)	D_{BJH}^b (nm)	V_{BJH}^c (cm ³ g ⁻¹)
RH-Silica	352	8.0	0.56
Fe/RH-Silica	218	7.8	0.38

^a S_{BET} : Surface area worked out using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) equation.
^b D_{BJH} : mean pore size diameter worked out using the Barret-Joyner-Halenda (BJH) equation.
^c V_{BJH} : pore volumes worked out using the Barret-Joyner-Halenda (BJH) equation.

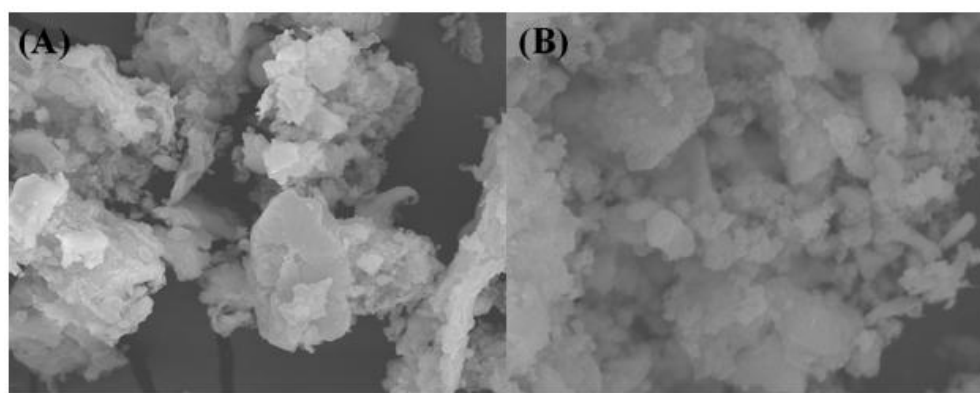


Figure 2. SEM micrographs of (A) RH-Silica and (B) Fe/RH-Silica.

XRD patterns of the combined mechanochemical and microwave synthesized silica derived from rice husks are shown in Figure 3. XRD patterns revealed typical diffraction lines of amorphous silica materials, in good agreement with TEM micrographs (Figure 4). In Fe/RH-Silica, two characteristic peaks at 2θ values of 33.07° and 36.65° are observed which correspond to (104) and (110) planes of Fe_2O_3 phase (JCPDS card #39-0664).⁵⁹ The other characteristic peaks of Fe_2O_3 are not observed in XRD pattern probably due to very low loading of Fe (ca. 0.5 wt%) and high amorphous nature of the silica support.

To corroborate XRD spectra results, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis was performed to study iron oxidation states. XPS showed the presence of a peak around 710 eV material. These finding confirm iron incorporation onto the materials, most probably a hematite phase (Fe_2O_3) as previously reported by our group in different systems.^{53 54}

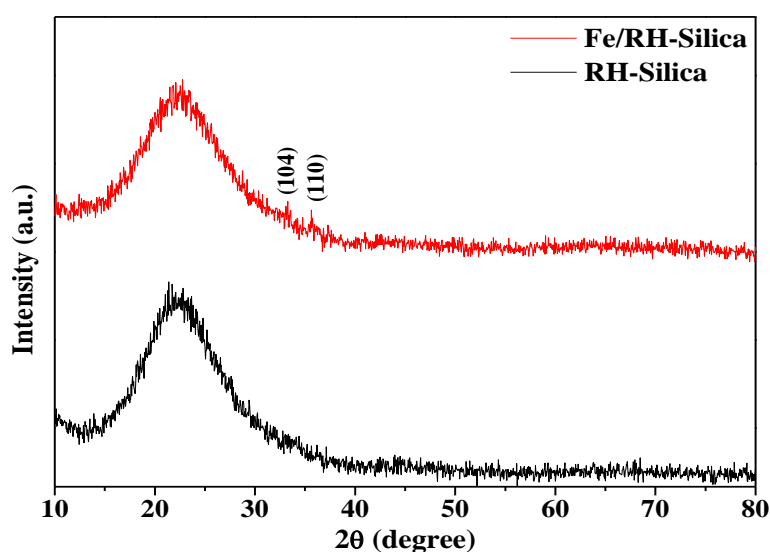


Figure 3. Powder XRD pattern of RH-Silica and Fe/RH-Silica materials.

TEM images with different magnification of the materials are also shown in Figure 4 which indicated the presence of highly dense materials analogous to reported porous silicates. The resolution of the instrument does not make possible the visualization of iron oxide nanoparticles species reported and clearly visualized in HRTEM of previously reported similar materials.⁴⁸

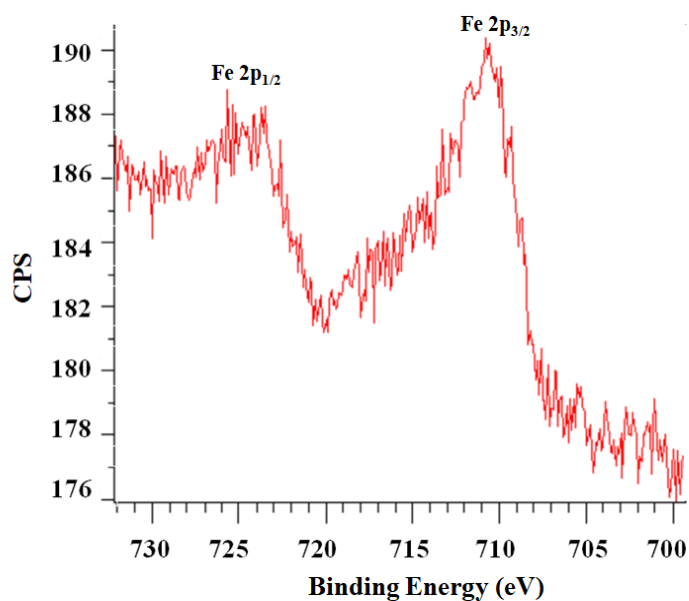


Figure 4. Fe/RH-Si XPS spectra of Fe 2p_{3/2} and Fe 2p_{1/2}

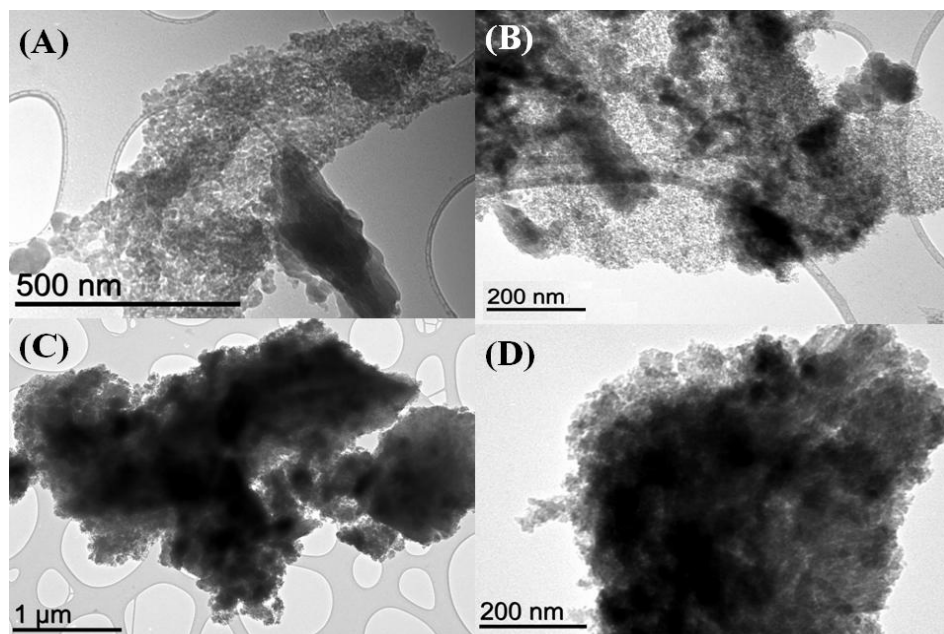


Figure 5. TEM images of (A and B) RH-Silica and (C and D) mechanochemically synthesized Fe/RH-Silica catalyst at different magnifications.

DRIFT spectra of pyridine adsorbed on Fe-containing silica materials showed some characteristic bands at different range. The parent biogenic silica possessed no acidity. Comparably, the observed band at 3656 cm^{-1} for Fe/RH-Silica corresponds to hydrogen bonded silanol O-H stretching which is present at $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. As the temperature increases, this band starts to disappear due to dehydroxylation of the silica surface. The results obtained in this study are also in good agreement with previous reports.⁶⁰ Bands in the $970\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ range, present at all temperatures, correspond to Si-O-Si anti-symmetric stretching mode. Most importantly, two characteristic bands observed at 1442 and 1597 cm^{-1} are indicative of Lewis acid sites present in the materials (Figure 6). With increase in deposition temperature, these bands rapidly decrease in intensity. These results pointed to the existence of weak Lewis acid sites in Fe supported silica catalysts.

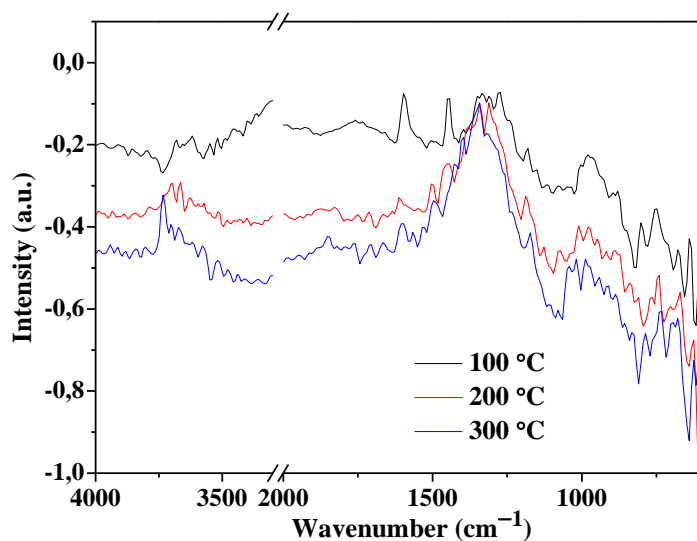


Figure 6. Pyridine adsorbed DRIFT experiments for Fe/RH-Silica at different temperatures.

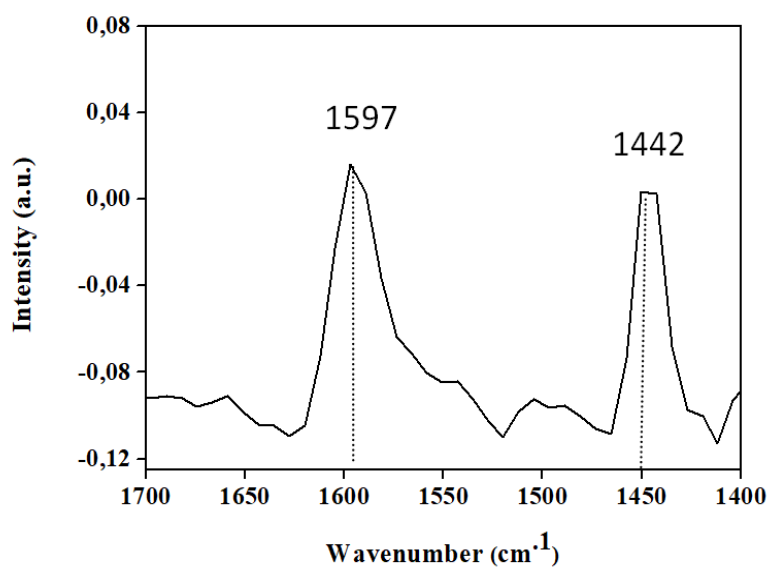


Figure 7. Lewis acid bands observed for pyridine adsorbed Fe/RH-Silica.

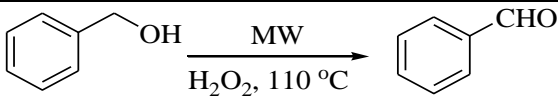
Fe/RH-Silica materials were subsequently tested in the oxidation of benzyl alcohol and alkylation of toluene under microwave irradiation, both known to be promoted on Lewis acid sites.^{61 62} Despite a moderate benzyl alcohol conversion (42%) under the investigated reaction conditions, a remarkable selectivity towards the target product (>99% benzaldehyde) was observed and no over-oxidation product (benzoic acid) could be detected.

Toluene alkylation reactions using benzyl chloride were previously reported to be promoted by Lewis acid sites.^{63 64 65} The presence of Lewis acidity in Fe/RH-Silica facilitated the alkylation with remarkable high conversion (>99%) of benzyl chloride even at low Fe loadings.

Iron oxide nanoparticles have already used to perform oxidation and alkylation reactions. In our group we tested multiple iron catalysts (Fe-MCM-41, Fe/C materials) in oxidation reactions assisted by microwave with a similar conversion (<40%) and even lower selectivity (<80%).⁶¹ Iron-containing materials were also employed in alkylation reactions to achieve a fully conversion of benzyl chloride and a high selectivity to monoalkylate products.^{66 67} Results obtained consequently prove Fe/RH-Si as an efficient and versatile material.

The stability of iron nanoparticles supported in RH-Si was subsequently investigated. Results included in Table 2 and 3 exhibited a decrease of Fe/RH-Si activity after subsequent reuses in oxidation and alkylation reactions. Deactivation due to iron leaching is a common phenomenon in these materials which may explain the loss of catalytic activity. However, ICP-MS did not provide any insights (no quantifiable Fe leaching into solution, <0.5 ppm) into the material deactivation. Interestingly, the catalyst regeneration (calcinations at 400°C under air for 2 h) could completely restore the activity of Fe/RH-Silica in the alkylation reaction (Table 3) and partially in the oxidation of benzyl alcohol (15-20% conversion). These results may point to a deactivation by absorbed species under the investigated reaction conditions (that might not be fully removed for the oxidation reaction).

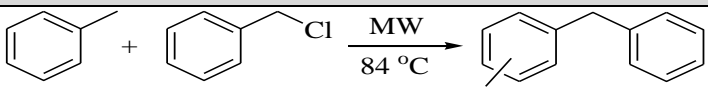
Table 2 Microwave-assisted selective oxidation of benzyl alcohol using Fe/RH-Silica catalyst.^a



Material	Conversion (% mol)	Selectivity to benzaldehyde (% mol)
Blank	4	>99
RH-Silica	- ^b	-
Fe/RH-Silica	44	>99
Reuse 1	25	>99
Reuse 2	- ^b	-
Regenerated	<20	>99

^aReaction conditions: H₂O₂ (50%) = 0.3 mL, Acetonitrile = 2 mL, Benzyl alcohol = 0.2 mL, *T* = 110 °C, *t* = 5 min, 300 W.

Table 3 Microwave-assisted alkylation of toluene with benzyl chloride using Fe/RH-Silica catalyst.^a



Material	Conversion (% mol)	Selectivity (mol%)		
		<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
Blank	- ^b	-	-	-
RH-Silica	- ^b	-	-	-
Fe/RH-Silica	>99	44	7	49
Reuse 1	96	44	7	49
Reuse 2	<5	44	7	49
Regeneration	>99	44	7	49

^aReaction conditions: Benzyl chloride = 0.2 mL, Toluene = 2 mL, *T* = 84 °C, *t* = 3 min, 300 W.

3.1.4. Conclusions

A combined mechanochemical/microwave approach was employed to obtain biogenic silica and supported iron oxide nanoparticles on biogenic silica derived from rice husk waste. Featuring simplicity, efficiency and potential of synthesis scale-up to multigrams (up to 0.5-1 Kg to date and potentially to larger scale using continuous flow microwave equipment (<http://www.biorenewables.org/machine/microwave-pyrolysis-unit/>), the synthesized supported Fe₂O₃ nanomaterials demonstrated promising catalytic properties and versatility in redox (benzyl alcohol oxidation) and acid-catalyzed processes (toluene alkylation) performed under microwave under microwave irradiation. These results illustrate a promising example for the valorization of agricultural residues (RHs) towards valuable materials with possibilities to be employed as support for the design of advanced nanomaterials.

3.1.5. Acknowledgments

Funding from MINECO is gratefully acknowledged from Rafael Luque under project CTQ2016-78289-P, co-financed with FEDER funds. Ana Franco gratefully acknowledges MINECO for the provision of a FPI contract (REF BES-2017-081560) associated to CTQ2016-78289-P project. Support from University of Cordoba through Programa Propio Galileo is also gratefully acknowledged. The publication has been prepared with support of RUDN University Program 5-100.

3.1.6. References

1. Gurav, J. L.; Jung, I.-K.; Park, H.-H.; Kang, E. S.; Nadargi, D. Y., Silica Aerogel: Synthesis and Applications. *Journal of Nanomaterials* **2010**, 2010,1–11.
2. Pajonk, G. M., Some applications of silica aerogels. *Colloid and Polymer Science* **2003**, 281 (7), 637–651.
3. Giraldo, L. F.; Lopez, B. L.; Perez, L.; Urrego, S.; Sierra, L.; Mesa, M. Mesoporous Silica Applications. *Macromolecular Symposia* **2007**, 258 (1), 129–141.
4. Trewyn, B. G.; Giri, S.; Slowing, I. I.; Lin, V. S. Y., Mesoporous silica nanoparticle based controlled release, drug delivery, and biosensor systems. *Chemical Communication* **2007**, 31, 3236–3245.
5. Slowing, I. I.; Trewyn, B. G.; Giri, S.; Lin, V. S.-Y., Mesoporous Silica Nanoparticles for Drug Delivery and Biosensing Applications. *Advance Functional Materials* **2007**, 17 (8), 1225–1236.
6. Li, Z.; Barnes, J. C.; Bosoy, A.; Stoddart, J. F.; Zink, J. I., Mesoporous silica nanoparticles in biomedical applications. *Chemical Society Reviews* **2012**, 41 (7), 2590–2605.
7. Halas, N. J., Nanoscience under Glass: The Versatile Chemistry of Silica Nanostructures. *ACS Nano* **2008**, 2 (2), 179–183.
8. Baccile, N.; Babonneau, F.; Thomas, B.; Coradin, T., Introducing ecodesign in silica sol–gel materials. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19 (45), 8537–8559.

9. Vivero-Escoto, J. L.; Trewyn, B. G.; Lin, V. S. Y., Mesoporous silica nanoparticles: Synthesis and applications. *Annual Review of Nano Research* **2009**, 3, 191–231.
10. Laine, R. M.; Blohowiak, K. Y.; Robinson, T. R.; Hoppe, M. L.; Nardi, P.; Kampf, J.; Uhm, J., Synthesis of pentacoordinate silicon complexes from SiO₂. *Nature* **1991**, 353, 642–644.
11. Bansal, V.; Ahmad, A.; Sastry, M., Fungus-Mediated Biotransformation of Amorphous Silica in Rice Husk to Nanocrystalline Silica. *Journal of American Chemistry Society* **2006**, 128 (43), 14059–14066.
12. Sun, L. Y.; Gong, K. C., Silicon-based materials from rice husks and their applications. *Industrial & Engineering Chemical Resesarh* **2001**, 40 (25), 5861–5877.
13. Chiew, Y. L.; Cheong, K. Y., A review on the synthesis of sic from plant-based biomasses. *Material Science and Engineering: B* **2011**, 176 (13), 951–964.
14. Ma, Y.; Zhao, X.; Zhang, H.; Wang, Z., Comprehensive utilization of the hydrolyzed productions from rice hull. *Industrial Crops and Products* **2011**, 33 (2), 403–408.
15. Asuncion, M. J.; Hasegawa, I.; Kampf, J. W.; Laine, R. M., The selective dissolution of rice hull ash to form [OSiO_{1.5}]₈[R₄N]₈ (R = Me, CH₂CH₂OH) octasilicates. Basic nanobuilding blocks and possible models of intermediates formed during biosilicification processes. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15 (21), 2114–2121.
16. Lucas, Y.; Luizao, F. J.; Rouiller, J.; Nahon, D.; Chauvel, A., The Relation between Biological Activity of the Rain Forest and Mineral Composition of Soils. *Science* **1993**, 260 (5107), 521–523.

17. Treguer, P.; Nelson, D. M.; Van Bennekom, A. J.; DeMaster, D. J.; Leynaert, A.; Queguiner, B., The Silica Balance in the World Ocean: A Reestimate. *Science* **1995**, 268 (5209), 375–379.
18. Derry, L. A.; Kurtz, A. C.; Ziegler, K.; Chadwick, O. A. Biological control of terrestrial silica cycling and export fluxes to watersheds. *Nature* **2005**, 433, 728–731.
19. Perry, C. C., *In Progress in Molecular and Subcellular Biology*; Springer: New York, **2009**; pp 295–313.
20. Ehrlich, H.; Demadis, K. D.; Pokrovsky, O. S.; Koutsoukos, P. G., Modern Views on Desilicification: Biosilica and Abiotic Silica Dissolution in Natural and Artificial Environments. *Chemicals Reviews* **2010**, 110 (8), 4656–4689.
21. Simpson, T. L.; Volcani, B. E., *Silicon and Siliceous Structures in Biological Systems*; Springer-Verlag: New York, **1981**.
22. Mann, S.; Ozin, G. A., Synthesis of inorganic materials with complex form. *Nature* **1996**, 382, 313–318.
23. Brunner, E.; Gröger, C.; Lutz, K.; Richthammer, P.; Spinde, K.; Sumper, M. Analytical studies of silica biomineralization: towards an understanding of silica processing by diatoms. *Applied Microbiology Biotechnology* **2009**, 84 (4), 607–616.
24. Gordon, R.; Losic, D.; Tiffany, M. A.; Nagy, S. S.; Sterrenburg, F. A. S., The Glass Menagerie: diatoms for novel applications in nanotechnology. *Trends in Biotechnology* **2009**, 27 (2), 116–127.
25. Sun, Q.; Vrieling, E. G.; van Santen, R. A.; Sommerdijk, N. A. J. M., Bioinspired synthesis of mesoporous silicas. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2004**, 8 (2), 111–120.

26. Vrieling, E. G.; Beelen, T. P. M.; van Santen, R. A.; Gieskes, W. W. C., Diatom silicon biomineralization as an inspirational source of new approaches to silica production. *Journal of Biotechnology* **1999**, 70 (1–3), 39–51.
27. Kroger, N.; Poulsen, N., Diatoms—From Cell Wall Biogenesis to Nanotechnology. *Annual Reviews of Genetics* **2008**, 42, 83–107.
28. Yu, J.; Zhang, J. B.; He, J.; Liu, Z. D.; Yu, Z. N., Combinations of mild physical or chemical pretreatment with biological pretreatment for enzymatic hydrolysis of rice hull. *Bioresource Technology* **2009**, 100 (2), 903–908.
29. Food and Agriculture Organization (FAO) of the United Nations, The state of food and agriculture: climate change, agriculture and food security. **2016**.
30. James, S. L.; Adams, C. J.; Bolm, C.; Braga, D.; Collier, P.; Friscic, T.; Grepioni, F.; Harris, K. D. M.; Hyett, G.; Jones, W.; Krebs, A.; Mack, J.; Maini, L.; Orpen, A. G.; Parkin, I. P.; Shearouse, W. C.; Steed, J. W.; Waddell, D. C., Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chemical Society Reviews* **2012**, 41 (1), 413–447.
31. Ralphs, K.; Hardacre, C.; James, S. L., Application of heterogeneous catalysts prepared by mechanochemical synthesis. *Chemical Society Reviews* **2013**, 42 (18), 7701–7718.
32. Stolle, A.; Szuppa, T.; Leonhardt, S. E. S.; Ondruschka, B., Ball milling in organic synthesis: solutions and challenges. *Chemical Society Reviews* **2011**, 40 (5), 2317–2329.
33. Xu, C.; De, S.; Balu, A. M.; Ojeda, M.; Luque, R., Mechanochemical synthesis of advanced nanomaterials for catalytic applications. *Chemical Communications* **2015**, 51 (31), 6698–6713.

34. Koirala, D.; Shrestha, P.; Emura, T.; Hidaka, K.; Mandal, S.; Endo, M.; Sugiyama, H.; Mao, H., Single-Molecule Mechanochemical Sensing Using DNA Origami Nanostructures. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53 (31), 8137–8141.
35. Shen, Y., Rice husk silica derived nanomaterials for sustainable applications. *Renewable Sustainable Energy Reviews* **2017**, 80, 453–466.
36. Adam, F.; Appaturi, J. N.; Thankappan, R.; Nawi, M. A. M., Silica–tin nanotubes prepared from rice husk ash by sol–gel method: Characterization and its photocatalytic activity. *Applied Surface Science* **2010**, 257 (3), 811–816.
37. Chang, F.-W.; Yang, H.-C.; Roselin, L. S.; Kuo, W.-Y., Ethanol dehydrogenation over copper catalysts on rice husk ash prepared by ion exchange. *Applied Catalyst A: General* **2006**, 304, 30–39.
38. Fernandes, G. P.; Yadav, G. D., Atom-economical selective-ringopening reaction of glycidol with 1-naphthol catalyzed by magnesium silicate of a biogenic silica source. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2015**, 54 (42), 10245–10252.
39. Lani, N. S.; Ngadi, N.; Yahya, N. Y.; Rahman, R. A., Synthesis, characterization and performance of silica impregnated calcium oxide as heterogeneous catalyst in biodiesel production. *Journal of Cleaner Production* **2017**, 146, 116–124.
40. Zeng, W.; Bai, H., Adsorption/desorption behaviors of acetone over micro-/mesoporous SBA-16 silicas prepared from rice husk agricultural waste. *Aerosol and Air Quality Research* **2016**, 16, 2267–2277.
41. Wong, D. P.; Suriyaprabha, R.; Yuvakumar, R.; Rajendran, V.; Chen, Y.-T.; Hwang, B.-J.; Chen, L.-C.; Chen, K.-H., Binder-free rice husk-based silicon–graphene composite as energy efficient Li-ion battery anodes. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, 2 (33), 13437–13441.

42. Praneetha, S.; Murugan, A. V., Development of sustainable rapid microwave assisted process for extracting nanoporous Si from earth abundant agricultural residues and their carbon-based nanohybrids for lithium energy storage. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2015**, 3 (2), 224–236.
43. Marchal, J. C.; Krug III, D. J.; McDonnell, P.; Sun, K.; Laine, R. M., A low cost, low energy route to solar grade silicon from rice hull ash (RHA), a sustainable source. *Green Chemistry* **2015**, 17 (7), 3931–3940.
44. Thuadaj, N.; Nuntiya, A., Synthesis and characterization of nanosilica from rice husk ash prepared by precipitation method. *Journal of Natural Science* **2008**, 7 (1), 59–65.
45. Umeda, J.; Kondoh, K., High-purification of amorphous silica originated from rice husks by combination of polysaccharide hydrolysis and metallic impurities removal. *Industrial Crops and Products* **2010**, 32 (3), 539–544.
46. Hsieh, Y. Y.; Huang, C. Z.; Tsai, Y. C.; Lin, H. P.; Hsu, C. H.; Loganathan, A., Enhanced Thermal Stability in SiO₂/Carbon Filler Derived from Rice Husk via Microwave Treatment for Electronic Packaging Application. *Journal of the Chinese Chemical Society* **2017**, 64 (9), 1035–1040.
47. Margoutidis, G.; Parsons, V. H.; Bottaro, C. S.; Yan, N.; Kerton, F. M., Mechanochemical amorphization of α -chitin and conversion into oligomers of N-acetyl-D-glucosamine. *ACS Sustainable Chemical & Engineering* **2018**, 6 (2), 1662–1669.
48. Chen, X.; Yang, H.; Zhong, Z.; Yan, N., Base-catalysed, one-step mechanochemical conversion of chitin and shrimp shells into low molecular weight chitosan. *Green Chemistry* **2017**, 19 (12), 2783–2792.
49. Dabral, S.; Wotruba, H.; Hernandez, J. G.; Bolm, C., Mechanochemical Oxidation and Cleavage of Lignin β -O-4 Model Compounds and Lignin. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, 6, 3242.

50. Karam, A.; Amaniampong, P. N.; García Fernández, J. M.; Oldani, C.; Marinkovic, S.; Estrine, B.; De Oliveira Vigier, K.; Jérôme, F., Mechano-catalytic depolymerization of cellulose with perfluorinated sulfonic acid ionomers. *Frontiers in Chemistry* **2018**, 6, 74.
51. Balu, A. M.; Pineda, A.; Obermayer, D.; Romero, A. A.; Kappe, C. O.; Luque, R., Versatile low-loaded mechanochemically synthesized supported iron oxide nanoparticles for continuous flow alkylations. *RSC Advances* **2013**, 3 (37), 16292–16295.
52. Xu, C.; De, S.; Balu, A. M.; Ojeda, M.; Luque, R., Mechanochemical synthesis of advanced nanomaterials for catalytic applications. *Chemical Communications* **2015**, 51 (31), 6698–6713.
53. Pineda, A.; Balu, A. M.; Campelo, J. M.; Romero, A. A.; Carmona, D.; Balas, F.; Santamaria, J.; Luque, R., A dry milling approach for the synthesis of highly active nanoparticles supported on porous materials. *ChemSusChem* **2011**, 4 (11), 1561–1565.
54. Luque, R.; Balu, A. M.; Franco, A.; Romero, A. A., *Procedimiento para la obtención de biosilíce a partir de cáscara de arroz*. Spanish patent P201730465, filed March **2017**.
55. Wang, W. X.; Martin, J. C.; Fan, X. T.; Han, A. J.; Luo, Z. P.; Sun, L. Y., Silica nanoparticles and frameworks from rice husk biomass. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, 4 (2), 977–981.
56. He, J. R.; Kuo, W. C.; Su, C. S.; Lin, H. P., Isolation of Bio- Mesoporous Silica from Rice Husk. *Journal of the Chinese Chemistry Society* **2014**, 61 (7), 836–840.
57. Zhuravlev, L. T., The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, 173 (1–3), 1–38.

58. De, S.; Dutta, S.; Patra, A. K.; Bhaumik, A.; Saha, B., Selfassembly of mesoporous TiO₂ nanospheres via aspartic acid templating pathway and its catalytic application for 5-hydroxymethyl- furfural synthesis. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21 (43), 17505–17510.
59. Balu, A. M.; Pineda, A.; Yoshida, K.; Campelo, J. M.; Gai, P. L.; Luque, R.; Romero, A. A., Fe/Al synergy in Fe₂O₃ nanoparticles supported on porous aluminosilicate materials: excelling activities in oxidation reactions. *Chemical Communications* **2010**, 46 (41), 7825–7827.
60. Srikanth, C. S.; Chuang, S. S. C., Spectroscopic Investigation into Oxidative Degradation of Silica-Supported Amine Sorbents for CO₂ Capture. *ChemSusChem* **2012**, 5 (8), 1435–1442.
61. Gonzalez-Arellano, C.; Campelo, J. M.; Macquarrie, D. J.; Marinas, J. M.; Romero, A. A.; Luque, R, Efficient Microwave Oxidation of Alcohols Using Low-Loaded Supported Metallic Iron Nanoparticles. *ChemSusChem* **2008**, 1 (8–9), 746–750.
62. Pineda, A.; Balu, A. M.; Campelo, J. M.; Romero, A. A.; Carmona, D.; Balas, F.; Santamaria, J.; Luque, R., A Dry Milling Approach for the Synthesis of Highly Active Nanoparticles Supported on Porous Materials. *ChemSusChem* **2011**, 4 (11), 1561–1565.
63. Kalita, P.; Gupta, N. M.; Kumar, R., Synergistic role of acid sites in the Ce-enhanced activity of mesoporous Ce–Al-MCM-41 catalysts in alkylation reactions: FTIR and TPD-ammonia studies. *Journal of Catalyst* **2007**, 245 (2), 338–347.
64. DeCastro, C.; Sauvage, E.; Valkenberg, M. H.; Hölderich, W. F., Immobilised Ionic Liquids as Lewis Acid Catalysts for the Alkylation of Aromatic Compounds with Dodecene. *Journal of Catalyst* **2000**, 196 (1), 86–94.

65. Nakao, Y.; Yamada, Y.; Kashihara, N.; Hiyama, T., Selective C-4 Alkylation of Pyridine by Nickel/Lewis Acid Catalysis. *Journal of the American Chemistry Society* **2010**, 132 (39), 13666–13668.
66. Pineda, A.; Balu, A. M.; Campelo, J. M.; Luque, R.; Romero, A. A.; Serrano-Ruiz, J. C., High alkylation activities of ball-milled synthesized low-load supported iron oxide nanoparticles on mesoporous aluminosilicates. *Catalysis Today* **2012**, 187 (1), 65–69.
67. Carrillo, A. I.; Serrano, E.; Luque, R.; García-Martínez, J., Microwave-assisted catalyst by iron oxide nanoparticles on MCM-10: effect of the support morphology. *Applied Catalyst A: General*, **2013**, 453, 383-390.



3.2. Mechanochemical Synthesis of Graphene Oxide Supported Transition Metal Catalysts for the Oxidation of Isoeugenol to Vanillin

Ana Franco^a, Sudipta De^{a,b}, Alina M. Balu^a, Araceli Garcia^a, Rafael Luque^{a*}

^a*Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus Rabanales, Edificio Marie Curie (C-3), Ctra Nnal IV-A, Km 396, E14014, Córdoba, Spain, e-mail: q62alsor@uco.es*

^b*National University of Singapore, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Singapore.*

Abstract

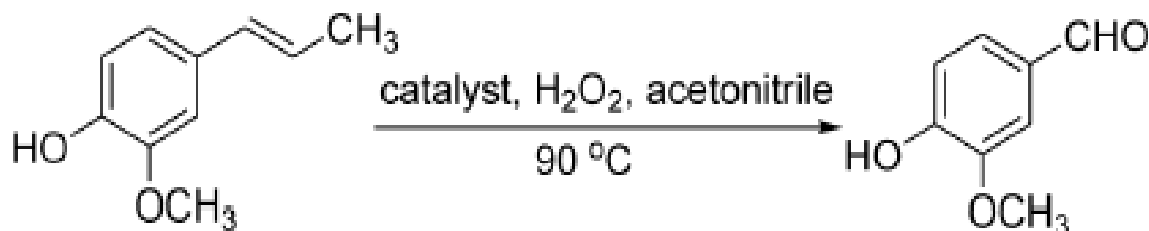
Vanillin is one of the most commonly used products, which can also be produced from lignin-derived feedstocks. The chemical synthesis of vanillin is well-established in large scale production from petrochemical-based starting materials. To overcome this problem, lignin-derived monomers (such as eugenol, isoeugenol, ferulic acid, etc) have been effectively used in the past few years. However, selective and effective production of vanillin from these feedstocks still remains an issue to replace the existing process. In this work, new transition metal-based catalysts were proposed to investigate their efficiency in vanillin production.

Reduced grapheme oxide supported Fe and Co catalysts showed high conversion of isoeugenol under mild reaction conditions using H_2O_2 as oxidizing agent. Fe catalysts were more selective as compared to Co catalysts, providing a 63% vanillin selectivity at 61% conversion in 2 h.

The mechanochemical process was demonstrated as an effective approach to prepare supported metal catalysts that exhibited high activity for the production of vanillin from isoeugenol.

Keywords: vanillin; isoeugenol; mechanochemical synthesis; H_2O_2 ; non-enzymatic process.

Graphical Abstract



Scheme of the selective oxidation of isoeugenol to vanillin using H_2O_2 as catalyst

3.2.1. Introduction

Vanillin (4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde) is most prominent principal flavor and aroma compound in vanilla. It is a safe aromatic compound bearing two reactive functions that can be chemically modified (the methoxy group being less reactive than the aldehyde and phenol functions). Vanillin can thus be considered as a bifunctional compound, useful to prepare thermoplastic polymers.^{1 2 3 4} The widespread use of vanillin in the food, cosmetic, pharmaceutical, and fine chemical industries makes

vanillin one of the most important chemicals in the aroma industry and therefore much attention has been paid to researchers on the improvement of its production processes.⁵

Only 1% of total vanilla currently produced is obtained by natural extraction and this represents a very long and costly process.⁶ The remaining 99% is being produced *via* chemical and biochemical routes. Biotechnology-based approaches, particularly enzymatic processes, have been well known for many years for vanillin production and are considerably less harmful to the environment. However, they have inherent disadvantages including relatively high costs, long production times, difficult purification and necessity of selected strains of microorganism.^{7 8 9} Major quantities (85%) of the world supply is still produced from petroleum-based intermediates, especially guaiacol and glyoxylic acid using the most employed Riedel process.^{10 11} Unfortunately, the chemical synthesis routes are not environmentally safe and the obtained “artificial” vanillin is usually considered to be of lower quality due to the lack of many trace components which substantially contributed to the flavor of the “natural” product.

Nowadays, 15% of the overall vanillin production comes from lignin, more precisely from lignosulfonates. Among all of the products that can be produced by lignin oxidation, vanillin constitute the most well-known and valuable product. Recently, eugenol, isoeugenol and ferulic acid have been used as substrates for vanillin manufacturing due to their economic and commercial availability. These compounds are easily derived from lignin and have the common structural unit with that of vanillin, being potentially useful for vanillin production *via* simple oxidation pathways.¹²⁻¹⁴ Photocatalytic oxidation has been reported for the production of vanillin where TiO₂-based materials have been used as effective catalysts in recent years.¹⁵⁻¹⁸ Although the conversion was high in some cases, vanillin selectivity was never significant. Another problem related to the slow reaction rates, unsuitable for commercial production. As a result, chemical oxidation pathways were also followed. To achieved faster kinetics and better selectivity of vanillin homogeneous catalysts based on different transition metal salts/complexes were employed.^{14 19-21} However, the selectivity of vanillin still remains an important issue.

In this work, we report the mechanochemical design of transition metal based catalyst supported on reduced graphene oxide support for the oxidation of isoeugenol into vanillin using H_2O_2 as oxidant. The materials were prepared using simple and effective ball milling approach and characterized by different techniques.

3.2.2. Materials and Methods

3.2.2.1 Preparation of materials

In a typical synthesis of ball-milled materials, reduce graphene oxide (RGO) support, together with an appropriate amount of the iron precursor ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) to reach a theoretical 1% iron loading, was ground by using a Retsch-PM-100 planetary ball mill with a 25 mL reaction chamber and 8 mm stainless steel ball. Milling was conducted at 350 rpm for 10 min. The same protocol was used to design a 1% Co catalyst using the Co precursor $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Graphene oxide was kindly donated by Nano Innova Technologies SL (www.nanoinnova.com).

3.2.2.2. Characterization of Materials

Materials were characterized by using N_2 physisorption, powder X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT). N_2 adsorption measurements were performed at 77 K by using a Micromeritics ASAP 2000 volumetric adsorption analyzer. The samples were degassed for 24 h at 30 °C under vacuum ($P_0 < 10^{-2}$ Pa) and subsequently analyzed. Surface areas were calculated according to the BET (Brunauer-Emmet-Teller) equation. Mean pore size diameter and pore volumes were measured from porosimetry data by using the BJH (Barret-Joyner-Halenda) method. Wide-angle X-ray diffraction experiments were performed on a Pan-Analytic/Philips X'pert MRD diffractometer (40 kV, 30 mA) with Cu K_α ($\lambda = 0.15418$) radiation. Scans were performed over a 2θ range between 10-80°

at step size of 0.0188 with a counting time per step of 5 s. TEM images of the samples were recorded on JEM 2010F (JEOL) and Phillips Analytical FEI Tecnai 30 microscopes. SEM micrographs were recorded on a JEOL-SEM JSM-6610 LV scanning electron microscope in backscattered electron model at 3/15 kV. DRIFT spectra were recorded on a PIKE Technologies MB 3000 ABB at room temperature.

3.2.3. Results and Discussion

The supported RGO materials were characterized by using several techniques including BET, SEM, TEM, XRD, and IR spectroscopy. N₂ adsorption/desorption isotherms of reduced grapheme sample (Fig. 1 (a)) can be classified as type IV corresponding to the mesoporous materials. The RGO sample showed a BET surface area of 103 m² g⁻¹ with a pore diameter of 39 nm and pore volume 0.74 cm³ g⁻¹. After the ball milling with the metal precursors, mesoporous structure of RGO was found to be partially collapsed as observed from BET isotherms in Fig. 1 (b and c). BET surface areas of metal supported RGO materials consequently decreased, with increased pore diameter and pore volume as a consequence of the structure deterioration observed after milling. Additional macroporosity (interparticular) was created upon milling, which increased both pore diameter and volume. SEM results also support the observation from BET analysis. The mesoporous nature of the RGO can be easily observed from SEM images (Fig 2. (a and b)), whereas metal supported RGO materials show smooth surface with decreased crystallinity.

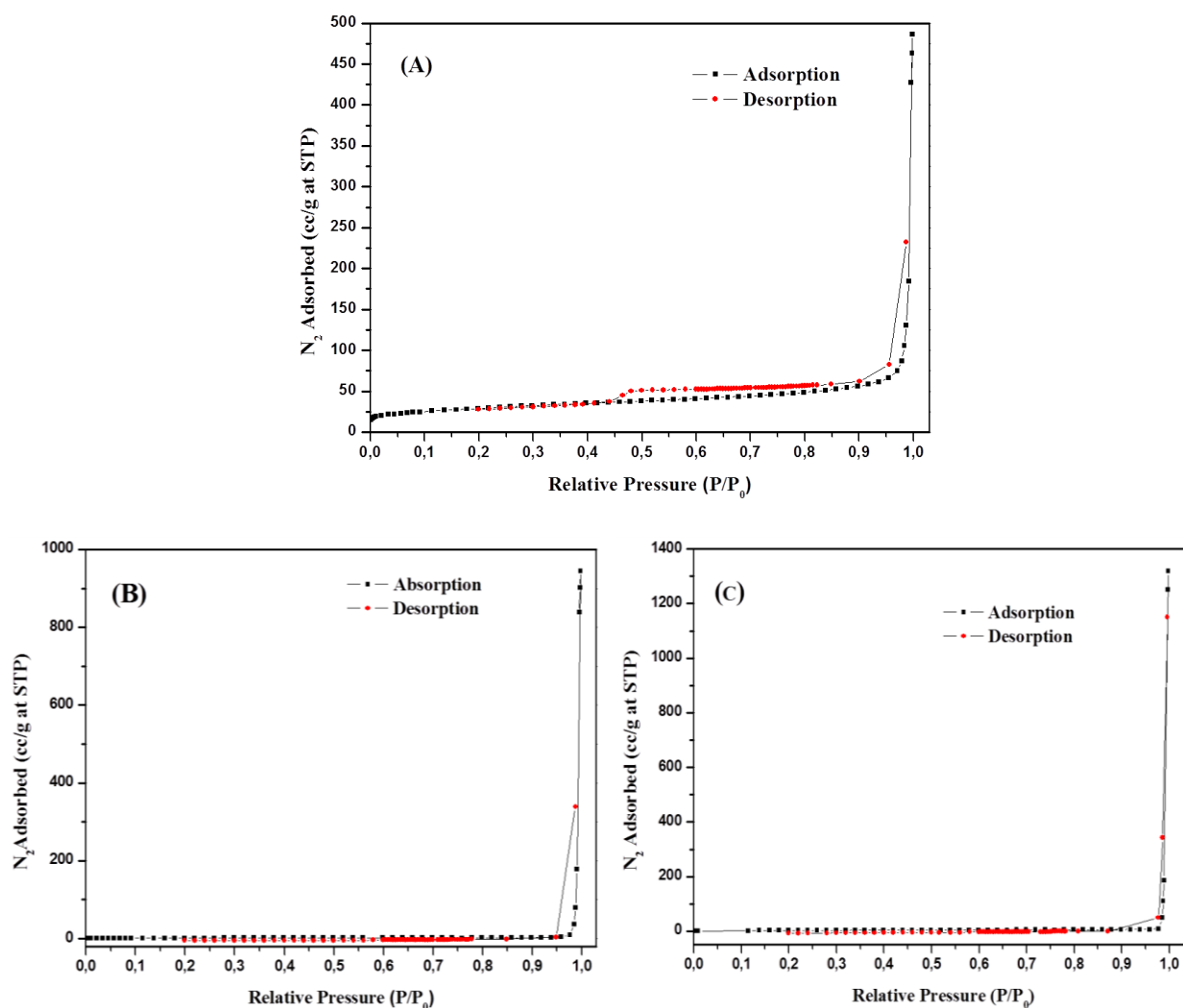


Figure 1. N₂ isotherms of (a) RGO, (b) Fe-RGO, and (c) Co-RGO.

Table 1. Textural properties of RGO and NPs supported RGO materials.

Material	$S_{\text{BET}}^{\text{[a]}}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$D_{\text{BJH}}^{\text{[b]}}$ (nm)	$V_{\text{BJH}}^{\text{[c]}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
RGO	103	39	0.74
1% Fe/RGO	7	205	1.46
1% Co/RGO	13	190	2.04

[a] S_{BET} : specific surface area was calculated by the Brunauer-Emmet-Teller (BET) equation.

[b] D_{BJH} : mean pore size diameter was calculated by the Barret-Joyner-Halenda (BJH) equation.

[c] V_{BJH} : pore volumes were calculated by the Barret-Joyner-Halenda (BJH) equation.

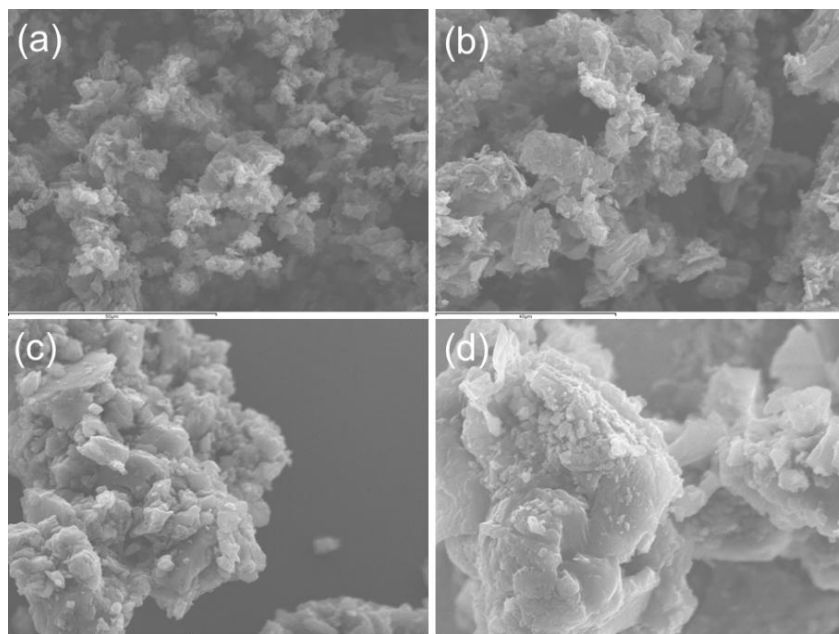


Figure 2. SEM images of (a and b) RGO, (c) 1%Fe/RGO, and (d) 1% Co/RGO.

TEM images of RGO materials with different thickness show a sheet like morphology with different transparencies (Figure 3). Dark areas indicate the thick stacking nanostructure of several grapheme oxide and/or grapheme layers with some amount of oxygen functional groups. The higher transparency areas indicate much thinner films of a few layers reduced grapheme oxide resulting from stacking nanostructure exofiliation. A significant collapse of the structure could be observed upon metal incorporation (see Figure 3, images c and d), although several domains remained to be almost unchanged as compared to those of RGO (see Figures 3f).

X-ray diffraction patterns of RGO-supported materials are shown in Figure 4. Two characteristic peaks at $2\theta = 26^\circ$ and $2\theta = 43^\circ$ correspond to the typical RGO material. The broad nature of the peak confirms the highly amorphous nature of the RGO support. A closer look at the figures pointed out the presence of iron in the form of FeO/Fe₂O₃ mixture (mixed phases) as compared to a more pure CoO phase in the case of Co. Due to the amorphous nature of RGO and low metal loading, the corresponding metal oxide peaks could not be well resolved.

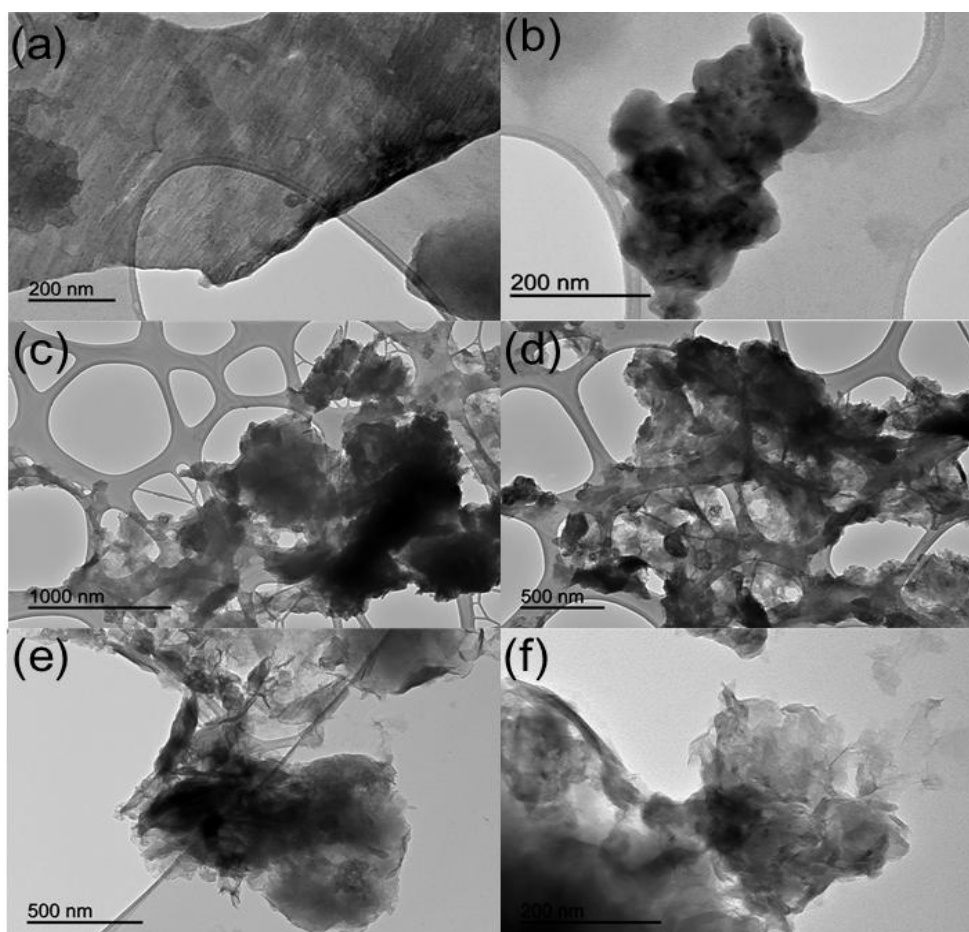


Figure 3. TEM micrographs at different magnifications of (a and b) RGO, (c and d) 1% Fe/RGO, and (e and f) 1% Co/RGO.

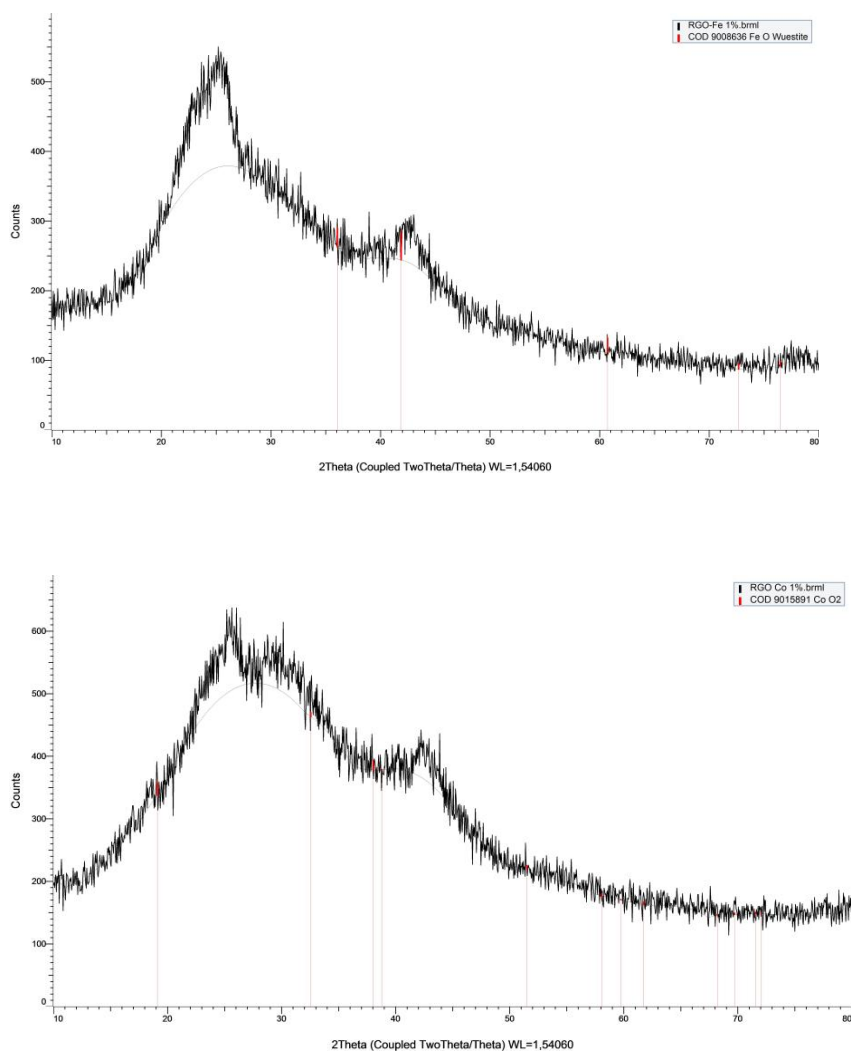


Figure 4. Powder XRD patterns of RGO supported Fe and Co NPs.

Additionally, IR spectra showed that there is no such peak in the range of 1700-1740 cm^{-1} , indicating the absence of any oxidized groups such as carbonyl or carboxylic acid groups. One peak at around 1600 cm^{-1} could be observed that correspond to C=C from aromatic groups.

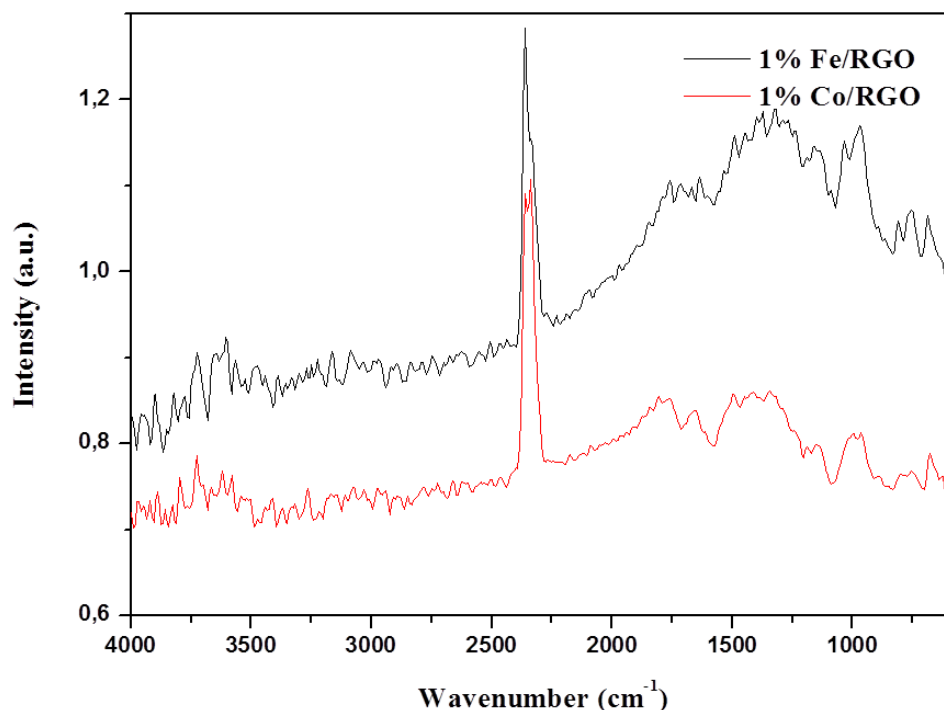


Figure 5. IR spectra of 1% Fe/RGO and 1% Co/RGO catalysts collected by using diffuse reflectance infrared transform spectroscopy (DRIFT) at room temperature.

Table 2 summarizes the experimental results for the oxidation of isoeugenol using supported RGO catalysts. Reaction conditions were optimized under various conditions. Blank runs (in absence of catalysts) were also performed, with a low conversion in the systems, which could be attributed to the effect of strong oxidizing agent H_2O_2 . However, the reaction produced higher amount of ether compounds with a very low selectivity to vanillin. When RGO was used as catalyst, the conversion increased but the selectivity of vanillin was still lower than other side products. Importantly, metal incorporation on RGO support significantly increased both conversion and vanillin selectivity in the systems (Table 2, entries 3, 4).

The optimum results were obtained after 2 h of reaction as seen in results from Table 2. Fe-containing catalyst was found to be more selective as compared to Co at similar conversions under otherwise identical reaction conditions. After prolonged reaction times, Fe/RGO remained selective towards vanillin, but Co/RGO experience a significant drop in selective (although the conversion increased). This could be explained by the strong oxidizing nature of Co that might facilitate further reactions of vanillin to other compounds.

Table 2. Results for the catalytic oxidation of isoeugenol.^[a]

Entry	Catalyst	Time (h)	Conversion (mol%)	Selectivity (mol%)		
				Vanillin	Diphenylethe r	Other s
1	Blank	2	18	7	84	9
2	RGO	2	39	26	47	27
3	1% Fe/RGO	2	61	63	8	29
4	1% Co/RGO	2	60	32	9	59
5	Blank	3	19	8	79	13
6	RGO	3	41	25	47	28
7	1% Fe/RGO	3	64	58	13	29
8	1% Co/RGO	3	70	27	6	67
9	Blank	5	20	11	73	16
10	RGO	5	54	19	30	51
11	1% Fe/RGO	5	64	54	13	33
12	1% Co/RGO	5	75	21	4	75
13	Blank	7	22	16	70	14
14	RGO	7	59	26	23	51
15	1% Fe/RGO	7	62	52	14	34
16	1% Co/RGO	7	81	19	2	79

[a] Reaction conditions: 5 mmol isoeugenol, 1.2 mL H₂O₂, 8 mL acetonitrile, 0.1 g catalyst, 90 °C.

3.2.4. Conclusions

Simple mechanochemical ball milling process was used to prepare highly active transition metal supported reduced grapheme oxide catalysts. The catalysts were used to produce highly useful aromatic compound, vanillin, by oxidizing naturally abundant isoeugenol. The catalysts showed good activity and vanillin selectivity at mild reaction conditions using H₂O₂ as oxidizing agent. Better selectivity was observed for the Fe-based catalyst.

3.2.5. Acknowledgments

Rafael Luque gratefully acknowledges Consejería de Ciencia e Innovación, Junta de Andalucía for funding Project P10-FQM-6711 and MINECO for funding under Project CTQ2016-78289-P.

3.2.6. References

1. Stanzione, Iii J.F.; Sadler, J.M.; La Scala, J.J.; Reno, K.H.; Wool, R.P., Vanillin-based resin for use in composite applications. *Green Chemistry* **2012**, 14, 2346-2352.
2. Fache, M.; Boutevin, B.; Caillol, S., Vanillin, a key-intermediate of biobased polymers. *European Polymer Journal* **2015**, 68, 488-502.
3. Harvey, B. G.; Guenther, A.J.; Meylemans, H.A.; Haines, S.R.L.; Lamison, K.R.; Groshens, T.J.; Cambrea, L.R.; Davis, M.C.; Lai, W.W., Renewable thermosetting resins and thermoplastics from vanillin. *Green Chemistry* **2015**, 17, 1249-1258.

4. Llevot, A.; Grau, E.; Carlotti, S.; Grelier, S.; Cramail, H., From Lignin-derived Aromatic Compounds to Novel Biobased Polymers. *Macromolecular Rapid Communications* **2016**, 37,9-28.
5. Fache, M.; Boutevin, B.; Caillol, S., Vanillin Production from Lignin and Its Use as a Renewable Chemical. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2016**, 4,35-46.
6. Dignum, M.J.W.; Kerler, J.; Verpoorte, R., Vanilla production: technological, chemical, and biosynthetic aspects. *Food Reviews International* **2001**, 17,119-120.
7. Serra, S.; Fuganti, C.; Brenna, E., Biocatalytic preparation of natural flavours and fragrances. *Trends in Biotechnology* **2005**, 23, 193-198.
8. Hua, D.; Ma, C.; Lin, S.; Song, L.; Deng, Z.; Maomy, Z.; Zhang, Z.; Yu, B.; Xu, P., Biotransformation of isoeugenol to vanillin by a newly isolated *Bacillus pumilus* strain: Identification of major metabolites. *Journal of Biotechnolog* **2007**, 130, 463-470.
9. Gallage, N.J.; Hansen, E.H.; Kannangara, R.; Olsen, C.E.; Motawia, M.S.; Jørgensen, K.; Holme, I.; Hebelstrup, K.; Grisoni, M.; Møller, B.L., Vanillin formation from ferulic acid in *Vanilla planifolia* is catalysed by a single enzyme. *Nature Communications* **2014**, 5, 4037.
10. Rodrigues Pinto, P.C.; Borges da Silva, E.A.; Rodrigues, A.E., *Lignin as Source of Fine Chemicals: Vanillin and Syringaldehyde*, in *Biomass Conversion: The Interface of Biotechnology, Chemistry and Materials Science*, ed by Baskar C, Baskar S and Dhillon SR. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2012**, 381-420.
11. Huang, W.B.; Du, C.Y.; Jiang, J.A.; Ji, Y.F, Concurrent synthesis of vanillin and isovanillin. *Research on Chemical Intermediates* **2013**, 39, 2849-2856.

12. Mishra, S.; Sachan, A.; Sachan, S.G., Production of natural value-added compounds: an insight into the eugenol biotransformation pathway. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* **2013**, 40, 545-550.
13. Luu, T.X.; Lam, T.; Le, T.; Duus, F., Fast and Green Microwave-Assisted Conversion of Essential Oil Allylbenzenes into the Corresponding Aldehydes via Alkene Isomerization and Subsequent Potassium Permanganate Promoted Oxidative Alkene Group Cleavage. *Molecules* **2009**, 14, 3411-3424.
14. Gusevskaya, E.V.; Menini, L.; Parreira, L.A.; Mesquita, R.A.; Kozlov, Y.N.; Shul'pin, G.B., Oxidation of isoeugenol to vanillin by the .H₂O₂.vanadate.pyrazine-2-carboxylic acid. reagent. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2012**, 363-364,140-147.
15. Augugliaro, V.; Camera-Roda, G.; Loddo, V.; Palmisano, G.; Palmisano, L.; Parrino, F.; Puma, M.A., Synthesis of vanillin in water by TiO₂ photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, 111-112, 555-561.
16. Parrino, F.; Augugliaro, V.; Camera-Roda, G.; Loddo, V.; López-Muñoz, M.J.; Márquez-Álvarez, C.; Palmisano, G.; Palmisano, L.; Puma, M.A., Visible-light-induced oxidation of trans-ferulic acid by TiO₂ photocatalysis. *Journal of Catalysis* **2012**, 295, 254-260.
17. Camera-Roda, G.; Augugliaro, V.; Cardillo, A.; Loddo, V.; Palmisano, G.; Palmisano, L.; Apervaporation photocatalytic reactor for the green synthesis of vanillin. *Chemical Engineering Journal* **2013**, 224, 136-143.
18. Di Paola, A.; Bellardita, M.; Megna, B.; Parrino, F.; Palmisano, L., Photocatalytic oxidation of trans-ferulic acid to vanillin on TiO₂ and WO₃-loaded TiO₂ catalysts. *Catalysis Today* **2015**, 252,195-200.
19. Mao, H.; Wang, L.; Zhao, F.; Wu, J.; Huo, H.; Yu, J., Cobalt-catalyzed Aerobic Oxidation of Eugenol to Vanillin and Vanillic Acid. *Journal of the Chinese Chemical Society* **2016**, 63, 261-266.

20. Adilina, I.B.; Hara, T.; Ichikuni, N.; Shimazu, S., Oxidative cleavage of isoeugenol to vanillin under molecular oxygen catalysed by cobalt porphyrin intercalated into lithium taeniolite clay. *Journal of Molecular Catalyst A: Chemical* **2012**, 72-79.

21. Salanti, A.; Orlandi, M.; Tolppa, E.L.; Zoia, L., Oxidation of Isoeugenol by Salen Complexes with Bulky Substituents. *International Journal of Molecular Sciences* **2010**, 11,912-926.

3.3. Sewage Sludge Derived Material as Efficient Catalysts for the Selective Production of Vanillin from Isoeugenol

Ana Franco¹, João Fernandes de Souza², Paula Fabiane Pinheiro do Nascimento², Marcelo Mendes Pedroza², Luciene Santos de Carvalho², Enrique Rodriguez-Castellón³, Rafael Luque^{1 4 *}

¹ *Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie (C-3), Ctra Nnal IV-A, Km 396, 14014, Córdoba (Spain), e-mail: rafael.luque@uco.es*

² *Departamento de Engenharia Química, Instituto de Química, Laboratório de Tecnologias Energéticas, Universidad Federal do Rio Grande do Norte, 59078-970, Natal (Brazil).*

³ *Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071, Málaga (Spain).*

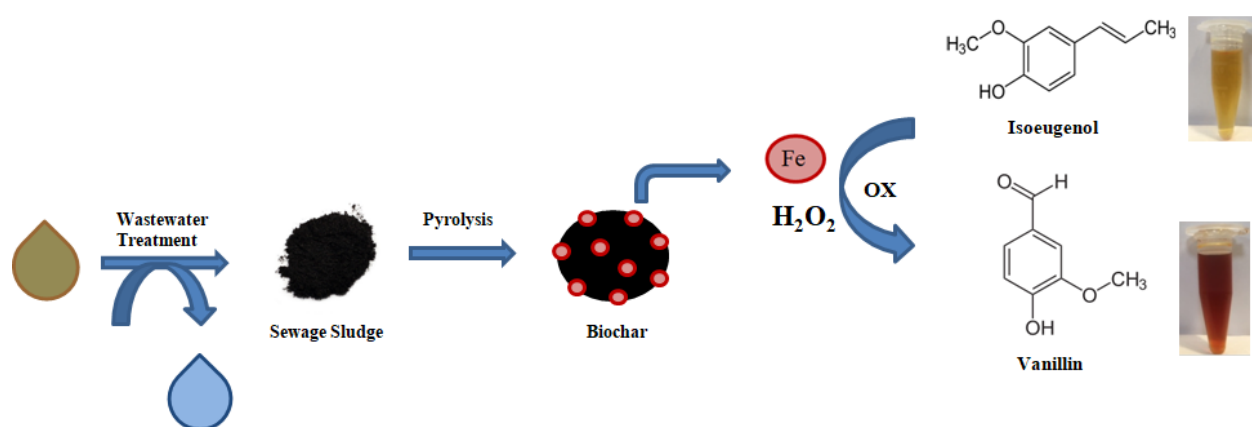
⁴ *Peoples Friendship University of Russia (RUDN University), 6 Miklukho-Maklaya str., 117198, Moscow, Russia.*

Abstract

Sewage sludge, a by-product from wastewater treatment, is one of the most abundant residues in urban areas. Its high carbon and ash content makes it an interesting waste to be potentially converted into novel materials via carbonization. In this work, we report the use of a sewage sludge materials as catalyst for the selective oxidation of isoeugenol to vanillin. High conversion (80%) and selectivity to vanillin (65%) were obtained after one hour of reaction. Excellent material stability was observed after different catalytic reuses increasing the effectiveness of this material for catalytic applications.

Keywords: sewage sludge, biochar, oxidation, vanillin, H_2O_2

Graphical Abstract



Sewage sludge waste was successfully valorized into a cheap, robust and sustainable iron oxide based catalyst for the selective production of vanillin from isoeugenol

3.3.1. Introduction

Global population is rapidly growing demanding more energy and natural resources concomitantly generating large amounts of residues which compromise the environmental sustainability of the planet. Waste derived from industry and domestic activities presents a high risk to the environment due its uncontrolled nature and large generated amounts. Residues produced during water treatment have generally no economic interest so these are eliminated “*in situ*” at the expense of high energy and pollution costs. New methods to recycle and reuse waste feedstocks have become an important goal in order to develop sustainable chemicals and materials.

Wastewater is one of the most abundant residues produced that has to be treated prior to recirculation into the pipeline system. Sewage sludge, a by-product from wastewater treatment, comprises of several organic compounds including proteins, carbohydrates or lipids and inorganic matter (i.e. ashes).^{1 2} Traditionally sewage sludge has been disposed in landfill sites or managed via composting or farmland use. However, stricter regulations and environmental concerns have urged to replace these applications due the hazardous components that might still be contained in sewage sludge including pathogens, heavy metals, pharmaceuticals or organic pollutants.³⁻¹¹

Taking into account the chemical composition of this sewage sludge, such solids has been transformed into carbonaceous materials i.e. biochar via pyrolysis. Biochar is a carbonaceous material obtained from biomass (e.g. wood, coal, coconut shells, etc.) after thermal decomposition at high temperatures that has found to date extensive applications as absorbent^{12 13 14}, biofuel^{15 16} or more recently as heterogeneous catalyst. Catalytic applications reported for biochars or similar biomaterials directly relate to the inorganic elements contained in its composition and specific textural properties after pyrolysis with anyhow reduced activities as compared to traditional/conventional catalysts.

The main challenge in vanillin synthesis still lies in a required robust and stable system able to produce vanillin in high selectivities.^{17 18 19}

Vanillin can be obtained from lignocelulosic feedstock via natural extraction. In fact, vanillin was industrially produced until the 70s from lignin but the industrial plants closed due to environmental reasons.²⁰ Such natural extraction was somehow restarted in recent years and currently represents a 1% of the total production due to a long and not economic feasible process.²¹ Biochemical and biotechnological approaches have been reported as a sustainable alternative by the use of enzymes. These processes have numerous disadvantages that include long reaction times, post-extraction steps or the difficulty to select a competitive strain of microorganism to be used in industry.^{17 18 19} To overcome the current problems in vanillin production, synthetic routes have been developed to produce vanillin from petroleum-derived intermediates via Riedel process.^{22 23} These methodologies are indeed very efficient but they are not safe and environmentally friendly.

Biomass derived materials have become a promising alternative to replace traditional petroleum derived chemicals. In this work, we report the production of vanillin from a lignin derived compound, isoeugenol, using a biomaterial derived from thermally decomposed sewage sludge as a highly active and stable catalyst. Isoeugenol is a phenolic compound that can be obtained from lignin-derived products upon depolymerisation²⁴⁻²⁶ (mainly from eugenol, following a biosynthetic pathway from L-tyrosine via *p*-coumaric acid and coniferaldehyde intermediates among others). Isoeugenol is mainly produced by some plants (*Cananga odorata*) as an essential oil component such as ylang-ylang by enzymatic processes²⁷ or by microorganism using ferulic acid as precursor.²⁸

Heterogeneous catalyst (e.g. photocatalysts) or salt complexes have been employed in the selective oxidation of isoeugenol to vanillin.^{29 30} Iron oxide nanoparticles supported in different materials (grapheme, silica, etc) are able to efficiently perform the oxidation of isoeugenol to vanillin. High conversion and selectivity to vanillin was achieved by the use of vaniros nano(bio)catalysts solving the low selectivity to vanillin reported using other materials.³¹⁻³⁴ To date, all previously reported work from our group has been related to the design of pure synthetic materials (e.g. grapheme and aluminosilicate-based iron and cobalt catalysts) as compared to the present work which discloses, for the first time, the preparation of a waste-derived iron-containing material for efficient isoeugenol conversion to vanillin.

A sewage sludge-derived waste material from the Tocantins region in Brazil has been employed in this work which exhibited an unusually high iron content. The selective oxidation of isoeugenol to vanillin was selected as a model reaction due the importance of find new sustainable routes in the production of high value products. Hydrogen peroxide was chosen as green oxidizing agent due the exclusive generation of water as reaction byproduct and its inherent safety and simplicity as compared to widespread peroxyacids.^{31 32}

3.3.2. Materials and Methods

3.3.2.1. Sample Sourcing

Sewage sludge from the city of Palmas (Tocantins, Brazil) was employed to obtain the biochar catalyst. Sewage sludge was dried in an oven at 70°C for 24 hours and subsequently subjected to a thermal treatment at 500°C (nitrogen flow rate of 50 mL/min). The experimental procedure was performed at a laboratory-scale pyrolytic plant installed at the Laboratory of Biomass and Biofuels of the Chemical Engineering Department of the Federal University of Rio Grande do Norte (UFRN). A rotary cylinder reactor with a length of 100 cm and a capacity to process up 1 kg of biomass/h was used to obtain biomaterials from different feedstocks.

3.3.2.2. Biochar Treatment

Sewage sludge biomaterial was washed with dichloromethane (purity 99.5%), hydrated ethanol and distilled water to eliminate drifts of bio-oil aerosol from the pyrolysis process. Dichloromethane (50 mL) was added to 10 g of biochar under magnetic stirring from 30 minutes at room temperature and then was vacuum filtered. This procedure was repeated three times. The material obtained was washed with 100 mL of hydrated ethanol for 30 minutes under magnetic stirring at 60 °C and filtered

under vacuum. This step was performed in order to remove dichlorometahen from charcoal. During filtration distilled water was added to biochar until pH of the filtrate approached 6.5. To finish the process, the biochar was dried in an oven at 100 °C for 24 hours. The final synthesized material was denoted as SSB standing for Sewage Sludge derived biomaterial.

3.3.2.3. Material Characterization

Materials were characterization by using N₂ physisorption, thermogravimetric analysis (TG-DTG), X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDX), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and elemental analysis.

Thermogravimetric analyses were performed in a METTLER TOLEDO model TG-DTG provided with a Pfeiffer Vacuum model Thermostar GSD 320.

N₂ adsorption measurements were performed using a Micromeritics ASAP 2420. Surface area was calculated according to the BET (Brunauer-Emmet-Teller) equation. Mean pore size diameter and pore volumes were measured from porosimetry data by using BJH (Barret-Joyner-Halenda) method.

Chemical elemental analysis (C,N,H and S) was carried out using a LECO CHNS 932 analyzer through the combustion of the samples at 1100 °C in pure oxygen

X-ray diffraction experiments were performed in a XRD 700 model with Cu K_α ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) radiation. Scans were performed over a 2θ range between 5-120° with a scan speed corresponding to 1.20°/min.

X-ray fluorescence analysis was perform in a EDX-7 model using a rhodium tube radiation. X-ray fluorescence (XRF) was performed in a Shimadzu equipment, model EDX-720 where the samples were placed in a polypropylene sampler under synthetic air atmosphere. Radiation was produced from a rhodium tube, reading through the sodium to uranium channel.

SEM-EDX analyses were conducted a dual beam microscope, Helios Nanolab 650 from FEI with a Schottky field emission source (FESEM) and equipped with a X-Max (500 mm²) Silicon Drift Detector (SSD) from Oxford Instruments. The typical setting was an accelerating voltage of 10kV for secondary electron images.

X-ray photoelectron spectra (XPS) were recorded in a Physical Electronics PHI 5700 spectrometer with non-monochromatic Mg-K α radiation (300 W, 15 kV, and 1256.5 eV). Spectra of pelletized samples were recorded under constant pass energy mode at 29.35 eV using a 720 μ m diameter area. Charge referencing was measured against adventitious carbon (C 1s at 284.8 eV). A PHI ACCESS ESCA-V6.0 F software package was used for acquisition and data analysis. A Shirley-type background was subtracted from the signals. Recorded spectra were always fitted using Gaussian-Lorentzian curves in order to determinate more accurately the binding energy of the different element core levels.

3.3.2.3. Catalytic Activity Experiments

In a typical experiment, acetonitrile (8 mL), H₂O₂ (50% v/v, 1.2 mL), isoeugenol (5 mmol) and 0.1 g of SSB were heated at 90 °C under continuous stirring in a carousel station (Radleys TechTM). Samples were filtrated and analysed by GC using an Agilent 7890 instrument fitted with a capillary column Petrocol 100 m x 0.25 mm x 0.5 μ m and a flame ionization detector (FID). The final results were confirmed by GC-MS in a Agilent GC-MS 5977B/7820A fitted with the same column.

3.3.3. Results and Discussion

Different characterization techniques were employed to study SSB properties and its subsequent potential use as a green catalyst in the selective oxidation of isoeugenol to vanillin. The elemental composition of materials derived from sewage sludge strongly depends on wastewater treatment.³⁵ The pyrolysis step changes its elemental composition due to the elimination of volatile compounds and biodegradable matter at the expense on an increase in the content of inorganic elements.³⁶ SSB elemental composition (Table 1) confirmed this fact by the low carbon percentage present due to the loss of most organics during pyrolysis. Nitrogen, sulphur and phosphorous content depend on wastewater treatment and its concentration normally decreases with an increase of pyrolysis temperature. However, SSB exhibited a relevant percentage of such elements (Table 1).

TG-DTG curves (Figure 1) of uncalcined dried sewage sludge showed a number of mass losses in the decomposition pattern. The biodegradable material fraction decomposes at 200-300 °C while organic polymers and non-degradable materials decomposed at higher temperatures (300-450 °C). Importantly, no obvious mass loss (< 5%) takes place at temperatures higher than 500 °C, which is the rationale behind the selected thermal decomposition temperature of the dry sewage sludge waste feedstock from this work

Table 1. Elemental analysis (C, H, N and S) for sewage sludge derived material.

Material	% C	% H	% N	% S
SSB	23.98	1.85	2.80	2.29

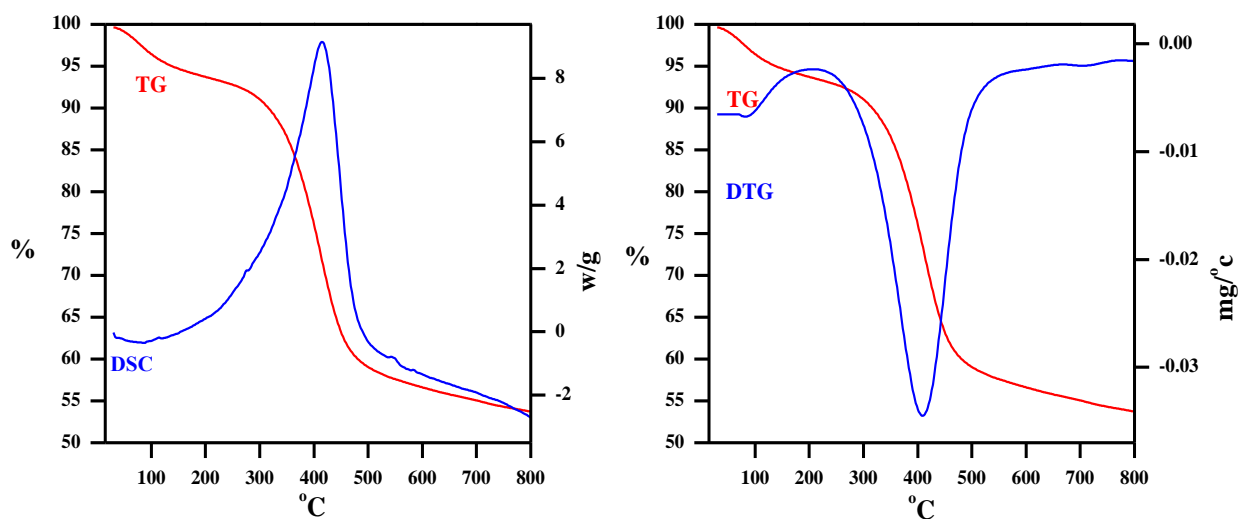


Figure 1. TG-DSC and TG-DTG analysis for sewage sludge derived biochar (SSB).

X-ray diffraction patterns in Figure 2 showed the characteristic peaks corresponding to a high crystalline silica quartz-type of material (silica).³⁷ The inorganic composition was investigated by X-ray fluorescence (Table 2) where the concentration values are normalized to 100%, but the sum weight % was 65.2 wt% (before normalization to 100%). Multiple metal species were detected showing a relevant inorganic composition in SSB. Alumina and silica were found to be present in high content (ca. 40.6% altogether) although iron was found the most abundant element detected in the analysis (ca. 40%). Other metal contained in the material included Ca, Ti, Zn, K and Ni. Energy dispersive X-ray spectroscopy showed an excellent dispersion for all elements, with no observed agglomerates (Figure 3).

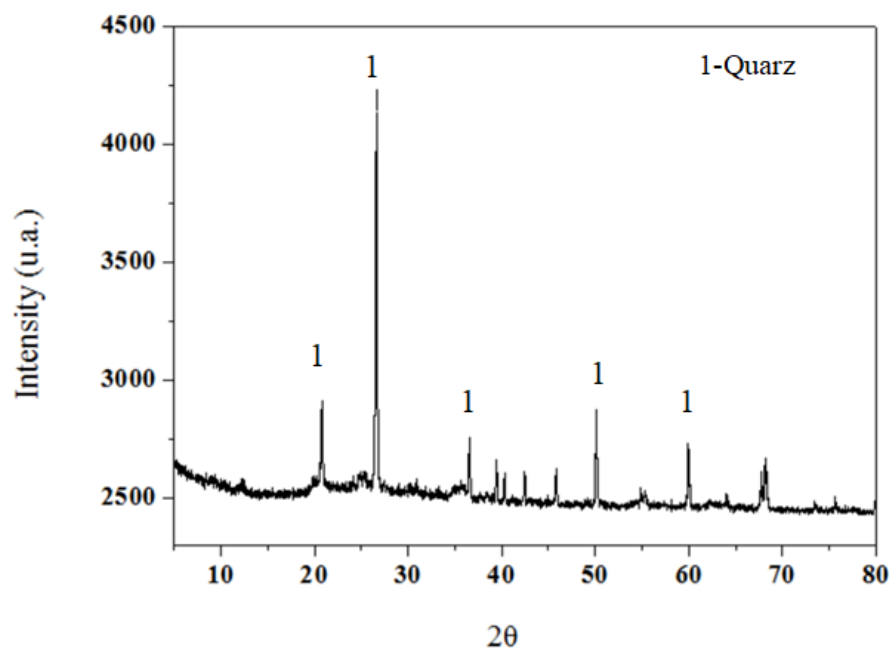


Figure 2. XRD pattern of SSB.

Table 2. Chemical composition of the material derived from sewage sludge (SSB) (% mass) using X-Ray Fluorescence (XRF). Values are normalized to 100%

Elements	SSB
Fe ₂ O ₃	40.0
SiO ₂	26.4
Al ₂ O ₃	14.2
SO ₃	10.0
P ₂ O ₅	3.7
CaO	1.9
TiO ₂	1.6
ZnO	0.6
ZrO ₂	0.5
Others	1.2
Others: K ₂ O, CuO, NiO, MnO, SrO	

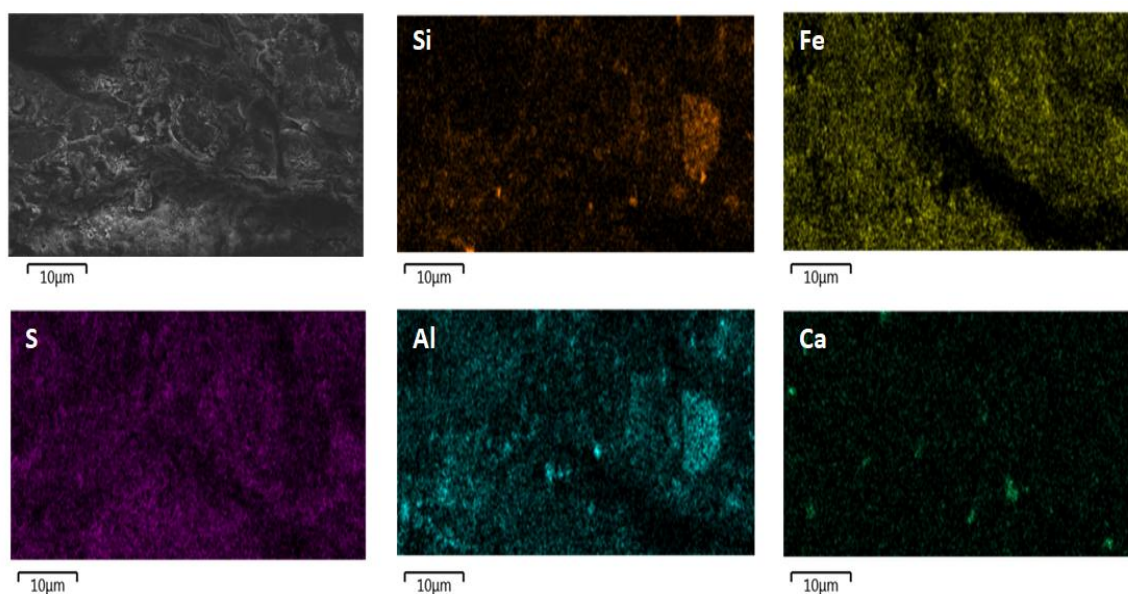


Figure 3. SEM-EDX analysis of SSB.

SSB textural properties have been summarized in Table 3. As expected, a BET surface area of $3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ was obtained, typical of a non-porous material. Nitrogen adsorption and desorption also support these results, with materials containing exclusively some interparticular macroporosity (no real porosity, Figure 4).³¹⁻³⁸ The morphology of SSB was also investigated by Scanning Electron Microscopy (Figure 5), which showed an irregular morphology and different particle sizes in the range of 20 to 200 μm were clearly observed.

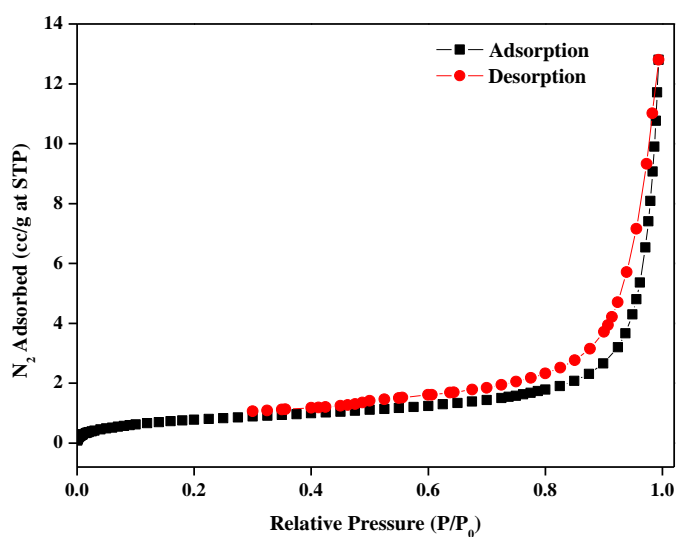


Figure 4. N_2 physisorption isotherm of SSB material

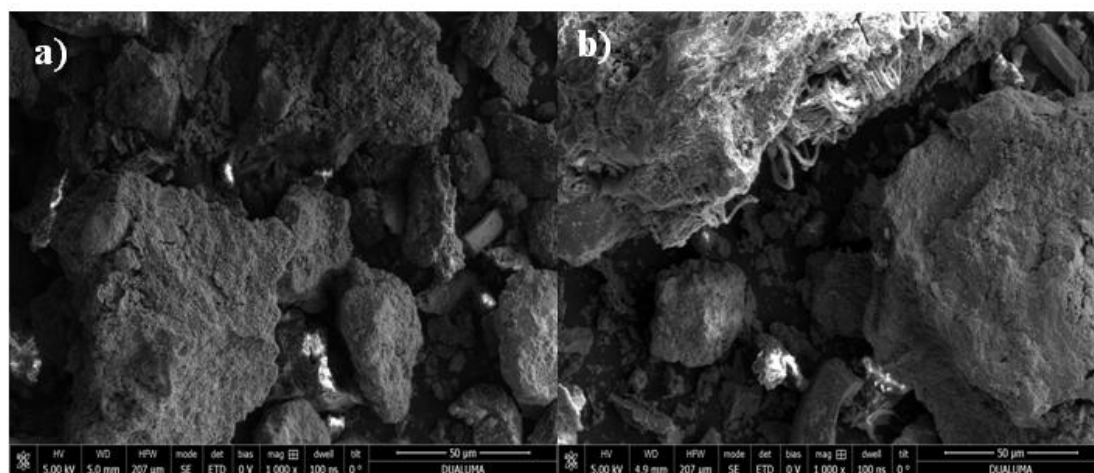
Table 3. Textural properties of sewage sludge derived biomaterial (SSB).

Sample	S_{BET}^a (m^2g^{-1})	D_{BJH}^b (nm)	V_{BJH}^c (cm^3g^{-1})
SSB	<5	-	0.02

^a S_{BET} : specific surface area was calculated by the Brunauer-Emmet-Teller (BET) equation.

^b S_{BJH} : mean pore size diameter was calculated by the Barret-Joyner-Halenda (BJH) equation.

^c V_{BJH} : pore volumes were calculated by the Barret-Joyner-Halenda (BJH) equation.

**Figure 5.** SEM images for sewage sludge derived biomaterial (SSB).

XPS analysis is shown in Figure 6. C 1s core level spectrum can be deconvoluted into three contributions related to different carbon species including adventitious and graphitic carbon (284.8 eV), C-O-C and C-OH (285.9 eV) and C=O (287.7 eV). Metal oxides found in SSB were confirmed by a characteristic peak (530.3 eV) in the O 1s spectra. Other contributions corresponding to silica and alumina are also present (533.5 eV). Different metal species were studied as alumina, silica and iron due their high concentration in SSB. Fe $2p_{3/2}$ signal could be deconvoluted into a intense peak at 710.9 eV due to Fe^{+3} and a characteristic shake-up satellite contribution at 717.7 eV, corresponding to a typical hematite phase (Fe_2O_3).³⁹

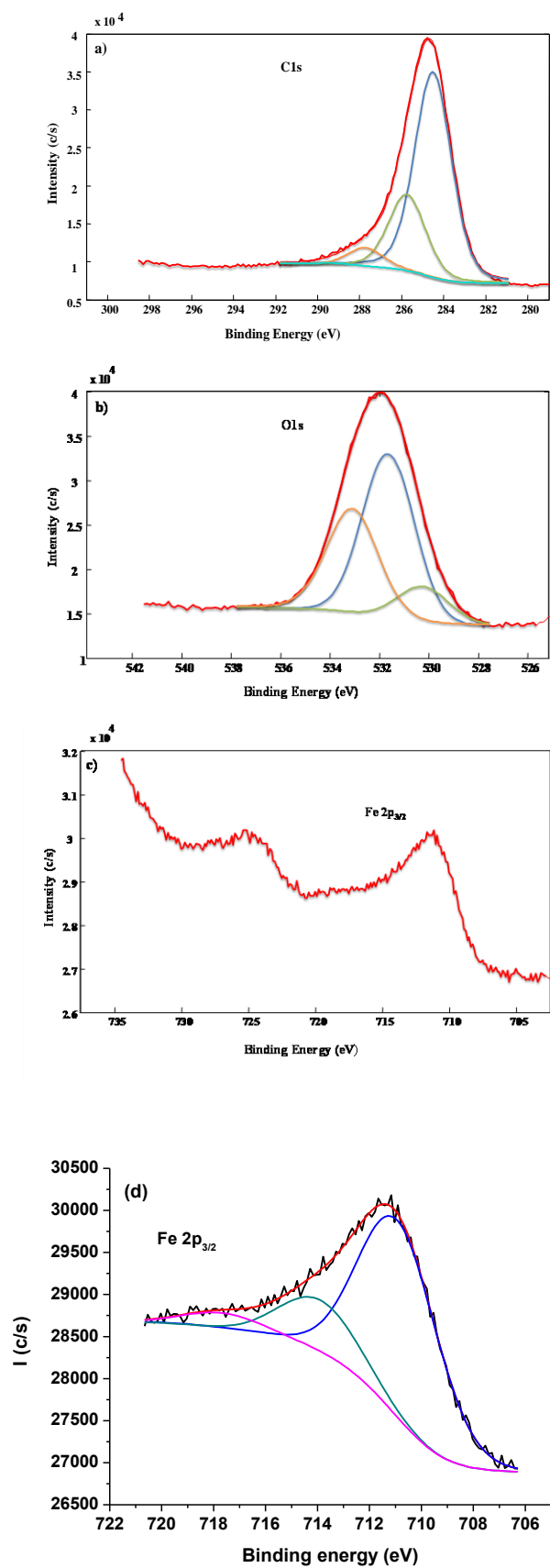


Figure 6. XPS spectra for C 1s (a), O 1s (b), Fe 2p (c) and deconvoluted Fe 2p_{3/2} of SSB.

Transition metal nanoparticles have been widely employed in several catalytic reactions.⁴⁰ Iron oxides (hematite phase) have been successfully employed in multiple catalytic processes including oxidations⁴¹, couplings⁴² and alkylation reactions.⁴³ Based on previous experience, SSB was subsequently tested as catalytic in the selective oxidation of isoeugenol to vanillin using hydrogen peroxide as oxidizing agent. Vanillin synthesis from isoeugenol is produced via an oxidation cleavage from C=C bond into C-C followed by cleavage into the aldehyde.⁴⁴

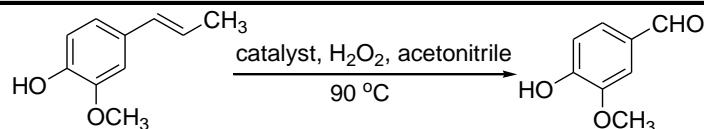
Blanks runs (no catalyst) provide low conversion and even a lower vanillin selectivity after several hours of reaction (Table 4, entries 1,6 and 11). The use of SSB as catalyst in the reaction provided a remarkable increase in conversion (up to 80%), with a significant selectivity to vanillin (65%, Table 4, entries 2,7 and 12). A diphenyl structure, obtained via oxidative radical coupling of quinone methide tautomers of isoeugenol or derivatives (i.e. two isoeugenol couple via their phenolic OH group, was detected among others as major reaction by-product).⁴⁵

Conversion/Selectivity vs time studies subsequently performed to investigate the catalytic activity during time (Figure 7). A rapid conversion increase was clearly observed at early reaction times (typically minutes) with a high selectivity to vanillin which remained almost unchanged with time.

Importantly, SSB stability was also investigated. Results present in Table 4 and Figure 8 clearly demonstrate that its catalytic activity remains almost unchanged after several reuses. Conversion of isoeugenol and selectivity to vanillin in the reused catalyst was almost identical to that of the fresh catalyst, proving the stability of SSB in the reaction media under the investigated optimum reaction conditions. ICP-MS of the reaction mixture and XRF as well as XPS of the reused SSB was also conducted in order to rule out the presence of leached iron species into solution from the catalyst. To our delight, both analyses supported the truly heterogeneous nature of the protocol for which no iron was observed in the final reaction mixture (< 0.5 ppm) and a similar iron content (41.2%) present in the reused SSB. Additionally, XPS analysis of reused (see Figure 9) confirmed the stability of iron on the surface of SSB, with no leaching or deactivation (phase changing) taking place after reaction. The deconvoluted Fe 2p_{3/2} spectra of the reused catalyst is rather similar to that of the fresh catalyst (Figure 6 (d)) with the main peak at 711.0 eV and the characteristic shake-satellite of hematite at

712.2 eV. These results confirmed the potential of SSB as an active and stable material iron-containing material with excelling catalytic activity in mild oxidation reactions.

Table 4. Catalytic results in the oxidation of isoeugenol to vanillin at different times using SSB as catalyst.^a



Entry	Catalysts	Time (h)	Conversion (% mol)	Selectivity (% mol)		
				Vanillin	Diphenyl ether	Others
1	Blank	1	<15	13	64	23
2	SSB	1	80	65	6	29
3	SSB-R1	1	70	60	9	31
4	SSB-R2	1	70	64	10	26
5	SSB-R3	1	64	63	9	28
6	Blank	2	<20	7	84	9
7	SSB	2	79	65	4	32
8	SSB-R1	2	73	63	9	28
9	SSB-R2	2	68	67	6	27
10	SSB-R3	2	63	59	10	31
11	Blank	8	22	15	65	20
12	SSB	8	75	63	5	32
13	SSB-R1	8	69	62	10	28
14	SSB-R2	8	69	62	7	31
15	SSB-R3	8	63	59	10	31

^a Reaction Conditions: Acetonitrile 8 mL, Isoeugenol 5 mmol isoeugenol, 1.2 mL H₂O₂, 90°C. Others include compounds such as lignin-like oligomers, etc.

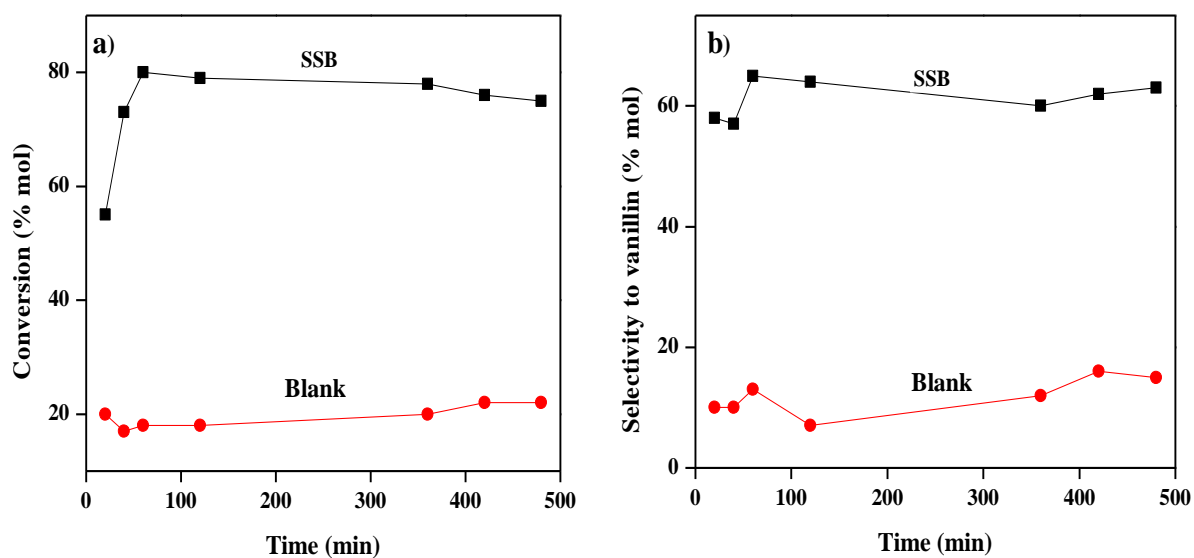


Figure 7. SSB kinetic profiles in terms of conversion (a) and selectivity to vanillin (b) in the selective oxidation of isoeugenol.

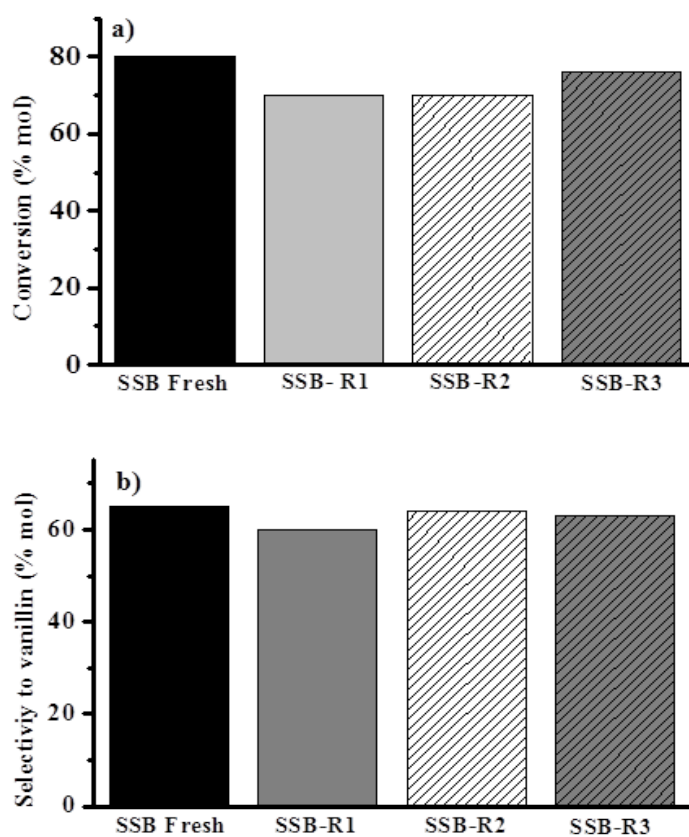


Figure 8. Catalytic activity comparison in terms of conversion (a) and selectivity (b) after catalyst reuses at 1 hour of reaction.

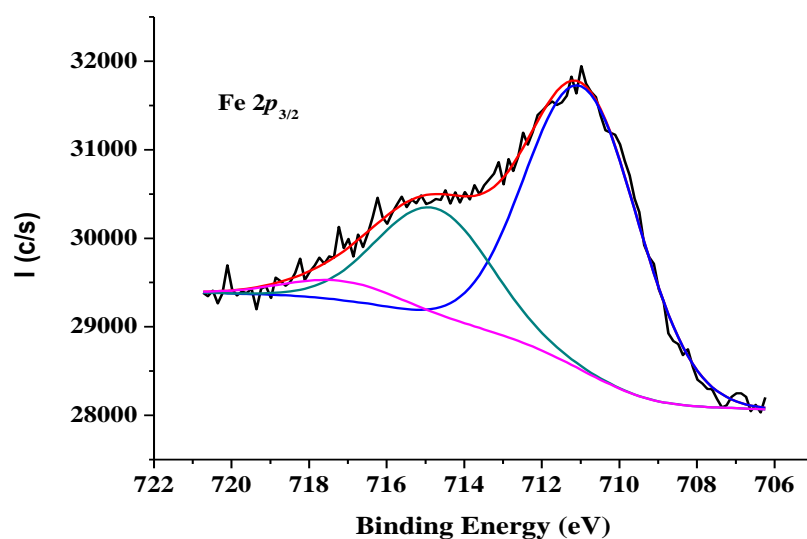
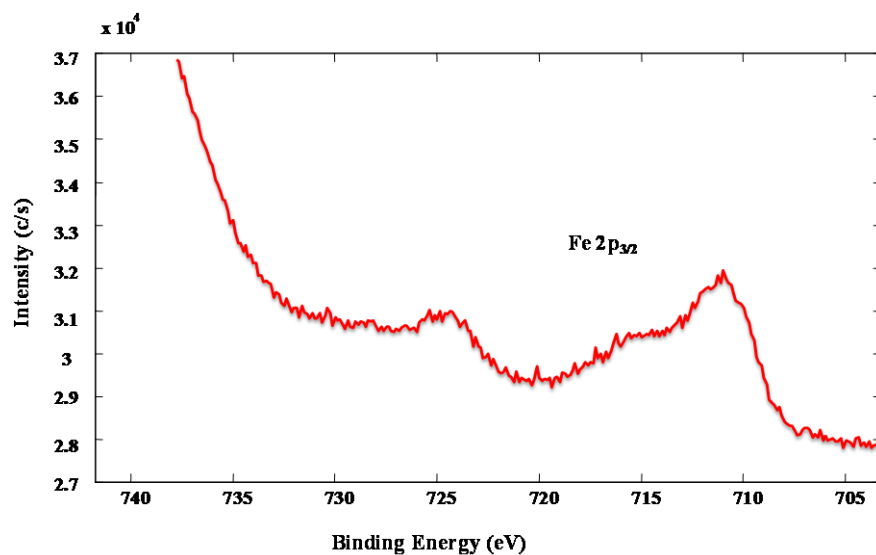


Figure 9. Fe 2p core level spectrum (up) and deconvoluted Fe 2p_{3/2} peak (down) of sewage sludge derived biochar after catalytic reuse.

3.3.4. Conclusions

A sewage sludge derived material was synthesized via simple pyrolysis of dried sewage sludge and employed as green chemistry in the selective oxidation of isoeugenol to vanillin possessed catalytic activity to perform oxidation reactions. The high iron content Fe_2O_3 in its composition (ca. 40%, hematite phase) probably confers it its excellent catalytic performance. Isoeugenol, a biomass derived product, was used as precursor to selectively obtain vanillin as major target product. High conversion and excellent selectivity were obtained using H_2O_2 as oxidizing agent. The synthesized material could be used in multiple catalytic cycles preserving its initial activity with no indication of leaching or deactivation due to loss of iron into solution. This work is a clearly example of the use of a biomass derived material, sewage sludge, as a green catalyst in the production of a high value product, vanillin.

3.3.5. Acknowledgments

Funding from MINECO is gratefully acknowledged from Rafael Luque under project CTQ2016-78289-P, co-financed with FEDER funds. Ana Franco gratefully acknowledges MINECO for the provision of a FPI contract (BES-2017-081560) associated to CTQ2016-78289-P. Enrique Rodríguez-Castellon also acknowledges MINECO for funding under CTQ2015-68951-C3-3-R and FEDER funds. Support from Universidad de Cordoba through Programa Galileo is also gratefully acknowledged. The publication has been prepared with support of RUDN University Program 5-100.

3.3.6. References

1. Alvarez, J.; Amutio, M.; Lopez, G.; Barbarias, I.; Bilbao, J.; Olazar, M., Sewage sludge valorization by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *273*, 173-183.
2. Tytła, M.; Widziewicz, K.; Zielewicz, E., Heavy metals and its chemical speciation in sewage sludge at different stages of processing. *Environmental Technology* **2016**, *37* (7), 899-908.
3. Lewis, D. L.; Gattie, D. K., Peer reviewed: pathogen risks from applying sewage sludge to land. *Environmental Science & Technology* **2002**, *36* (13), 286A–293A.
4. Dumontet, S.; Scopa, A.; Kerje, S.; Krovacek, K., The importance of pathogenic organisms in sewage and sewage sludge. *Journal of Air & Waste Management Association* **2001**, *51* (6), 848-860.
5. Kouloumbis, P.; Rigas, F.; Mavridou, A., Environmental problems from the disposal of sewage sludge in Greece. *International Journal of Environmental Health Research* **2000**, *10* (1), 77-83.
6. Moore, P., Sewage sludge: ‘all at sea’ no more, just up the proverbial without a comparative risk assessment. *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems* **2003**, *13* (1), 1-4.
7. Bondarczuk, K.; Markowicz, A.; Piotrowska-Seget, Z., The urgent need for risk assessment on the antibiotic resistance spread via sewage sludge land application. *Environmental International* **2016**, *87*, 49-55.
8. Włodarczyk-Makuła, M., Persistence of two-, three- and four-ring of PAHs in sewage sludge deposited in different light conditions. *Desalination Water Treatment* **2016**, *57* (3), 1184-1199.

9. Racz, L.; Goel, R. K., Fate and removal of estrogens in municipal wastewater. *Journal of Environmental Monitoring* **2010**, *12* (1), 58-70.
10. Verlicchi, P.; Zambello, E., Pharmaceuticals and personal care products in untreated and treated sewage sludge: occurrence and environmental risk in the case of application on soil—a critical review. *Science of the Total Environment* **2015**, *538*, 750-767.
11. Chen, P.; Xie, Q.; Addy, M.; Zhou, W.; Liu, Y.; Wang, Y.; Cheng, Y.; Li, K.; Ruan, R., Utilization of municipal solid and liquid wastes for bioenergy and bioproducts production. *Bioresources Technology* **2016**, *215*, 163-172.
12. Aksu, Z.; Yener, J., A comparative adsorption/biosorption study of monochlorinated phenols onto various sorbents. *Waste management* **2001**, *21* (8), 695-702.
13. Kacan, E., Optimum BET surface areas for activated carbon produced from textile sewage sludges and its application as dye removal. *Journal of Environmental Management* **2016**, *166*, 116-123.
14. Gupta, A.; Garg, A., Primary sewage sludge-derived activated carbon: characterisation and application in wastewater treatment. *Clean Technologies Environmental Policy* **2015**, *17* (6), 1619-1631.
15. Mondala, A. H.; Hernandez, R.; French, T.; McFarland, L.; Santo Domingo, J. W.; Meckes, M.; Ryu, H.; Iker, B., Enhanced lipid and biodiesel production from glucose-fed activated sludge: Kinetics and microbial community analysis. *AIChE Journal* **2012**, *58* (4), 1279-1290.
16. Kargbo, D. M., Biodiesel production from municipal sewage sludges. *Energy & Fuels* **2010**, *24* (5), 2791-2794.

17. Serra, S.; Fuganti, C.; Brenna, E., Biocatalytic preparation of natural flavours and fragrances. *Trends in Biotechnology* **2005**, 23 (4), 193-198.
18. Hua, D.; Ma, C.; Lin, S.; Song, L.; Deng, Z.; Maomy, Z.; Zhang, Z.; Yu, B.; Xu, P., Biotransformation of isoeugenol to vanillin by a newly isolated *Bacillus pumilus* strain: identification of major metabolites. *Journal of Biotechnology* **2007**, 130 (4), 463-470.
19. Gallage, N. J.; Hansen, E. H.; Kannangara, R.; Olsen, C. E.; Motawia, M. S.; Jørgensen, K.; Holme, I.; Hebelstrup, K.; Grisoni, M.; Møller, B. L., Vanillin formation from ferulic acid in *Vanilla planifolia* is catalysed by a single enzyme. *Nature Communications* **2014**, 5, 4037.
20. Hocking, M. B., Vanillin: Synthetic Flavoring from Spent Sulfite Liquor. *Journal of Chemical Education* **1997**, 4(9), 1055-1059.
21. Dignum, M. J.; Kerler, J.; Verpoorte, R., Vanilla production: technological, chemical, and biosynthetic aspects. *Food Reviews International* **2001**, 17 (2), 119-120.
22. Pinto, P. C. R.; da Silva, E. A. B.; Rodrigues, A. E., Lignin as source of fine chemicals: vanillin and syringaldehyde. In *Biomass Conversion*, Springer: **2012**; pp 381- 420.
23. Huang, W.-B.; Du, C.-Y.; Jiang, J.-A.; Ji, Y.-F., Concurrent synthesis of vanillin and isovanillin. *Research on Chemical Intermediates* **2013**, 39 (6), 2849-2856.
24. Ponnusamy, V. K.; Nguyen, D. D.; Dharmaraja, J.; Shobana, S.; Rajesh Banu, J. R.; Saratale, R. G.; Chang, S. W.; Kumar, G., *Bioresource Technology* **2019**, 271, 462-472;
25. Patwardhan, P. R.; Brown, R. C.; Shanks, B. H., Understanding the fast pyrolysis of lignin. *ChemSusChem* **2011**, 4, 1629–1636.

26. Ye, Y.; Fan, J.; Chang, J., Effect of reaction conditions on hydrothermal degradation of cornstalk lignin. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis* **2012**, *94*, 190–195.
27. Koeduka, T.; Fridman, E.; Gang, D. R.; Vassão, D. G.; Jackson, B. L.; Kish, C. M.; Orlova, I.; Spassova, S. M.; Lewis, N. G.; Noel, J. P., Eugenol and isoeugenol, characteristic aromatic constituents of spices, are biosynthesized via reduction of a coniferyl alcohol ester. *Proceedings of the National Academic of Sciences* **2006**, *103* (26), 10128-10133.
28. Shimoni, E.; Ravid, U.; Shoham, Y., Isolation of a *Bacillus* sp. capable of transforming isoeugenol to vanillin. *Journal of Biotechnology* **2000**, *78* (1), 1-9.
29. Augugliaro, V.; Camera-Roda, G.; Loddo, V.; Palmisano, G.; Palmisano, L.; Parrino, F.; Puma, M. A., Synthesis of vanillin in water by TiO₂ photocatalysis. *Applied Catalyst B: Environmental* **2012**, *111*, 555-561.
30. Parrino, F.; Augugliaro, V.; Camera-Roda, G.; Loddo, V.; López-Muñoz, M.; Márquez-Álvarez, C.; Palmisano, G.; Palmisano, L.; Puma, M., Visible-light-induced oxidation of trans-ferulic acid by TiO₂ photocatalysis. *Journal of Catalyst* **2012**, *295*, 254-260.
31. Franco, A.; De, S.; Balu, A. M.; Garcia, A.; Luque, R., Mechanochemical synthesis of graphene oxide-supported transition metal catalysts for the oxidation of isoeugenol to vanillin. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2017**, *13*, 1439-1447.
32. Ostovar, S.; Franco, A.; Puente-Santiago, A. R.; Pinilla-de Dios, M.; Rodríguez-Padrón, D.; Shaterian, H. R.; Luque, R., Efficient mechanochemical bifunctional nanocatalysts for the conversion of isoeugenol to vanillin. *Frontiers in Chemistry* **2018**, *6*, 77-86.

33. Mishra, S.; Sachan, A.; Sachan, S. G., Production of natural value-added compounds: an insight into the eugenol biotransformation pathway. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* **2013**, *40* (6), 545-550.
34. Mao, H.; Wang, L.; Zhao, F.; Wu, J.; Huo, H.; Yu, J., Cobalt-catalyzed Aerobic Oxidation of Eugenol to Vanillin and Vanillic Acid. *Journal of the Chinese Chemistry Society* **2016**, *63*, 261- 266.
35. Chan, K. Y.; Xu, Z., Biochar: nutrient properties and their enhancement. *Biochar for environmental management: science and technology* **2009**, *1*, 67-84.
36. Hossain, M. K.; Strezov, V.; Chan, K. Y.; Ziolkowski, A.; Nelson, P. F., Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management* **2011**, *92* (1), 223-228.
37. Shen, J.; Liu, X.; Zhu, S.; Zhang, H.; Tan, J., Effects of calcination parameters on the silica phase of original and leached rice husk ash. *Materials Letter* **2011**, *65* (8), 1179- 1183.
38. Karakoulia, S.; Triantafyllidis, K.; Lemonidou, A., Preparation and characterization of vanadia catalysts supported on non-porous, microporous and mesoporous silicates for oxidative dehydrogenation of propane (ODP). *Microporous and Mesoporous Material* **2008**, *110* (1), 157-166.
39. Fondell, M.; Gorgoi, M.; Boman, M.; Lindblad, A., Surface modification of iron oxides by ion bombardment—Comparing depth profiling by HAXPES and Ar ion sputtering. *Juornal of Electron Spectroscopy Related Phenomena* **2018**, *224*, 23-26.
40. Astruc, D., *Nanoparticles and catalysis*. John Wiley & Sons: **2008**.

41. González-Arellano, C.; Campelo, J. M.; Macquarrie, D. J.; Marinas, J. M.; Romero, A. A.; Luque, R., Efficient Microwave Oxidation of Alcohols Using Low-Loaded Supported Metallic Iron Nanoparticles. *ChemSusChem* **2008**, *1* (8-9), 746-750.
42. Liu, P.; Li, Y.; Wang, H.; Wang, Z.; Hu, X., Synthesis of substituted quinolines by iron-catalyzed oxidative coupling reactions. *Tetrahedron Letters* **2012**, *53* (49), 6654-6656.
43. Balu, A. M.; Pineda, A.; Obermayer, D.; Romero, A. A.; Kappe, C. O.; Luque, R., Versatile low-loaded mechanochemically synthesized supported iron oxide nanoparticles for continuous flow alkylations. *RSC Advances* **2013**, *3* (37), 16292-16295.
44. Mubarok, H.; Saepudin, E.; Ivandini, T. In *Electrosynthesis of vanillin from isoeugenol using platinum electrode*, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, IOP Publishing: 2017; p 012050.
45. Marquez-Medina, M. D.; Prinsen, P.; Li, H.; Shih, K.; Romero, A. A.; Luque, R., Continuous-Flow Synthesis of Supported Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Efficient Isoeugenol Conversion into Vanillin. *ChemSusChem* **2018**, *11* (2), 389-396.

4. CONCLUSIONES

4. Conclusiones

Como resultado de las investigaciones llevadas a cabo para la elaboración de la presente Memoria de Tesis Doctoral, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

1. Se ha utilizado un residuo de la biomasa, la cáscara del arroz, como fuente alternativa y sostenible en la producción de biosílice de alta calidad. Para su obtención, se diseñó un proceso combinado de molienda mecanoquímica junto con una extracción asistida por microondas. La biosílice obtenida posee una altísima pureza (>99,9%) y presenta una alta área superficial, lo que nos permitiría utilizarla en una gran diversidad de aplicaciones. Los procesos desarrollados para su extracción se consideran “verdes” ya que emplean tiempos cortos, tienen un bajo gasto energético y en el caso de la extracción por microondas se utilizó una disolución ácida de muy baja concentración, lo que representa una novedad y un avance en la obtención de biosílice a partir de este residuo procedente de la biomasa lignocelulósica. El procedimiento para la obtención de la biosílice se encuentra actualmente registrado como patente internacional.
2. Se sintetizó un nuevo catalizador de hierro utilizando la biosílice extraída a partir de la cáscara del arroz. La deposición de nanopartículas de hierro sobre la biosílice se llevo a cabo mediante la técnica de molienda mecanoquímica obteniéndose nanopartículas de óxido de hierro en fase hematita sobre la superficie del material.
3. Se investigó la actividad catalítica del nuevo catalizador de hierro basado en la biosílice en dos reacciones relevantes a nivel industrial como son la oxidación de alcohol bencílico y la alquilación de tolueno con cloruro de bencilo. Ambas reacciones se llevaron a cabo mediante calentamiento por microondas. Los resultados obtenidos mostraron altas conversiones y unas excelentes selectividades hacia los productos de reacción.

4. Se llevó a cabo la síntesis de vainillina utilizando como precursor un compuesto derivado de la biomasa lignocelulósica, el isoeugenol, mediante un proceso de oxidación. La utilización de este compuesto como precursor de la vainillina supone una alternativa a las convencionales rutas sintéticas que utilizan productos derivados del petróleo.
5. Se utilizó óxido de grafeno reducido como soporte en el diseño de dos nuevos catalizadores basados en óxidos de hierro y cobalto mediante un proceso de molienda mecanoquímica. Ambos catalizadores mostraron una excelente actividad en la reacción de oxidación de isoeugenol a vainillina utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Se consiguieron altas conversiones y una excelente selectividad hacia la vainillina, lo que supone un avance en la utilización de catalizadores heterogéneos en la producción selectiva de este compuesto.
6. Se diseñó un proceso de producción de biochar mediante la pirólisis de un residuo procedente del tratamiento de aguas residuales, los lodos de depuradora. El biochar obtenido presento una inusual cantidad de óxido de hierro en fase hematita en su composición, lo que permitió su aplicación como catalizador heterogéneo en la producción de vainillina mediante la oxidación selectiva de isoeugenol. Se obtuvieron una excelente conversión y una gran selectividad hacia la vainillina. Además, tras varios ciclos de reacción, no se observó un descenso en su actividad catalítica, no se detectó ningún lixiviado en el medio de reacción ni ningún cambio en el estado de oxidación del hierro. Los resultados obtenidos muestran por primera vez la utilización directamente de estos lodos de depuradora procedentes del tratamiento de aguas residuales como catalizador heterogéneo en la producción de vainillina. El material presentó una altísima capacidad catalítica, la cual puede ser empleada en múltiples reacciones orgánicas.
7. Las metodologías presentadas en la Memoria de Tesis Doctoral apostaron por la utilización de la biomasa y los residuos como fuente de nuevos materiales. Para ello, se desarrollaron procedimientos totalmente sostenibles y eficaces para su diseño y aplicación en múltiples procesos de alto interés en Química Fina.

8. Finalmente, en esta Memoria de Tesis se llevó a cabo la obtención de compuestos de alto valor añadido, así como la síntesis de nuevos catalizadores, a partir de la valorización de biomasa y residuos. Los resultados obtenidos suponen nuevas alternativas a la utilización de compuestos derivados del petróleo y el desarrollo de procedimientos sostenibles que sustituyan a las síntesis convencionales.

4. Conclusions

According to the elaborated results in the previous part from the research works conducted in this Doctoral Thesis Project, conclusions can be drawn as follows:

1. Rice husk, a biomass derived product, was employed as a sustainable source to produce biosilica by a novel integrated mechanochemical/microwave assisted approach. The obtained biosilica showed a highly purity (no metal trace was detected) and an excellent surface area with potential uses in multiple applications. The methodology developed in the proposed Doctoral Thesis Project is considered as a green pathway to produce high value-added products from lignocelulosic biomass waste. This procedure required shorter times, low acidity solutions and not additional steps in comparison with traditional methods. The procedure to obtain biosilica was patented by our group.
2. A novel designed iron catalyst based on rice husk derived biosilica was synthesized by mechanochemical approach. Iron oxide nanoparticles were deposited into material surface in hematite phase.
3. Novel iron oxide catalyst was efficiently tested in two relevant organic reactions: the oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde and the alkylation of toluene with benzyl chloride under microwave irradiation. The catalytic material exhibited a high conversion and an excellent selectivity towards the reaction products.
4. The synthesis of vanillin from a lignocelulosic biomass derived compound, isoeugenol, was performed by a simple oxidation step. Isoeugenol was selected due its similar chemical structure with vanillin becoming this novel synthetic route an alternative to the conventional ones which employ petroleum derived products as precursors.

5. Design of iron and cobalt oxides supported on reduced graphene oxide by mechanochemistry. The results obtained for both catalysts showed a high activity and an excellent selectivity in the oxidation of isoeugenol to vanillin using hydrogen peroxide as oxidizing agent. These results are an advance in the production of such as relevant compound by heterogeneous catalysis.
6. Sewage sludge derived biochar, coming from Tocantins region in Brazil, was employed as catalyst due its unusually high iron content. Iron was found in hematite phase which make possible to use it directly as heterogeneous catalyst in the oxidation of isoeugenol to vanillin. Results obtained shown a high catalytic activity in terms of conversion and selectivity. In addition, it presented a high stability due the material activity remained after consecutive recycles, no iron was leached to the reaction media and the iron did not change its oxidation phase. These findings showcase the efficiently used of a waste derived material as an alternative to the traditional heterogeneous catalyst to be used in oxidation reactions to produce relevant chemicals in fine chemistry.
7. Methodologies presented in this Doctoral Thesis Project pretend the use of biomass and wastes to design new catalytic active materials. To perform their synthesis, efficient and sustainable procedures were employed successfully to produce high value products with multiple applications.
8. Finally, all results obtained clearly shown the real potential of biomass as an endless source to obtain multiple materials and chemicals using green pathways that replace in a near future the traditional petroleum derived ones.

5. RESUMEN

5. Resumen

La presente Memoria de Tesis Doctoral está constituida por tres artículos que forman parte de los principales objetivos de investigación del grupo FQM-383, Nanoquímica y Valorización de Biomasa y Residuos (NANOVAL), en el cual se ha desarrollado este trabajo de investigación mediante la concesión de un contrato de “formación de personal investigador” (FPI). Las líneas de investigación llevadas a cabo por el grupo NANOVAL se centran en el desarrollo de nuevas estrategias para la valorización de residuos y biomasa, así como el diseño de catalizadores, los cuales son utilizados en la producción de compuestos de alto valor añadido.

El proyecto de esta Tesis Doctoral se sustenta en los principales objetivos del grupo de investigación FQM-383, entre los que caben destacar el diseño de nuevos catalizadores derivados de la biomasa lignocelulósica y de residuos, para lo cual se utilizan metodologías benignas con el medio ambiente, como son la extracción por microondas o la molienda mecanoquímica. Asimismo, se expone en este trabajo de investigación la transformación de moléculas procedentes de la biomasa en compuestos de alto interés en Química Fina mediante el uso de catalizadores heterogéneos diseñados por procesos que cumplen las premisas de la Química Verde. Los principales resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral, los cuales se resumen a continuación, han sido publicados como artículos de investigación en diferentes revistas científicas, incluidas en la Sección 3, además de la publicación de una patente internacional.

En el trabajo *“Integrated Mechanochemical/Microwave-Assisted Approach for the Synthesis of Biogenic Silica-Based Catalysts from Rice Husk Waste”* se ha llevado a cabo la obtención de bioslice mesoporosa (RH-Si) a partir de un residuo lignocelulósico, la cáscara del arroz, mediante un proceso combinado de molienda y extracción asistida por microondas. La utilización de estas dos técnicas permitió su obtención bajo condiciones suaves, lo que supone una novedad en la producción de este material. La bioslice presentó una alta pureza (>99%) y una alta área superficial, lo cual la convierte en un excelente soporte catalítico para el diseño de nanomateriales.

Posteriormente, la biosílice fue utilizada para el diseño de un nuevo catalizador de hierro (Fe/RH-Si) mediante la técnica de molienda mecanoquímica, por la cual las nanopartículas de óxido de hierro fueron depositadas en la superficie de la biosílice en fase hematita (Fe_2O_3). Este hecho fue corroborado mediante la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La actividad catalítica del material Fe/RH-Si se estudió en dos reacciones asistidas por microondas: la oxidación de alcohol bencílico a benzaldehído y la alquilación de tolueno con cloruro de bencilo. Los resultados obtenidos mostraron para la reacción de oxidación una moderada conversión (>40%), sin embargo, la selectividad hacia el benzaldehído fue excelente (>99%) y no se observó ácido benzoico como subproducto de reacción. En la reacción de alquilación se consiguió la conversión total del cloruro de bencilo (>99%) y una selectividad total hacia los productos monoalquilados (>99%).

Adicionalmente, la estabilidad del catalizador Fe/RH-Si se investigó tras diversos ciclos de reacción. En ambas reacciones, tras el primer ciclo, el catalizador perdía actividad, sin embargo, tras su regeneración mediante un proceso de calcinación recuperaba su actividad, parcialmente en la oxidación del alcohol bencílico y totalmente en la alquilación del tolueno. Esta desactivación se debía a la presencia de diferentes especies depositadas sobre la superficie del catalizador, lo cual reduce sus sitios activos y por consiguiente su actividad catalítica.

La obtención de biosílice mediante el procedimiento diseñado durante esta tesis doctoral supone la valorización de un residuo procedente de la biomasa lignocelulósica hacia un compuesto de alto valor añadido, la biosílice, utilizando una metodología simple, eficaz y 100% sostenible que puede ser implantada a nivel no solo de laboratorio sino también a escala industrial. Esto quedó reflejado en la patente internacional derivada de este trabajo con la referencia WO/2018/178459 "*Method for obtaining biosilica from rice husk*".

En el trabajo "*Mechanochemical Synthesis of Graphene Oxide Supported Transition Metal Catalysts for the Oxidation of Isoeugenol to Vanillin*" se ha llevado a cabo la síntesis de vainillina mediante un proceso de oxidación utilizando como precursor un compuesto derivado de la biomasa lignocelulósica, el isoeugenol. Para catalizar esta reacción se sintetizaron dos materiales basados en óxido de hierro

(Fe/RGO) y de cobalto (Co/RGO) soportados sobre óxido de grafeno reducido (RGO). Los materiales se prepararon mediante molienda mecanoquímica en un molino planetario de bolas con un porcentaje del metal del 1% en peso en cada caso.

La reacción de oxidación de isoeugenol a vainillina tuvo lugar bajo calentamiento convencional y se utilizó peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Los catalizadores Fe/RGO y Co/RGO mostraron una conversión máxima (60%) y una alta selectividad hacia la vainillina (>60%). El catalizador Fe/RGO resultó ser más selectivo que el Co/RGO bajo las mismas condiciones de reacción. Tras tiempos prologados de reacción, el Fe/RGO mantiene su selectividad hacia la vainillina mientras que Co/RGO experimenta un descenso en su selectividad a pesar de que su conversión aumenta. Este fenómeno se pudo explicar debido a la fuerte naturaleza oxidativa del cobalto, lo que hace que la reacción evolucione y se produzcan otros compuestos secundarios.

Los resultados obtenidos en este apartado muestran la posibilidad de obtener vainillina a partir de un residuo de la biomasa mediante un proceso de oxidación utilizando un catalizador heterogéneo altamente selectivo. Lo conseguido en este trabajo supone un avance debido a que hasta ahora la selectividad de la vainillina obtenida mediante procesos de catálisis heterogénea, biocatálisis o fotocátalisis eran muy bajas y este punto suponía un problema en la producción de un compuesto tan importante a nivel industrial.

Finalmente, en el trabajo *“Sewage Sludge-Derived Materials as Efficient Catalysts for the Selective Production of Vanillin from Isoeugenol”* se ha llevado a cabo la valorización de un residuo procedente de el tratamiento de aguas residuales, los lodos de depuradora, para la producción de biochar mediante un proceso de pirólisis. El biochar obtenido presentó en su composición una inusual cantidad de hierro, la cual se determinó como óxido de hierro en fase hematita (Fe_2O_3) mediante la técnica de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS). La presencia de este óxido de hierro hizo posible su utilización como catalizador en la reacción de oxidación de isoeugenol a vainillina usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

Los resultados obtenidos usando el biochar como catalizador mostraron una altísima tasa de conversión del isoeugenol (80%) y una excelente selectividad hacia la vainillina como principal producto de reacción (60%). Para completar el estudio de este

material se llevaron a cabo sucesivos reusos para estudiar su estabilidad en dicha reacción. Los datos obtenidos mostraron que tras tres (3) reusos consecutivos del material no se observaron cambios significativos en la conversión ni en la selectividad del catalizador. Para corroborar estos datos, el catalizador fue analizado mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y fluorescencia de rayos X (XRF) para demostrar que no cambia el estado de oxidación del Fe y su porcentaje en peso en el catalizador (41, 2 %) no ha sufrido ninguna variación con respecto al catalizador fresco. Por otro lado, la mezcla de reacción fue sometida a un análisis por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) en la cual no se detectó trazas de hierro, lo que confirmó que no se produjo ningún tipo de lixiviado durante la reacción.

Los resultados expuestos en este trabajo mostraron el gran potencial del biochar derivado de los lodos de depuradora debido a su alta concentración de metales, en este caso de hierro, lo que puede ser explotado en el campo de la catálisis con el fin de sustituir a los catalizadores heterogéneos convencionales.

5. Summary

The three articles that constitute the proposed Doctoral Thesis Project are part of the main objectives being carried out by the research group FQM-383, Nanochemistry and Biomass and Waste Valorization (NANOVAL), where I have developed my research work as “formación de personal investigador (FPI)” research fellow. NANOVAL research group goals are focus in the design of new catalyst by sustainable pathways which then are used to perform biomass and waste valorization in order to obtain high value products.

The proposed Doctoral Thesis Project is based in the main goals of FQM-383 research group, including the design of new catalyst from lignocelulosic biomass and wastes by sustainable methodologies as microwave extraction or mechanochemistry approaches. Simultaneously, we exposed the valorization of biomass derived compounds into high value chemicals following the Green Chemistry principles. Main results obtained in this research work have been published as papers in different scientific journals, which have been included in the Section 3, and also as an international patent, and they are summarized as follows:

In the work *“Integrated Mechanochemical/Microwave-Assisted Approach for the Synthesis of Biogenic Silica-Based Catalysts from Rice Husk Waste”* we have obtained mesoporous biosilica (RH-Si) from rice husk waste by an integrated milling/microwave-assisted approach. These two techniques allowed us to work under smooth extraction conditions which are a novelty in the production of silica. The biosilica obtained presented a highly purity (>99%) and a large surface area which convert it in an excellent candidate to be used in the design of new materials. Biosilica was employed as an inert support to synthesis a new iron catalyst (Fe/RH-Si) by mechanochemistry process. Iron oxide nanoparticles were subsequently supported in to biosilica surface in hematite phase (Fe_2O_3) which was confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

Fe/RH-Si catalytic activity was tested in two microwave assisted reactions: the oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde and the alkylation of toluene with benzyl chloride.

Results obtained showed in the oxidation reaction a moderate conversion (>40%), however, a remarkable selectivity towards benzaldehyde was achieved (>99%) and not benzoic acid was detected in the reaction media. By other hand, in the alkylation of toluene it was obtained a total conversion of toluene (>99%) and a complete selectivity to monoalkylated products (>99%).

Material stability was also investigated by different catalytic recycles. In both reactions it was observed that conversion and selectivity decreased, however, after catalyst regeneration by a calcinations process the activity was restore, partially in the oxidation process and totally in the alkylation reaction. These results pointed to a deactivation by the absorption of species under the material surface during reactions which explain the loss of catalytic activity.

The methodology developed in the Thesis Project to obtain biogenic silica using a lignocelulosic biomass waste is simple, effective and environmental friendly. This procedure just not only can be applied in the laboratory, also It could be integrated into a industry scale. As a result of this research work an international patent was published. (reference: WO/2018/178459 “*Method for obtaining biosilica from rice husk*”)

In the work “***Mechanochemical Synthesis of Graphene Oxide Supported Transition Metal Catalysts for the Oxidation of Isoeugenol to Vanillin***” we have performed the synthesis of vanillin from a lignocelulosic biomass derived compound, isoeugenol, by a simple oxidation pathway. To carry out this reaction we designed iron (Fe/RGO) and cobalt oxides (Co/RGO) catalysts by mechanochemistry process. A planetary ball milling was used to achieve a 1% metal weight in the final material.

Selective oxidation of isoeugenol to vanillin was performed under conventional heating using hydrogen peroxide as oxidizing agent. Fe/RGO and Co/RGO catalyst showed a high isoeugenol conversion (60%) and a remarkable selectivity towards vanillin (>60%) being Fe/RGO more selective under the same reaction conditions. After prolong times Fe/RGO preserved its catalytic activity while Co/RGO experienced a drop in its selectivity although its conversion increased. This phenomenon could be explained due the strong oxidizing nature of Co which facilitated further reactions to other secondary compounds.

Results obtained in this work shown the real possibility of vanillin production from a biomass derived compound, isoeugenol by an oxidation pathway catalyzed by selective heterogeneous catalysts. This present a remarkable advance in the synthesis of such a relevant chemical so far carried out by biocatalyst or photocatalytic processes, which were limited due its low selectivity towards vanillin.

Finally, in the work *“Sewage Sludge-Derived Materials as Efficient Catalysts for the Selective Production of Vanillin from Isoeugenol”* we performed the valorization of a wastewater waste, sewage sludge, into biochar by a pyrolytic process. Biochar obtained exhibited unusual high iron content in its composition which was presented in hematite phase (Fe_2O_3). This fact was confirmed by X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS). Due this fact, biochar was tested in the oxidation of isoeugenol to vanillin using hydrogen peroxide as green oxidizing agent.

Results obtained exposed a rapid and high conversion of isoeugenol (80%) and an excellent selectivity to vanillin (60%) as the main reaction product, which remains unchanged with time. To complete the work biochar catalytic stability was also investigated. Conversion and selectivity to vanillin in the reused catalyst did not suffer any significant change in comparison to fresh catalyst, proving its stability under optimum conditions. To corroborate these results, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) of the reaction media was carried out as well as X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of the reused biochar in order to rule out the presence of leached iron species into solution. No iron was detected in the final reaction media and the reused biochar presented a similar iron content (41,2 %), also it was not observed any change in its iron oxidation state which confirmed no leaching or deactivation after reaction.

The present work clearly exposed the great potential of sewage sludge derived biochar due the presence of iron oxide in hematite phase, which can be applied in multiple fields as catalyst in order to replace traditional heterogeneous ones.

6. INDICIOS DE CALIDAD

Clave	Artículo
Título	Integrated Mechanochemical/Microwave-assisted Approach for the Synthesis of Biogenic Sílica-based Catalysts from Rice Husk Waste
Autores	Ana Franco, Sudipta De, Alina M. Balu, Antonio A. Romero, Rafael Luque
Nombre de la Revista	ACS Sustainable Chemistry & Engineering
Año, Volúmen, Página	2018,6(9),11555-11562
Editorial	American Chemistry Society
Revista Incluida en Journal Citation Reports (JCR):	Si Base de datos SCI
Índice de Impacto	6,970
Categoría	Chemistry, Multidisciplinary/Green & Sustainable Science & Technology
Lugar que Ocupa la Revista	29/172 5/35
Cuartil	Q1

Clave	Artículo
Título	Mechanochemical Synthesis of Graphene Oxide Supported Transition Metal Catalysts for the Oxidation of Isoeugenol to Vanillin
Autores	Ana Franco, Sudipta De, Alina M. Balu, Araceli García, Rafael Luque
Nombre de la Revista	Beilstein Journal of Organic Chemistry
Año, Volúmen, Páginas	2017,13(1),1439-1445
Editorial	Beilstein Institute
Revista incluida en Journal Citation Reports (JCR):	Si Base de datos SCI
Índice de Impacto	2,330
Categoría	Organic Chemistry
Lugar que Ocupa la Revista	25/57
Cuartil	Q2

Clave	Artículo
Título	Sewage Sludge- Derived Materials as Efficient Catalysts for the Selective Production of Vanillin from Isoeugenol
Autores	Ana Franco, João Fernandes de Souza, Paula Fabiane Pinheiro do Nascimento, Marcelo Mendes Pedroza, Luciene Santos de Carvalho, Enrique Rodriguez-Castellon, Rafael Luque
Nombre de la Revista	ACS Sustainable Chemistry & Engineering
Año, Volúmen, Página	2019,7(8),7519-7526
Editorial	American Chemistry Society
Revista Incluida en Journal Citation Reports (JCR):	Si Base de datos SCI
Índice de Impacto	6,970
Categoría	Chemistry, Multidisciplinary/Green & Sustainable Science & Technology
Lugar que Ocupa la Revista	26/172 5/35
Cuartil	Q1

7. OTRAS APORTACIONES **CIENTÍFICAS**

7. Otras Aportaciones Científicas

Durante el periodo de formación del doctorado se han producido otras publicaciones científicas, que no forman parte de esta Memoria de Tesis Doctoral, como comunicaciones a congresos, artículos de revisión, capítulos de libros, patentes así como otros artículos que se citan a continuación:

A) Otras publicaciones que no forman parte de la Tesis Doctoral:

11. Cabanillas, M.; **Franco, A.**; Lázaro, N.; Balu, A.M.; Luque, R.; Pineda, A., Continuous flow transformation of biomass derived methyl levulinate over Zr containing zeolites: Insights into the role of the catalytic acidity. *Mol. Catal.* **2019**, 477, 115052.
10. Mhadmhan, S.; **Franco, A.**; Pineda, A.; Reubroycharoen, P.; Luque, R., Continuous flow selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran using highly active and stable Cu-Pd/reduced graphene oxide. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, 7 (16), 14210-14216.
9. **Franco, A.**; Cano, M.; Giner-Casares, J.J.; Rodriguez-Castellón, E.; Luque, R.; Puente Santiago, A.R. Boosting electrochemical oxygen reduction activity of haemoglobin onto fructose@graphene-oxide nanoplateforms. *Chemical Communications* **2019**, 55, 4671-4674.
8. Trombettoni, V.; **Franco, A.**; Sathicq, A.G.; Len, C.; Romanelli, G.P.; Vaccaro, L.; Luque, R., Efficient liquid-assisted grinding selective aqueous oxidation of sulphides using supported heteropolyacid catalysts. *ChemCatChem*, **2019**, 11 (10), 2537-2545.

7. Lázaro, N.; **Franco, A.**; Ouyang, W.; Balu, A.M.; Romero, A.A.; Luque, R.; Pineda, A. Continuous-flow hydrogenation of methyl levulinate promoted by Zr-based mesoporous materials. *Catalyst* **2019**, 9(2), 142.
6. Karam, A.; **Franco, A.**; Limousin, M.; Marinkovic, S.; Estrine, B.; Oldani, C.; De Oliveira Vigier, K.; Luque, R.; Jérôme, F. Impact of shaping Aquivion PFSA on its catalytic performances. *Catalysis Science & Technology* **2019**, 9, 1231-2137.
5. Saberi, F.; Rodríguez-Padrón, D.; Doustkhah, E.; Ostovar, S.; **Franco, A.**; Shaterian, H.R.; Luque, R. Mechanochemically modified aluminosilicates for efficient oxidation of vanillin alcohol. *Catalysis Communications* **2018**, 118, 65-69.
4. **Franco, A.**; Cebrían-García, S.; Rodríguez-Padrón, D.; Puente-Santiago, A.R.; Muñoz Batista, M.J.; Caballero, A.; Balu, A.M.; Romero, A.A.; Luque, R. Encapsulated laccases as effective electrocatalyst for oxygen reduction reactions. *ACS Sustainable Chemical & Engineering* **2018**, 6(8), 11058-11062.
3. Rodríguez-Padrón, D.; Algarra, M.; Tarelho, L.A.C.; Frade, J.R.; **Franco, A.**; De Miguel, G.; Jimenez, J.; Rodríguez-Castellón, E.; Luque, R. Catalyzed microwave-assisted preparation of carbon quantum dots from lignocellulosic residues. *ACS Sustainable Chemical & Engineering* **2018**, 6 (6), 7200-7205.
2. Ostovar, S.; **Franco, A.**; Puente-Santiago, A.R.; Pinilla-de-Dios, M.; Rodríguez-Padrón, D.; Shaterian, H.R.; Luque, R. Efficient mechanochemical bifunctional nanocatalyst for the conversion of isoeugenol to vanillin. *Frontiers in Chemistry* **2018**, 6, 77.

1. **Franco, A.**; De, S.; Balu, A.M.; Romero, A.A.; Luque, R. Selective oxidation of isoeugenol to vanillin over mechanochemically synthesized aluminosilica supported transition metal catalyst. *Chemistry Select* **2017**, 2 (29), 9546-9551.

B) Artículo de revision que no forma parte de la Memoria de Tesis Doctoral:

1. Gupta, G.K.; De, S.; **Franco, A.**; Balu, A.M.; Luque, R. Sustainable biomaterials: current challenges and applications. *Molecules* **2016**, 21 (1), 48.

C) Capítulos de libro que no forman parte de la Memoria de Tesis Doctoral:

2. **Franco, A.**; Balu, A.M.; Romero, A.A.; Luque, R. Nanostructure porous materials: synthesis and catalytic applications. In *Nanotechnology in catalysis: applications in chemical industry, energy development, and environment protection*. Van de Voorde, M.; Bert, S.; Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2017**.
1. **Franco, A.**; Balu, A.M.; Romero, A.A.; Luque, R. Reacciones orgánicas asistidas por microondas: fundamentos y aplicaciones. In *Aplicaciones industriales del calentamiento con energía de microondas*; Diaz, J.A.M.; Moreno, A.S.H.,Eds.; **2017**.

D) Patente derivada de la Memoria de Tesis Doctoral:

1. Luque, R.; Balu, A.M.; **Franco, A.**; Romero, A.A., Method for obtaining biosilica from rice husk, WO/2018/178459.

- E) Comunicaciones a congresos que no forman parte de la Memoria de Tesis Doctoral:
31. Balu, A.M.; **Franco, A.**; Cano, M.; Giner-Casares, J.J.; Rodriguez-Castellón, E.; Puente-Santiago, A.R.; Romero, A.A.; Luque, R., Improving ORR performances of α -helix using fructose@graphene-oxide nanoplatforms. *Reunión Bienal de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT'19)*, Póster, 24-26 de Junio, 2019, Córdoba (España).
 30. Blanco-Sanchez, M.; Lázaro, N.; **Franco, A.**; Pineda-Pineda, A.; Balu, A.; Romero, A.A.; Luque, R., Estudio de las propiedades catalíticas de materiales Al-SBA-15 modificados con NH₄F en la esterificación del ácido valérico. *Reunión Bienal de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT'19)*, Oral, 24-26 de Junio, 2019, Córdoba (España).
 29. Lázaro, N.; **Franco, A.**; Ouyang, W.; Balu, A.M.; Romero, A.A.; Luque, R.; Pineda, A., Estudio de catalizadores de circonio en la hidrogenación en flujo continuo del levulinato de metilo a γ -valerolactona. *Reunión Bienal de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT'19)*, Poster, June 24th-26th, 2019, Córdoba (España).
 28. Lázaro, N.; **Franco, A.**; Ouyang, W.; Balu, A.M.; Romero, A.A.; Luque, R.; Pineda, A. Transformación catalítica de biomasa mediante procedimientos verdes para la obtención de biocompuestos con valor añadido. **NANOUCO VII Encuentro sobre Nanotecnología y Nanociencia de Investigadores y Tecnólogos Andaluces**. Poster, 21 y 22 de Enero, 2019, Córdoba (España).
 27. Cabanillas, M.; Pineda, A.; **Franco, A.**; Balu, A.M.; Luque, R.; Romero, A.A. Síntesis de nanopartículas de circonio soportadas en zeolitas para su aplicación en procesos de valorización catalítica de biomasa. **NANOUCO VII Encuentro sobre Nanotecnología y Nanociencia de Investigadores y Tecnólogos Andaluces**. Poster, 21 y 22 de Enero, 2019, Córdoba (España).

26. **Franco, A.**; Balu, A.M.; Romero, A.A.; Luque, R. Design of a new iron catalyst by mechanochemistry rice husk as a green silica source. **1st International online conference on nanomaterials**. 1-15 de Julio, 2018, Online.
25. **Blanco-Sanchez, M.**; **Franco, A.**; Pienda, A.; Balu, A.M.; Romero, A.A.; Luque, R. NH₄ modified Al-SBA-15 materials for esterification of valeric acid to alkyl valerates. **1st International online conference on nanomaterials**. 1-15 de Julio, 2018, Online.
24. **Franco, A.**; Rodriquez-Padrón, D.; Balu, A.M.; Luque, R. Introducción a la nomenclatura en química orgánica mediante el uso de un programa bilingüe de software de datos. **VII Jornadas de innovación docente de la Universidad San Jorge**. Poster, 28 y 29 de Junio, 2018, Zaragoza (España).
23. Rodriquez-Padrón, D.; **Franco, A.**; Balu, A.M.; Rodriquez-Muñoz, M.L.; Climent Bellido, M.S. Nuevas tecnologías aplicadas en la enseñanza. Interdisciplinarietà entre asignaturas. **VII Jornadas de innovación docente de la Universidad de San Jorge**. Poster, 28 y 29 de Junio, 2018, Zaragoza (España).
22. **Franco, A.**; De, S.; Balu, A.M.; Romero, A.A.; Luque, R. Síntesis de vanillina a partir de isoeugenol mediante el uso de nanopartículas soportadas por mecanoquímica. **I Jornadas doctorales en energías renovables**. Oral, 9-11 de Mayo, 2018, Jaén (España).
21. **Franco, A.**; Pineda, A.; Sanz, G.; Balu, A.M.; Alburquerque, M.T.D.; Luque, R. Microwave-assisted synthesis of mesoporous silica from rice husk ash and its applications as catalyst. **FP1306 COST Action 4th Workshp & 5th MC Meeting**. Poster, 12-14 de Marzo, 2018, Thessaloniki (Grecia).
20. **Rodriguez-Castellón, E.**; **Franco, A.**; Pinheiro do Nascimento, P.F.; Fernandes de Souza, J.; Santos do Carvalho, L.; Mendes Pedroza, M.; Luque, R. Sewage sludge derived biochar to selective production of vanillin from isoeugenol. **FP1306 COST Action 4th Workshop & 5th MC Meeting**. Oral, 12-14 de Marzo, 2018, Thessaloniki (Grecia).

19. Rodriguez-Padrón, D.; Algarra, A.; Tarelho, L.A.C.; Frade, J.; **Franco, A.**; De Miguel, G.; Jimenez, J.; Rodriguez-Castellón, E.; Luque, R. Catalyzed microwave-assisted synthesis of carbón quantum dots from lignocellulosic residues. **FP1306 COST Action 4th Workshop & MC Meeting**. Oral, 12-14 de Marzo, 2018, Thessaloniki (Grecia).
18. **Franco, A.**; Pinheiro do Nascimento, P.F.; Fernandez de Souza, J.; Santos do Carvalho, L.; Mendes Pedroza, M.; Rodriguez-Castellón, E.; Luque, R. Síntesis de biochar derivado de lodos residuales para la producción selectiva de vanillina a partir de isoeugenol. **VI Congreso científico de investigadores en formación**. Oral, 18 y 19 de Enero, 2018, Córdoba (España).
17. **Franco, A.**; De, S.; Balu, A.M.; Romero, A.A.; Luque, R. Vanillin production from isoeugenol using mechanochemically designed supported nanoparticles catalyst. **4th International Symposium on Green Chemistry (ISGC)**. Oral, 16-19 de Mayo, 2017, La Rochelle (Francia).
16. **Franco, A.**; De, S.; Balu, A.M.; García, A.; Luque, R. Catalytic production of vanillin using transition metal nanoparticles supported on reduced grapheme oxide. **FP1306 COST Action 3th Workshop & 4th MC Meeting**. Oral, 26-28 de Marzo, 2017, Torremolinos (España).
15. Ostovar, S.; **Franco, A.**; Luque, R. Functionalised Fe-containing mesoporous materials in the oxidation of lignin model compounds: isoeugenol to vanillin. **FP1306 COST Action 3th and 4th MC Meeting**. Poster, 26-28 de Marzo, 2017, Torremolinos (España).
14. Saberilemraski, F.; **Franco, A.**; Luque, R. Oxidation of isoeugenol to vanillin by using supported iron oxide nanoparticles on porous materials. **FP1306 COST Action 3th Workshop & 4th MC Meeting**. Poster, 26-28 de Marzo, 2017, Torremolinos (España).

13. **Franco, A.**; Balu, A.M.; Romero, A.A.; Luque, R. Síntesis de catalizadores ácidos a partir de biomasa para la obtención de compuestos de alto valor añadido. **NANOUCO VI Encuentro sobre Nanotecnología y Tecnólogos Andaluces**. Oral, 25 y 26 de Enero, 2017, Córdoba (España).
12. **Ostovar, S.**; **Franco, A.**; Balu, A.M.; Romero, A.A.; Luque, R. Functionalized sulfonic acid on supported nanocatalyst: synthesis, characterization and applications in alkylation reactions. **NANOUCO VI Encuentro sobre Nanotecnología y Nanociencia de Investigadores y Tecnólogos Andaluces**. Poster, 25 y 26 de Enero, 2017, Córdoba (España).
11. **Saberilemraski, F.**; **Franco, A.**; Luque, R. Alkylation activity of ball-milled synthesis highly active nanoparticles supported on porous materials. **NANOUCO VI Encuentro sobre Nanotecnología y Nanociencia de Investigadores y Tecnólogos Andaluces**. Poster, 25 y 26 de Enero, 2017, Córdoba (España).
10. **Marquez-Medina, M.D.**; **Franco, A.**; Romero, A.A.; Luque, R. Síntesis de nanocomposites magnéticos mediante procesos de flujo continuo. **NANOUCO VI Encuentro sobre Nanotecnología y Nanociencia de Investigadores y Tecnólogos Andaluces**. Poster, 25 y 26 de Enero, 2017, Córdoba (España).
9. **Franco, A.**; Balu, A.M.; Romero, A.A.; Luque, R. Síntesis de nanocatalizadores de diseño a partir de valorización de cáscara de arroz. **V Congreso Científico de Investigadores en Formación**. Oral, 30 de Noviembre- 2 de Diciembre, 2016, Córdoba (España).
8. **Franco, A.**; Balu, A.M.; Romero, A.A.; Ladakis, D.; Koutinas, A.; Luque, R. Nobel lignocellulosic nanocatalyst derived from bacterial cellulose. **FP1306 COST Action Joint WG1 & WG2 Meeting**. Oral, 6 y 7 de Octubre, 2016, Milán (Italia).

7. **Franco, A.**; Balu, A.M.; Romero, A.A.; Luque, R. Integrated mechanochemical approach for the synthesis of biogenic-based catalyst from rice husk waste. **FP1306 COST Action 2nd Workshop & 3rd MC Meeting**. Oral, 4-6 de Abril, 2016, Dubrovnik (Croacia).
6. **Franco, A.**; De, S.; Balu, A.M.; Yepez, A.; Romero, A.A.; **Luque, R.** Catalytic conversi3n of isoeugenol into high added value chemicals using supported iron oxide nanoparticles on porous materials. **251th American Chemisry Society National Meeting**. Poster, 13-17 de Marzo, 2016, San Diego (Estados Unidos).
5. **Franco, A.**; Lastres, M.C.; Baul, A.M.; Romero, A.A.; Luque. Waste to materials: syntheiss and applications of mesoporous silicates from rice husk. **3rd International Symposium on Green Chemistry (ISGC)**. Poster, 3-7 de Mayo, La Rochelle (Francia).
4. Lastres, M.C.; **Franco, A.**; Balu, A.M.; Romero, A.A.; Luque, R. Supported iron oxide nanoparticles on aluminosilicates for alkylaton reactions. **3rd International Symposium on Green Chemistry (ISGC)**. Poster, 3-7 de Mayo, La Rochelle (Francia).
3. **Luque, R.**; Ojeda, M.; Yepez, A.; Arancon, R.A.; Lastres, M.C.; **Franco, A.**; Marquez-Medina, M.D.; Romero, A.A. Innovative bening-by-design methodologies in nanomateriales synthesis for heterogeneously catalyzed processes. **248th American Chemistry Society National Meeting**. Oral, 10-14 de Agosto, 2014, San Francisco (Estados Unidos).
2. **Luque, R.**; Campelo, J.M.; Romero, A.A.; Pineda, A.; Ojeda, M. Yepez, A.; Lastres, M.C.; **Franco, A.** Production of materials, chemicals and biofuels from waste valorization. **245th American Chemistry Society National Meeting**. Oral, 7-11 de Abril, 2013, Nueva Orleans (Estados Unidos).

1. Luque, R.; Campelo, J.M.; Romero, A.A.; Pineda, A.; Ojeda, M.; Yepez, A.; Lastres, M.C.; **Franco, A.** Continuous flow transformation of platform molecules to valuable chemicals and biofuels precursors. **245th American Chemistry Society National Meeting**. Oral, 7-11 de Abril, 2013, Nueva Orleans (Estados Unidos).

F) Estancias desarrollados en centros de investigación durante la tesis:

2. **Università Mediterranea Di Reggio Calabria**. Facoltà de Ingegneria. Dipartimento di Ingegneria Civile, dell`Energia, dell`Ambiente e dei Materiali. Supervisada por el Prof. Francesco Mauriello. Abril 2018 (20 días). Reggio Calabria, Italia.
1. **Institute des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP)**. Université de Poitiers. Supervisada por el Dr. François Jérôme. Proyecto CNRS-INCREASE. Marzo-Julio 2016/2017 (10 meses). Poitiers, Francia.

G) Premios y menciones:

2. **Beca de Formación de Personal Investigador (FPI)** concedida por el Ministerio de Economía y Competitividad, Gobierno de España. 2018.
1. Premio: “**Green Chemistry Poster Prize**” concedido por la Royal Society of Chemistry durante el 3rd International Symposium on Green Chemistry. 2015, La Rochelle, France.

H) Experiencia Docente:

1. **Colaboradora en la docencia de prácticas** durante el curso 2015/2016 en las siguientes asignaturas:
 - “Química Orgánica” en el primer curso del grado de Bioquímica (1º cuatrimestre). 3.6 créditos ECTS (36 horas).

2. **Colaboradora en la docencia de prácticas** durante el curso 2016/2017 en las siguientes siguientes asignaturas:
 - “Química” en el primer curso del grado de Biología (1º cuatrimestre). 5,4 ECTS (54 horas).
 - “Química” en el primer curso del grado de Ingeniería Mecánica (1º cuatrimestre). 4, 5 ECTS (45 horas).

3. **Docencia como contratada UCO** durante el curso 2017/2018 en las siguientes asignaturas:
 - “Química Orgánica I” del segundo curso del grado de Química (1º cuatrimestre). 3,6 ECTS (36 horas).
 - “Química Ambiental” del segundo curso del grado de Ciencias Ambientales (1º cuatrimestre). 1,8 ECTS (18 horas).

4. **Docencia como becaria FPI** durante el curso 2018/2019 en laas siguientes asignaturas:
 - “Química” del primer curso del grado de Ingeniería Electrónica Industrial (1º cuatrimestre). 4 ETCS (40 horas).
 - “Química” del primer curso del grado de Ingeniería Mecánica (1º cuatrimestre). 2 ETCS (20 horas).

G) Otras aportaciones a la Tesis Doctoral:

- **Asistencia a la Jornada Técnica “Nano-seguridad y Salud Laboral: Retos y avances”** organizadas por el Servicio de Prevención y Protección de la Universidad de Córdoba, 15 de Octubre, 2019, Córdoba, España. (Certificado de asistencia, 4 horas).
- **Participación en las “I Jornadas de Introducción al Laboratorio Experimental de Medio Ambiente”**,. Enero, 2019, Córdoba, España. (Certificado de participación, 10 horas).
- **Participación en la Noche Europea de los Investigadores**, 28 de Septiembre 2018, Córdoba, España. (Certificado de participación).
- **Asistencia a las I Jornadas Doctorales en Energías Renovables**. Universidad de Jaén, 9-11 de Mayo, 2018, Jaén, España. (Certificado de asistencia).
- **Asistencia a la Conferencia “Zeolite synthesis and small pore-zeolites in the context of shape-selective bioplastics and hydrocarbon chemistries” impartida por el Dr. Michiel Dusselier (Universida de Leuven, Bélgica)**. Universidad de Córdoba, Diciembre, 5 de Noviembre, 2018, Córdoba, España. (Certificado de asistencia).
- **Asistencia al Curso “Separación y caracterización de nanomateriales mediante la técnica AF₄ (Asymmetric Flow Field Flow Fractionation)**. Universidad de Córdoba, 23 de Noviembre, 2016, Córdoba, España. (certificado de asistencia).
- **Asistencia al Curso “Caracterización de materiales mediante la técnica XPS impartido por el Prof. Enrique Rodríguez-Castellón, Univesida de Málaga**. 12 de Diciembre, 2016, Córdoba, España. (certificado de asistencia).

- **Participación en las Jornadas de Introducción al Laboratorio Experimental de Química para Alumnos de Bachillerato.** 12-28 de Enero, 2016, Córdoba, España (certificado de asistencia, 30 horas)

8. ANEXOS

Anexo 1

Técnicas Experimentales

ÍNDICE

Preámbulo	215
A1.1. Extracción Asistida por Microondas	216
A1.2. Síntesis de Nanopartículas Metálicas Soportadas	
Mediante Molienda Mecanoquímica	226
A1.3. Técnicas Empleadas para la Caracterización de los	
Materiales Sintetizados	229
A1.3.1. Porosimetría de Adsorción-Desorción de Nitrogeno	229
A1.3.2. Técnicas de Rayos X	234
A1.3.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)	234
A1.3.2.2. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	237
A1.3.2.3. Fluorescencia de Rayos X (XRF).....	240
A1.3.3. Microscopía Electrónica	243
A1.3.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido/Análisis de Energía	
Dispersiva de Rayos X (SEM/EDX).....	243
A1.3.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	244
A1.3.4. Espectroscopía de Masas con Plasma de Acoplamiento	
Inductivo (ICP-MS).....	245
A1.3.5. Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFT).....	248
A1.3.6. Microanálisis Elemental.....	249
A1.3.7. Análisis Térmico Gravimétrico/ Calorimetría	
Diferencial de Barrido (TG-DSC).....	250

A1.4. Actividad Catalítica	252
A1.4.1. Actividad Catalítica Asistida por Microondas	252
A1.4.2. Actividad Catalítica mediante Calefacción Convencional.....	253
A1.4.3. Identificación y Cuantificación de los Reactivos y Productos de la Reacción mediante GC y GC/MS	253
A1.5. Referencias	255

Preámbulo

En el presente anexo se exponen brevemente las metodologías y procedimientos empleados en la síntesis de los materiales presentados en la presente Memoria de Tesis Doctoral junto con las técnicas utilizadas para llevar a cabo su caracterización. Asimismo, se describen las técnicas utilizadas para la determinación de la actividad catalítica de estos materiales además de detallar los equipos, condiciones y modelos matemáticos utilizados en la interpretación de los datos.

Para llevar a cabo la caracterización de los materiales sintetizados se emplearon múltiples técnicas instrumentales, entre las que se incluyen la adsorción-desorción de Nitrógeno, difracción de rayos X (XRD), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), fluorescencia de rayos X (XRF), análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TG-DSC), microscopía electrónica de barrido acoplada al análisis de energía dispersiva de rayos X (SEM/EDX), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), análisis elemental y la espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (DRIFT).

La actividad catalítica de los materiales sintetizados fue evaluada mediante el desarrollo de diferentes reacciones asistidas por microondas, así como por calentamiento convencional. Los productos de reacción obtenidos fueron analizados por cromatografía de gases (GC) y el tándem cromatografía de gases-espectroscopia de masas (GC-MS).

A1.1. Extracción Asistida por Microondas

El calentamiento mediante microondas fue descubierto en 1940, en plena guerra mundial, aunque no fue hasta 1975 cuando Sutton observó que los materiales cerámicos se calentaban cuando se irradiaban con microondas. Este hecho resultó entonces sorprendente ya que la región del espectro electromagnético donde se localizan las microondas se sitúa por debajo del IR, concretamente en el intervalo de frecuencia de 0,3 a 300 GHz, siendo esta una zona de bajas energías. (Figura A1.1.).¹

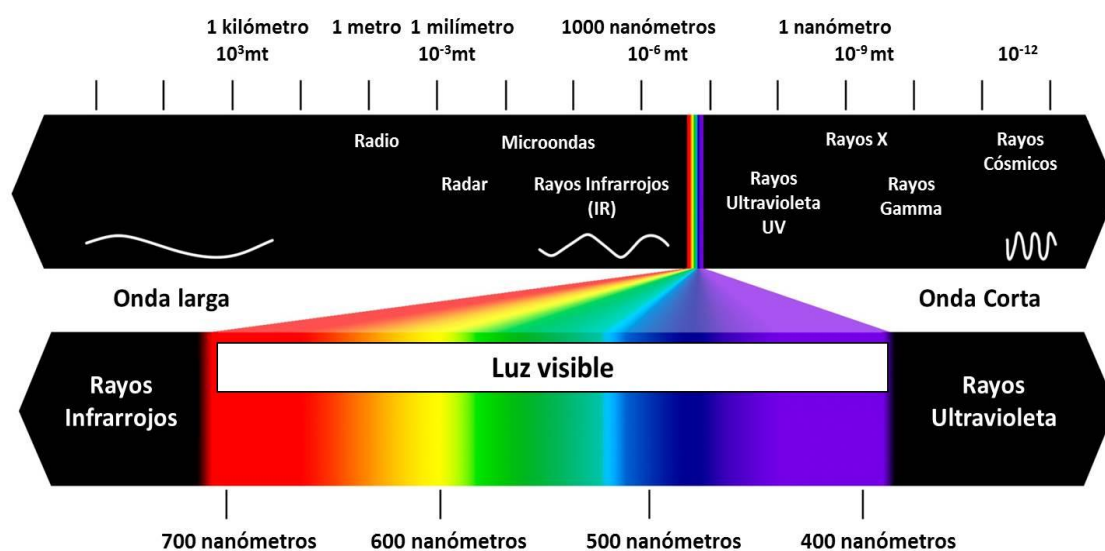


Figura A1.1. Representación del espectro electromagnético. La región de microondas se sitúa en un intervalo de frecuencia de 0,3 a 300 GHz.²

En el ámbito de la Síntesis Orgánica, las primeras publicaciones que utilizaron la radiación con microondas vieron la luz en 1968 cuando dos grupos de investigación publicaron los primeros resultados obtenidos en un laboratorio mediante el uso de microondas domésticos.³ Los estudios realizados por ellos mostraron que las reacciones estudiadas tenían lugar en mucho menor tiempo cuando se llevaban a cabo en un horno microondas que mediante un calentamiento convencional. A pesar de que los resultados eran satisfactorios, los experimentos se realizaron utilizando microondas domésticos, lo que derivó en graves problemas ya que estos no están diseñados para albergar

disolventes o reactivos químicos y por lo tanto los procesos no pueden hacerse con unas mínimas garantías de seguridad. Además, mediante el uso de microondas domésticos no es posible medir de forma adecuada la temperatura que se alcanza durante la reacción y la potencia aplicada durante la reacción se controla generalmente por ciclos de encendido-apagado del magnetrón (pulsos de irradiación).

Debido al incremento del uso del calentamiento por microondas en el diseño de nuevos materiales, así como en la realización de síntesis orgánicas, se han comercializado equipos de microondas científicos para su uso en los laboratorios. Estos microondas han integrado en su diseño reactores a prueba de explosiones en el interior de su cavidad, un sistema de control de la temperatura y presión así como agitación magnética.³³⁰

Los microondas actuales pueden clasificarse en focalizados y no focalizados. El diseño de los microondas focalizados se basa en que en la cavidad donde se coloca la muestra tan solo haya una sola longitud de onda y pueda irradiarse de forma continua (Figura A1.2.). Este tipo de microondas puede calentar de manera muy efectiva muestras con un volumen pequeño (e.j. 0,2 mL) estando su límite superior entorno a los 100 mL. Para volúmenes mayores o para llevar a cabo reacciones de manera simultánea se necesita un equipo con una cavidad mayor.

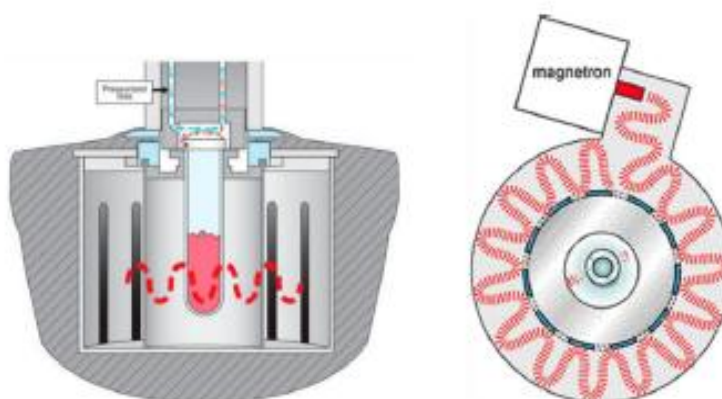


Figura A1.2. Representación esquemática de microondas focalizado.²

Por otro lado, los microondas no focalizados están basados en que las microondas entran en su cavidad y rebotan en las paredes generando zonas de alta y baja energía debido a que las ondas cuando están en movimiento pueden reforzarse o cancelarse unas a otras (Figura A1.3.).

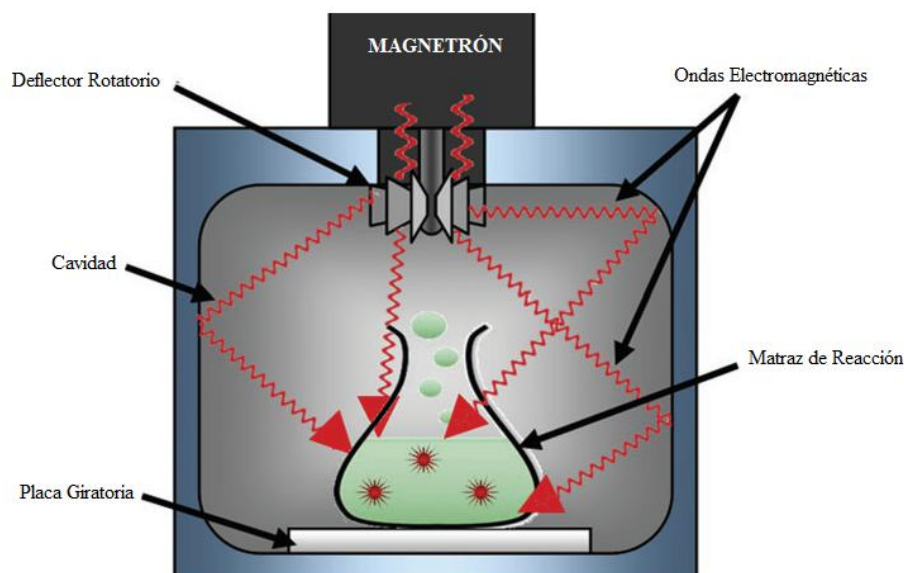


Figura A1.3. Representación esquemática de un microondas no focalizado, adaptada de la referencia.⁴

La irradiación con microondas no se produce de manera uniforme dentro de la cavidad del reactor, si no que se producen zonas calientes y frías correspondientes a zonas de alta y baja energía respectivamente. En el caso de llevar a cabo reacciones múltiples, el calentamiento es lo bastante uniforme siempre que los medios de reacción sean similares, ya que cuando las muestras están en movimiento son lo suficientemente grandes para absorber completamente la energía microondas.

La diferencia más significativa encontrada cuando comparamos una muestra calentada por calentamiento convencional con otra por radiación por microondas es que en esta última el calentamiento es mucho más eficiente y el tiempo de reacción necesario para completarse disminuye considerablemente. Esto ocurre debido a que el calentamiento por microondas tiene lugar a nivel molecular, lo que se traduce en reacciones más rápidas. Mediante la radiación por microondas, la energía interacciona con las moléculas a una velocidad muy superior provocando que estas no tengan tiempo para relajarse, por lo que el calor generado puede ser, por periodos cortos, mayor que la temperatura registrada en la mezcla de reacción en su totalidad, haciendo que se produzca un sobrecalentamiento instantáneo.^{3 5 6}

El calentamiento tiene lugar debido a que el campo eléctrico de las microondas es alterno, lo cual provoca un movimiento rápido de las moléculas polares que intentan alinearse con el campo provocando la resistencia a dicho movimiento calor.

Las ondas electromagnéticas poseen una componente magnética y otra eléctrica, como se representa en la Figura A1.4.

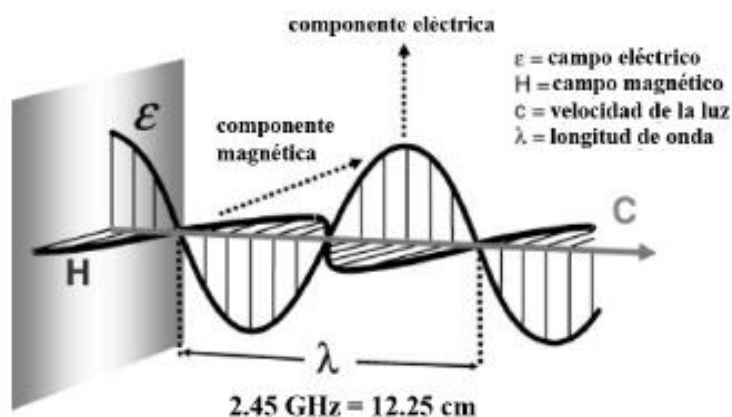


Figura A1.4. Representación de una onda electromagnética.⁷

Los materiales pueden absorber, reflejar o transmitir la componente de la onda electromagnética. Basándonos en cómo se produzca la interacción del material con las microondas estos se pueden clasificar en:

- *Materiales transparentes*: son aquellos que tienen una pérdida de la constante dieléctrica baja o que son aislantes. Un claro ejemplo es el vidrio (pyrex) que permite ser atravesado por la onda con una pequeña atenuación.
- *Materiales absorbentes*: materiales dieléctricos con capacidad para absorber las ondas electromagnéticas y transformarla en calor. Un ejemplo de esto es el agua.
- *Materiales reflectantes*: engloban a los materiales conductores con electrones libres que reflejan la radiación y no permiten ser atravesados por las ondas electromagnéticas. Los metales entran dentro de esta clasificación.

En Química Orgánica, el método tradicional para calentar una mezcla de reacción ha sido la placa calefactora o el baño de aceite o agua caliente. Estos métodos transfieren de forma lenta el calor a la muestra debido a que dependen de la conductividad térmica de la mezcla de reacción, así como de las corrientes de convección. Además, las paredes del reactor pueden estar más calientes que la mezcla de reacción generando gradientes térmicos que son responsables de la descomposición de los reactivos o los productos conforme va pasando el tiempo (Figura A1.5). Asimismo, mediante el uso de la radiación de microondas podemos reducir los tiempos de reacción y el consumo necesario para llevar a cabo el proceso, incrementando de esta forma el rendimiento y la selectividad de la reacción a estudio.⁸

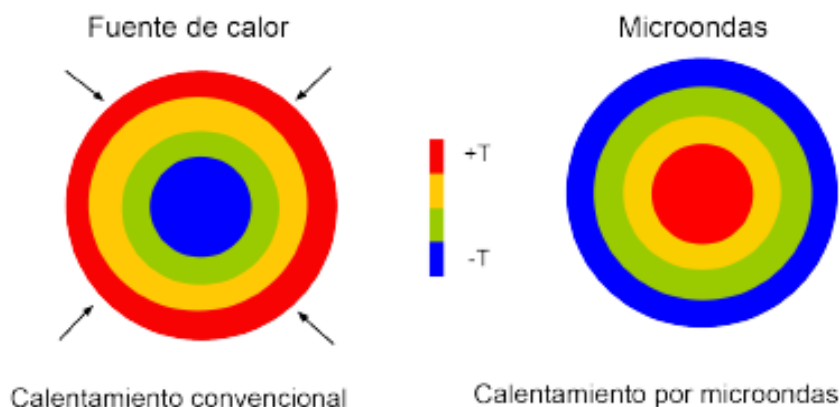


Figura A1.5. Comparación entre el gradiente de temperatura obtenido por calentamiento convencional (izquierda) y por microondas (derecha).⁹

Las características principales del calentamiento por microondas son las siguientes:

- a) *Radiación penetrante:* mediante un tratamiento térmico convencional, la energía se transfiere a los materiales mediante convección y conducción creando gradientes térmicos. Sin embargo, en el calentamiento por microondas, la energía es transferida a través de una interacción a nivel molecular con el campo electromagnético. La profundidad alcanzada por la radiación varía dependiendo del material y de otros factores como las propiedades dieléctricas y magnéticas, la potencia del microondas, la frecuencia, la temperatura, la conductividad, el tamaño y la densidad que presente el material.
- b) *Calentamiento rápido, volumétrico y selectivo:* el *calentamiento volumétrico* implica el calentamiento del volumen total de la muestra desde el centro, es decir, en la dirección opuesta al calentamiento convencional. Esto provoca un perfil de temperatura opuesta contribuyendo al calentamiento rápido de la muestra. Cuando se esté empleando una mezcla de reacción o un sólido altamente absorbente, hay que considerar la profundidad de penetración de las microondas, la cual suele ser limitada, sobre todo para materiales altamente absorbentes. El *calentamiento selectivo* significa que una muestra

que contiene más de un componente, solo calentara selectivamente aquel que se acople con las microondas. Este efecto es muy importante en catálisis donde el catalizador puede ser calentado selectivamente. Por lo tanto, los componentes no absorbentes no serán calentados y solo lo harán por medio del calor transferido por aquellos que sí se han calentado.

- c) *Sobrecalentamiento*: se produce por un calentamiento a una temperatura más alta que la obtenida por calentamiento convencional. Se puede producir un sobrecalentamiento sobre la mezcla de reacción líquida o un sólido, por ejemplo, un catalizador. Este fenómeno produce que una muestra líquida se caliente por encima de su punto de ebullición,^{10 11} además de un calentamiento localizado sobre muestras sólidas generando un gradiente de temperatura,¹² el cual es responsable del incremento de las velocidades de reacción en sistemas homogéneos y especialmente, heterogéneos. El sobrecalentamiento se produce debido a que la muestra se calienta de manera tan rápida que la convección a la superficie del líquido y la vaporización no pueden disipar de forma adecuada el exceso de energía. Dicho sobrecalentamiento puede minimizarse o eliminarse añadiendo plato poroso o mediante la agitación eficiente de la muestra. Por otro lado, lo heterogéneo del campo electromagnético contribuye sustancialmente a la generación de zonas/puntos calientes. Cuando se lleva a cabo un calentamiento por microondas se produce una mejoría en las velocidades de reacción, lo que se interpreta como que los centros activos sobre la superficie del catalizador (puntos calientes microscópicos) están expuestos a un calentamiento selectivo que causa que un mecanismo de reacción predomine sobre otro. En el caso de los catalizadores metálicos soportados, el metal puede calentarse sin que se produzca el calentamiento del soporte, debido a las diferentes propiedades dieléctricas de ambos. La velocidad de reacción junto con la selectividad se ven favorablemente afectadas debido a la naturaleza no isoterma del catalizador y el uso de temperaturas de reacción más bajas. Es un hecho que las condiciones no isotermas que se inducen por la irradiación por microondas da lugar a resultados distintos que aquellos que se obtienen mediante calentamiento convencional. Para resumir este apartado, los efectos producidos por el microondas, tales como el sobrecalentamiento,

calentamiento selectivo y puntos calientes se caracterizan por gradientes de temperatura desde el intervalo macroscópico a escala molecular.

- d) *Enfriamiento simultáneo*: este fenómeno es un método nuevo en síntesis dentro de la Química Orgánica. El enfriamiento simultáneo es un efecto de microondas descubriendo recientemente en catálisis heterogénea, el cual puede favorecer de manera substancial en los rendimientos y las selectividades de las reacciones catalíticas.¹³ Como se ha mencionado en el apartado anterior, es un hecho que las condiciones no isotérmicas inducidas en los catalizadores mediante calentamiento con microondas pueden generar resultados muy diferentes a los obtenidos usando un calentamiento convencional. El uso de un enfriamiento intensivo, por ejemplo con nitrógeno líquido, puede acentuar estas diferencias. Debido a que la mezcla de reacción posee una temperatura más baja que la del catalizador, reacciones inversas, paralelas o consecutivas pueden tener lugar en menor extensión, mejorando de esta manera la selectividad de la reacción. De manera simultánea, el enfriamiento externo nos permite aplicar una mayor potencia de irradiación microondas la cual se va a distribuir directamente sobre la mezcla de reacción. Las aplicaciones que se han publicado hasta ahora sobre el enfriamiento simultáneo son muy pocas debido probablemente a la falta de un instrumento adecuado para ello. Este inconveniente ha sido en los últimos años resuelto mediante la comercialización del instrumento de microondas focalizado CEM Discover Coolmate que puede ser utilizado en experimentos a pequeña escala y que es capaz de mantener temperaturas bajas en un intervalo de -80°C a 35°C.
- e) *Efectos no-térmicos*: este efecto incluye una serie de anomalías denominadas “efecto no-térmico” y que incluyen a todo fenómeno que es distinto al calentamiento por métodos convencionales y que no puede ser explicado ni predicho fácilmente basándose en la diferencia del perfil de temperatura entre el calentamiento convencional y el microondas.¹⁴ Actualmente, existe un debate producido por la presencia de algún tipo de efecto entre el campo eléctrico y las interfases de las partículas, la posible formación de un plasma

causado por la radiación microondas o el aumento de la difusión por efectos de segundo orden en los sólidos.^{15 16}

Los procesos de extracción en química nos permiten llevar a cabo la separación de una sustancia (sólida o líquida) que se encuentra dentro de una matriz mediante el uso de un disolvente no miscible con dicha matriz. Estos procesos tienen una gran relevancia en sectores como la industria agroalimentaria, farmacéutico o petroquímica.¹⁷

El uso de las microondas para la extracción de compuestos radica en la capacidad de los sistemas de absorber la radiación microondas y transformarla en calor.¹⁸ Cuando un material sólido es irradiado con microondas se crea un campo electromagnético que da lugar a dos fenómenos responsables del calentamiento, el movimiento de iones y la rotación de dipolos. Los dipolos presentes en el medio se van a alinear con el campo eléctrico, el cual cambia hasta 2450 millones de veces por segundos a una frecuencia de 2450 MHz, lo que genera un movimiento de rotación que produce fricciones y por lo tanto el calentamiento de la muestra.^{19 20} La radiación de microondas es capaz de interactuar con el disolvente utilizado en la extracción o directamente con la matriz permitiendo de este modo la extracción del producto deseado con una alta eficacia.

La extracción asistida por microondas tiene dos modalidades de trabajo, en recipiente abierto o cerrado (Figura A1.6).^{18 19 20 21} La extracción llevada a cabo en recipiente abierto tiene lugar a presión atmosférica y a temperatura inferior al punto de ebullición del disolvente con el fin de evitar su evaporación. Normalmente, estos equipos incorporan un condensador que permite trabajar con reflujo minimizando de esta manera la evaporación. Esta modalidad se utiliza para trabajar en condiciones de extracción suaves o cuando el material puede sufrir daños por altas temperaturas. Por el contrario, la extracción asistida por microondas en recipiente cerrado permite el control de la temperatura y presión así como el volumen del recipiente y del disolvente utilizado haciendo que el proceso de extracción sea mucho más eficiente.

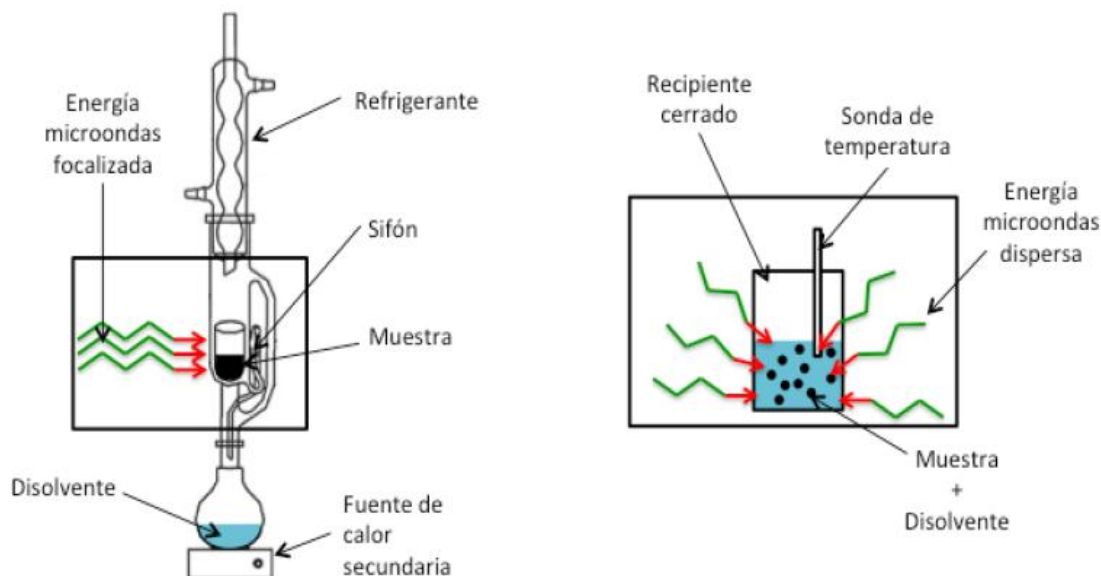


Figura A1.6. Esquema de los equipos utilizados en la extracción asistida por microondas en recipiente abierto (izquierda) y cerrado (derecha).²²

En la presente Memoria de Tesis Doctoral se llevó a cabo una digestión ácida asistida por microondas para la obtención de biosílíce mesoporosa a partir de un residuo procedente de la biomasa lignocelulósica, la cáscara del arroz. La digestión tuvo lugar en un microondas no focalizado (multimodo) de la marca Milestone, modelo ETHOS-ONE, el cual está equipado con un carrusel. Las condiciones de trabajo fueron 300 W durante 30 minutos.

A1.2. Síntesis de Nanopartículas Metálicas y Óxidos Metálicos mediante Molienda Mecanoquímica

La síntesis de nanopartículas metálicas (MNPs) y de óxidos metálicos soportados en la presente Memoria de Tesis Doctoral se ha llevado a cabo mediante molienda mecanoquímica. Esta técnica es simple, eficaz y sostenible con el medio ambiente, por lo que ha sido ampliamente utilizada en el diseño de nuevos materiales. En nuestro grupo de investigación esta metodología ha sido desarrollada y optimizada en el diseño de múltiples catalizadores.

El proceso de molienda mecanoquímica se basa en los cambios sufridos por los reactantes, normalmente en estado sólido, mediante procesos de fusión, deformación y fractura que tienen lugar durante la molienda. Durante este proceso se producen reacciones en la interfase de las partículas manométricas, las cuales se van formando sin necesitar el aporte de una fuente de calor externa como ocurren en los procedimientos convencionales. Las características condiciones de la molienda hacen que tampoco sea necesario el uso de pasos adicionales o el empleo de disolventes para la síntesis de nuevos materiales, lo que la convierte en una metodología muy utilizada en Química Verde.²³

La molienda mecanoquímica tiene lugar en el molino planetario de bolas (Figura A1.7.) el cual debe su nombre al movimiento descrito por el recipiente donde tiene lugar el proceso y que se asemeja al de un planeta, ya que realiza movimientos de rotación y traslación. En el recipiente donde tiene lugar la molienda se genera una fuerza centrífuga debido a que este gira sobre su propio eje (rotación) y al movimiento que genera el disco rotatorio sobre el que está soportado (traslación). Al mismo tiempo, el recipiente y el disco rotatorio se mueven en direcciones contrarias produciendo que la fuerza centrífuga actúe sobre el mismo sentido y el opuesto. A consecuencia de estos fenómenos, las bolas introducidas en el recipiente chocan violentamente contra las paredes generando un efecto de fricción que pulveriza el material sólido.

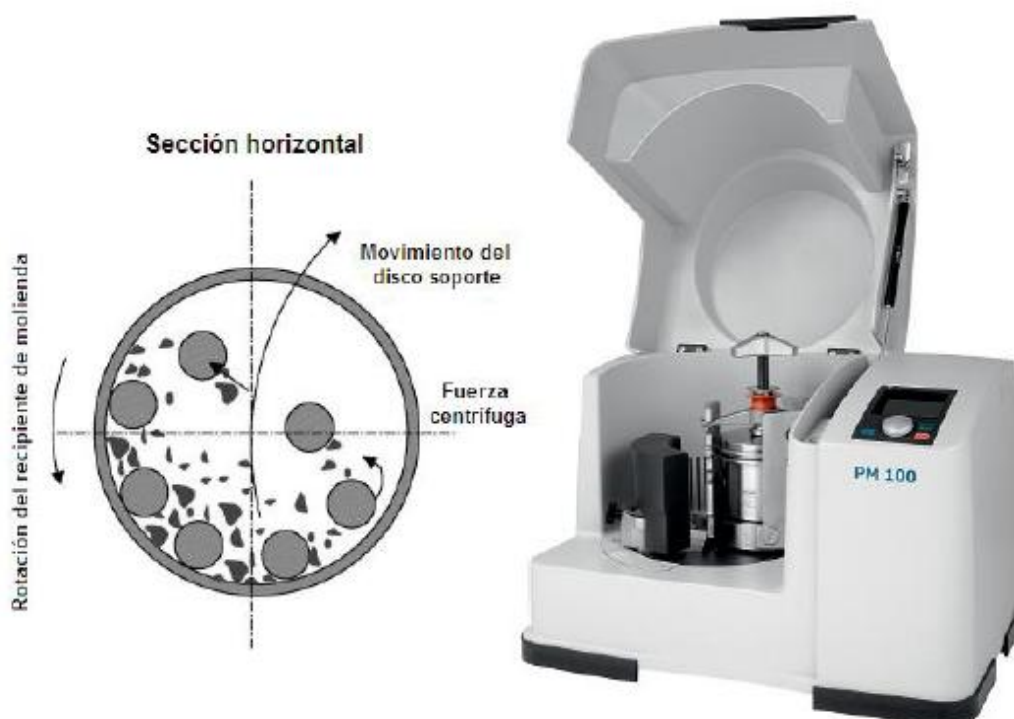


Figura A1.7. Esquema del movimiento de las bolas en el recipiente de molineta durante el proceso de molienda (izquierda) en el molino de bolas comercial Retsch modelo PM-100 utilizado en la Memoria de Tesis Doctoral.²⁴

Además de la implantación de los molinos planetarios de bolas en la síntesis de nuevos materiales, también ha integrado en procesos que necesitan materiales finales con una granulometría muy fina o en procesos de trituración y mezcla. Un claro ejemplo de esto la utilización del molino planetario de bolas para reducir el tamaño de partícula de la biomasa, lo cual se encuentra reflejado en la presente Memoria de Tesis Doctoral.

La energía que se produce durante la molienda está intrínsecamente relacionada con la velocidad y el tiempo de molienda, por lo cual a una mayor velocidad mayor será la energía aplicada sobre el material. Un factor que limita la velocidad de molienda es la alta temperatura que se puede registrar durante este proceso. Este hecho puede ser favorable cuando se necesite la difusión de especies y la homogeneidad del material, sin embargo, en otros casos el incremento de la temperatura puede provocar la descomposición del material o la formación de una fase metaestable, lo cual puede ser perjudicial para el proceso.²⁵

Uno de los parámetros más importante en el proceso de molienda es el tiempo. Este debe ser el adecuado para poner alcanzar el estado estacionario entre la fractura y la fusión del sólido. El tiempo requerido en la molienda está supeditado al modelo de molino, la temperatura, el tamaño y número de bolas o el tipo de material que se va a someter al proceso. La determinación de la duración del tiempo de molienda es crucial para obtener el material deseado de manera eficaz evitando los procesos de contaminación de la muestra o la formación de fases no deseadas.²⁶

Los diferentes tipos de reacciones, condiciones y materiales que puede obtenerse mediante molienda hacen que el mecanismo por la cual esta se produce no esté hoy en día dilucidado. Las reacciones heterogéneas sólido-sólido, la dificultad para observar los materiales directamente a nivel microscópico o molecular cuando se someten a la molienda mecanoquímica, así como la falta de estudio de cierto tipo de reacciones están detrás de que todavía no haya consenso en la proposición de un mecanismo.²⁷

En la presente Memoria de Tesis Doctoral se llevo a cabo la deposición de nanopartículas metálicas y óxidos metálicos sobre diferentes soportes, en este caso biosílíce y óxido de grafeno, mediante molienda mecanoquímica. El posible mecanismo que explica este hecho implica la activación de los grupos silanoles de la superficie de los materiales silíceos (deshidroxilación) durante el proceso de molienda^{28, 29} produciéndose moléculas de agua en el medio de reacción. Debido a la presencia de estas moléculas de agua, el precursor metálico podría ser hidrolizado a especies hidróxido, las cuales posteriormente se descomponen en minúsculas cantidades de nanopartículas de óxido metálico a consecuencia de las altas temperaturas alcanzadas exclusivamente en zonas localizadas del material durante este proceso. Posteriormente, tras la calcinación del material, las especies intermedias de hidróxido metálico son convertidas finalmente en nanopartículas de óxido metálico. Esta metodología ampliam para el diseño de catalizadores metálicos ha sido ampliamente estudiada e implantada con éxito en nuestro grupo de investigación.^{30, 31, 32}

Además de la preparación de nuevos nanomateriales, en esta Memoria de Tesis Doctoral se describe un procedimiento experimental para la el pretratamiento de un residuo procedente de biomasa lignocelulósica, la cáscara de arroz, así como para la preparación de catalizadores basados en óxidos metálicos. Para llevar la molienda se utilizó un molino planetario de bolas Restch, modelo PM-100. Este modelo de molino

permite variar la velocidad de giro y su dirección además del tiempo de molienda. La capacidad de los recipientes empleados fue de 125 y 25 mL y el diámetro de las bolas fue de 10 mm y 5 g de peso cada una. Tanto las bolas como el recipiente donde se lleva a cabo la molienda son de acero inoxidable.

En el pretratamiento de la cáscara de arroz esta se sometió a un proceso de molienda durante 10 minutos a 350 rpm con el fin de reducir su tamaño de partícula.

Para la preparación de los catalizadores de óxido de hierro (Fe/RH-Si y Fe/RGO) y óxido de cobalto (Co/RGO), se añadieron al recipiente de molienda los respectivos soportes (RH-Si y RGO) junto con la sal metálica precursora ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) donde conjuntamente se molieron a 350 rpm durante 10 minutos. Una vez finalizado el proceso, el material obtenido se sometió a diferentes tratamientos de estandarización.

A1.3. Técnicas empleadas para la caracterización de los materiales sintetizados

A1.3.1. Porosimetría de adsorción-desorción de Nitrógeno

Los materiales porosos sintetizados en la presente Memoria de Tesis Doctoral fueron estudiados mediante la técnica de adsorción-desorción de Nitrógeno para determinar sus propiedades texturales.

La técnica de porosimetría de adsorción-desorción de nitrógeno nos permite obtener la isoterma característica de un material concreto, la cual representa la cantidad de nitrógeno adsorbida por un material frente a la presión relativa a temperatura constante. Las isotermas pueden interpretarse mediante diferentes modelos que permitan la caracterización de la textura porosa de los materiales en seis tipos (Figura A1.8).³³ En base a esto, los materiales son clasificados, según la IUPAC, en función de su tamaño de poro en tres clases: *microporosos* (diámetro de poro inferior a 2 nm),

mesoporosos (diámetro de poro entre 2 y 50 nm) y *macroporosos* (diámetro de poro mayor de 50 nm).

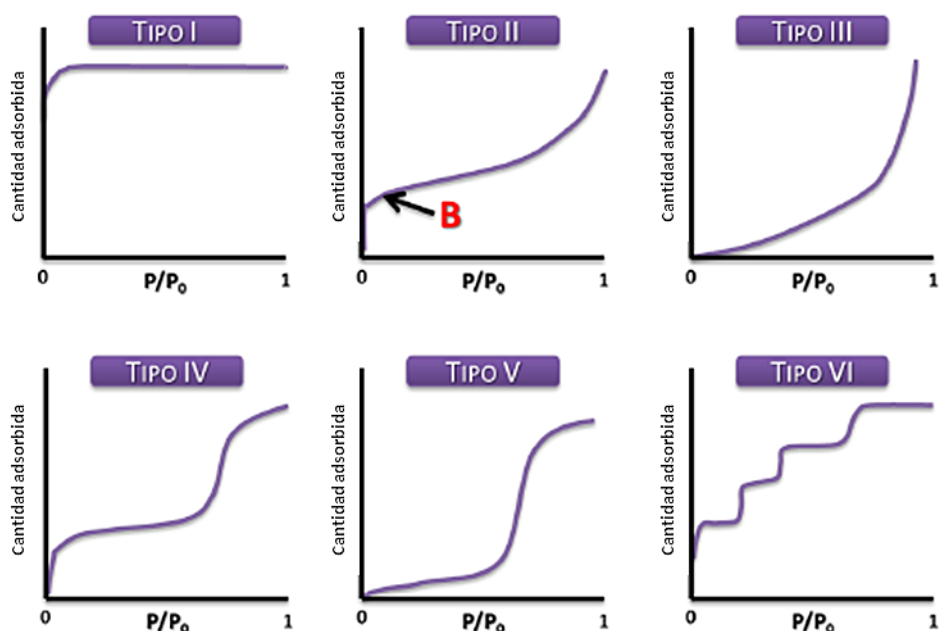


Figura A1.8. Clasificación de los diferentes tipos de isothermas según la IUPAC.³³

La isoterma de adsorción que se puede obtener en el estudio de los materiales permite conocer la naturaleza del proceso de adsorción: adsorción en monocapa-multicapa, condensación capilar o de adsorción en microporos.

Las isothermas de adsorción se clasifican en:

- Isoterma de *tipo I*: se conoce como isoterma de Langmuir y es característica de sólidos microporosos con superficie externa pequeña.
- Isoterma *tipo II*: característica de sólidos adsorbentes no porosos o macroporosos. Este tipo de isoterma representa la adsorción en monocapa-multicapa sin restricciones y permite obtener la capacidad de adsorción en monocapa del sólido, lo cual puede utilizarse para calcular su superficie específica. El punto B (Figura A1.8), localizado en la franja

lineal de la isoterma, se asigna a la fase en la cual la adsorción en monocapa se completa y comienza la adsorción en multicapa.

- *Isoterma tipo III*: este tipo de isoterma tiene una forma convexa durante todo el intervalo P/P_0 y no posee punto B. Esta clase de isoterma no es muy frecuente y se encuentra en sistemas en los cuales las interacciones adsorbato-adsorbente son muy débiles y, por tanto, no hay que tenerlas en cuenta.
- *Isoterma tipo IV*: esta isoterma tiene un ciclo de histéresis el cual se asocia a la condensación capilar en los mesoporos del sólido. El inicio de la isoterma se debe a la adsorción en monocapa-multicapa, ya que a valores bajos de P/P_0 la forma de la isoterma es similar al tipo II.
- *Isoterma tipo V*: no son muy frecuentes y guardan relación con las isotermas de tipo III con las que se diferencian en la existencia de una interacción adsorbato-adsorbente débil.
- *Isoterma tipo VI*: esta isoterma es característica de los materiales mesoporosos. El ciclo histéresis se asocia a la condensación capilar que tiene lugar en los mesoporos del sólido. El inicio de la isoterma se atribuye a la adsorción monocapa-multicapa, debido a que, a bajos valores de P/P_0 la forma de la isoterma es similar al tipo II.

Un parámetro que puede ser obtenido mediante porosimetría es la *superficie específica*, la cual se define como los m^2 que ocuparía la proyección del recubrimiento de los poros de un gramo de catalizador. El método desarrollado por Brunauer-Emmett-Teller (BET) es ampliamente utilizado como procedimiento estándar en la determinación del área superficial de los materiales porosos, a pesar de la simplificación del modelo en el cual se basa la teoría.

La ecuación BET en forma lineal se expresa de esta manera:

$$\frac{P}{[V \cdot P_0 - P]} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1 \cdot P}{(V_m \cdot C \cdot P_0)}$$

Siendo:

- V, el volumen de N₂ adsorbido, en condiciones normales, a la presión P;
 V_m el volumen requerido para cubrir la superficie del adsorbente con una monocapa de adsorbato;
 P, la presión de equilibrio;
 P₀ la presión de saturación del adsorbato líquido utilizado;
 C una constante relacionada con el calor de adsorción de la primera capa.

Basándose en la ecuación BET, el valor C puede utilizarse para caracterizar la isoterma, mostrando la magnitud de la interacción adsorbato-adsorbente. Los valores C superiores a 200 están relacionados con la adsorción en microporos, mientras que aquellos valores que sean inferiores a 20 no permiten identificar el punto B (Figura A1.8). Por lo tanto, los valores de C que se encuentren entre estos dos puntos ((≈ 100= son indicativos de un punto B bien definido).

En cuanto a la aplicabilidad de la ecuación BET, de debe tener en consideración que esta se encuentra restringida a los materiales porosos y finamente divididos. Cuando se está estudiando sólidos no porosos o microporosos, los valores de área superficial que se obtienen por el método BET no se pueden aceptar como valores correctos. En estos casos, el problema de la determinación del área superficial se puede solventar mediante el uso de la isoterma de adsorción “estándar” obtenidas con sólidos de referencia no porosos.

Otros parámetros fundamentales en el estudio de materiales son: forma, tamaño y distribución de poros, ya que de ellos dependen los procesos de difusión que son responsables de que las moléculas de los reactivos cedan a los denominados “centros activos” del catalizador en cuestión. De la misma manera, son también responsables de la difusión de los productos.

La caracterización de los materiales porosos se completa mediante la aplicación del método desarrollado por Barrett, Joyner y Halenda (BJH), por el cual se calcula el diámetro, el volumen de los poros, así como la distribución del tamaño de poro del material a estudio. El cálculo del tamaño de poros y de la distribución de los mismos se basa en la ecuación de Kelvin.

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{(-2\sigma \cdot V_m \cdot \cos \theta)}{(r_K \cdot R \cdot T)}$$

Siendo:

- σ , la tensión superficial del adsorbato líquido;
- V_m , el volumen molar del adsorbato líquido;
- θ el ángulo de contacto entre el líquido y la superficie;
- r_K el radio de curvatura o radio de Kelvin (positivo para una superficie cóncava).

El parámetro r_p posee una gran utilidad cuando la distribución del tamaño de poro que posee un sólido no es muy amplia y se define como:

$$r_p = \frac{2V_g}{S_g}$$

Siendo:

- V_g , el volumen de poro por gramo de sólido,
- S_g , la superficie específica por gramo de sólido

En la presente Memoria de Tesis Doctoral, se han estudiado las propiedades texturales de los materiales sintetizado mediante las isoterms de adsorción-desorción de Nitrógeno, a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C), utilizando un sistema automático Micromeritics ASAP 2000. Para llevar a cabo el análisis se ha pesado una masa de muestra en torno a 0.2 g que posteriormente se desgasifica a 0,1 Pa durante 24 horas.

La superficie específica de los materiales se determinó empleando la parte lineal de la ecuación BET en el intervalo de $P/P_0 = 0,05-0,30$, suponiendo que la molécula de nitrógeno ocupa un área de $0,163 \text{ nm}^2$. La distribución del tamaño de poro se calculó mediante la rama de adsorción de la isoterma de adsorción-desorción de N_2 aplicando el método Barret, Joyner y Halenda (BJH).³⁴

A1.3.2. Técnicas de Rayos X

En el ámbito de la caracterización de materiales, las técnicas basadas en la utilización de rayos X^{35 36} constituyen una poderosa herramienta debido a la gran cantidad de información que proporciona. Estas técnicas se dividen en función del fenómeno físico en el que se basan³⁷:

- Técnicas de absorción de rayos X.
- Técnicas basadas en el efecto fotoelectrónico
- Difracción de rayos X

En la presente Memoria de Tesis Doctoral se han empleado las técnicas de difracción de rayos X (XRD), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y fluorescencia de rayos X (XRF) para la caracterización de algunos de los materiales sintetizados.

A1.3.2.1. Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD, *X Ray Diffraction*) se produce cuando una onda electromagnética de rayos X interacciona con la nube electrónica de los átomos de un cristal, el cual posee unos parámetros del orden de longitud de la onda de la radiación incidente.³⁸ El cristal absorbe parte de la radiación incidente, la cual posteriormente es devuelta en forma de radiación dispersada en diferentes direcciones según su patrón cristalino y su ordenamiento.

Bragg postuló que los planos cristalográficos se comportan como una sucesión de superficies paralelas, espejadas y semitransparentes a los rayos X, comportándose de manera similar al fenómeno de difracción de rayos X por el cristal al fenómeno de difracción de dichos planos.

En consecuencia, la aplicación de las leyes de reflexión implica que las ondas dispersadas en todos los puntos de un mismo plano reticular (hkl) se encuentran en fase unas con otras. Tan solo aquellas ondas dispersadas que poseen diferencias de camino múltiples enteros de la longitud de onda ($n\lambda$) estarán en fase.

Debido a que los planos cristalográficos son paralelos y equidistantes, no existen diferencias de trayectoria entre las ondas difractadas por los planos adyacentes, por lo cual el conjunto de planos de la serie (hkl) intensifica la radiación en determinadas direcciones. Este fenómeno se denomina difracción y es el responsable de que existan líneas definidas y características en el difractograma de un determinado cristal.

En la Figura A1.9 se refleja la existencia del frente de difracción responsable del cumplimiento de la Ley de Bragg.

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta$$

Siendo:

- n, número entero;
- λ , longitud de onda;
- d_{hkl} espaciado;
- θ ángulo de difracción.

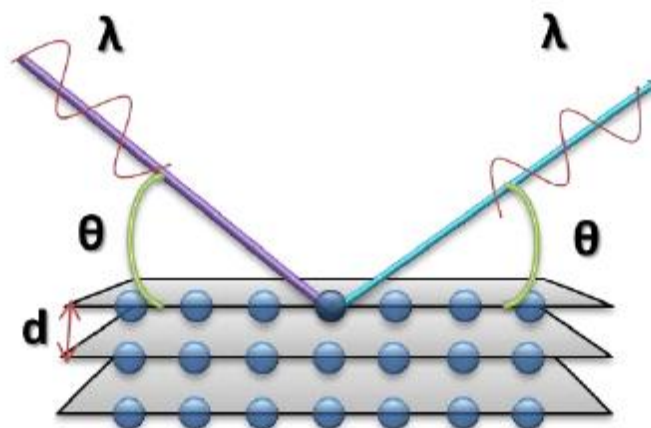


Figura A1.9. Esquema de la interacción de la radiación X con un cristal, a partir de la cual se produce la ley de Bragg.²

Mediante la utilización de la ley de Bragg, partiendo del valor del ángulo de detección correspondiente a una dirección de difracción, se puede obtener el espacio d_{hkl} responsable de esta difracción.

La técnica de difracción de rayos X permite conocer los siguientes aspectos³⁸:

- La geometría de las direcciones de la difracción, la cual está condicionada por el tamaño y forma de la celda elemental del cristal.
- Intensidad de los rayos difractados, íntimamente relacionados con la naturaleza de los átomos y con su posición en la red cristalina. Los rayos X nos permiten obtener la información tridimensional sobre la estructura interna del cristal.

La técnica de rayos X aplicada a los materiales porosos nos permite estudiar su estructura, el ordenamiento, distancia de poro, grosor de la pared de poro, etc. De esta misma manera cuando se analizan nanopartículas podemos identificar sus estructuras cristalinas.

En la presente Memoria de Tesis Doctoral, se han utilizado dos equipos para el estudio de los materiales sintetizados. Los materiales RH-Si, Fe/RH-Si, RGO, Fe/RGO

y Co/RGO fueron analizados en un difractor de rayos X-Bruker, 40 kV, 40 mA, provisto con una plataforma giratoria y radiación K_{α} del cobre ($\lambda = 0,15406$). Las medidas tuvieron lugar en un barrido entre $10-80^{\circ}$, con un paso de $0,05^{\circ}$ y en un tiempo de conteo entre paso de 143,3 s. Los materiales SSB se analizaron en un difractor de rayos X modelo 700 utilizando radiación $Cu K_{\alpha}$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$). Los barridos empleados estuvieron en un rango de 2θ entre $5-120^{\circ}$ con un paso de $1,20^{\circ}/\text{min}$.

A1.3.2.2. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, *X Ray Photoelectron Spectroscopy*), es la técnica de caracterización de superficies más utilizada actualmente. Esta técnica se encuentra dentro de las técnicas espectroscópicas debido a su capacidad de detectar electrones.

Esta técnica aporta información cualitativa y cuantitativa sobre los elementos presentes en un material, exceptuando al H y He. Las últimas aplicaciones de esta técnica permiten conocer de forma detallada la composición química, organización y morfología de la superficie del material a estudio.

La espectroscopia XPS se basa en el efecto fotoelectrónico³⁸, consistiendo este en la incidencia de radiación de rayos X sobre una muestra determinada, de la cual una parte inicial se utiliza en la liberación de electrones y en darles suficiente energía cinética para que sean expulsados de los átomos, quedando estos parcialmente ionizados. (Figura A1.10). De esta manera, el átomo excitado recupera su estado fundamental cuando los electrones de las capas superiores pasan a ocupar los huecos libres en las capas más internas. Einstein postuló la siguiente ecuación para analizar el efecto fotoelectrónico cuantitativamente:

$$E_B = h\nu - KE$$

Siendo:

E_B , la energía de enlace del electrón en el átomo;

$h\nu$, la energía de la fuente de rayos X;

KE, la energía cinética del electrón detectado que es medida por el espectrómetro del XPS

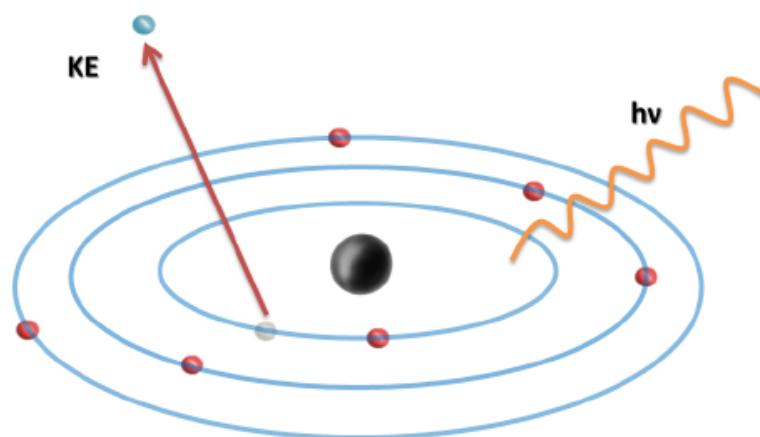


Figura A1.10. Representación del esquema fotoelectrónico donde el fotón transmite su energía a un electrón de un nivel electrónico interior, el cual es emitido.²

Cuando se irradia una muestra concreta con un haz de rayos X se produce la liberación de fotoelectrones con una determinada energía cinética, la cual es característica de los elementos que componen la muestra. La energía cinética que generan los electrones liberados nos puede dar información sobre la composición elemental de la muestra, así como en que concentración se encuentran cada elemento que la forma.³⁹ Todo esto se produce a través de la medición de la velocidad de los electrones que se emiten mediante un espectrómetro. Al irradiar un sólido con rayos X se puede también producir la emisión de *electrones Auger*. Los *electrones Auger* se diferencian de los fotoelectrones en que su energía es independiente de la energía de irradiación.⁴⁰

El espectro de XPS consiste en la representación del número de electrones detectados frente a la energía que poseen dichos electrones. Cada elemento químico presente en la muestra genera un conjunto característico de picos XPS con unos valores concretos de energía de enlace. Estos picos permiten la identificación de los elementos que se encuentran en/sobre la superficie del material a estudio y corresponden a la configuración electrónica de los electrones que se encuentran en el interior de los átomos (1s, 2s, 2p, ...). El número de electrones que se detectan en los picos están

relacionados directamente con la cantidad en que se encuentra este elemento en la zona irradiada. La intensidad de cada señal XPS (número de electrones detectados) se divide por la sensibilidad relativa y se normalizan todos los elementos detectados para generar los porcentajes atómicos de cada uno presente en una zona concreta. Este proceso se lleva a cabo bajo ultra vacío para reducir el porcentaje de error, contando de esta manera el número de electrones en cada valor de energía cinética.

La técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X permite obtener la siguiente información:

- Identificar todos los elementos presentes (a excepción de H, He) que estén en concentraciones mayores al 0,1%.
- Determinar de manera semicuantitativa la composición elemental de la superficie de la muestra (con un error ~10%).
- Obtener información sobre el entorno molecular como el estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.

Cabe destacar que el XPS tan solo detecta los fotoelectrones que se encuentren entre los 10-12 nm de la superficie del material debido a que los fotoelectrones emitidos a mayor profundidad se encuentran capturados o atrapados entre los diversos estados excitados del material.

En la presente Memoria de Tesis Doctoral, esta técnica ha sido empleada en la caracterización de la superficie química externa de los materiales sintetizados.

La caracterización por XPS de las superficie del material Fe/RH-Si sintetizado en este trabajo de investigación se realizó mediante un espectrómetro modelo ESCALAB-210 equipado con una fuente de radiación de rayos X (Mg-K α ($h\nu=1486,6$ eV, $1\text{ eV}=1,603\cdot 10^{-19}$ J)) que opera a 15 kV y 20 mA. Los espectros fueron obtenidos en el rango de 0 a 1350 kV. Para llevar a cabo el análisis los materiales fueron preparados en pastillas y depositados sobre un portamuestras mediante el uso de cinta adhesiva de doble cara, manteniéndose en una cámara de vacío ($<10^{-6}$ Torr) previamente a la adquisición de los espectros XPS. Estos espectros se tomaron a temperatura ambiente con una energía de paso de 0,4 eV. Los datos fueron analizados mediante el software CASA XPS.

Por otro lado, los materiales SSB se estudiaron en un espectrómetro modelo Physical Electronics PHI 5700 equipado con radiación Mg K α monocromática (300 W, 15 kV y 1256,5 eV). Los espectros de las muestras se registraron a paso constante con una energía de 29,35 eV utilizando un área de 720 μm diámetro. Los picos se calibraron con respecto a la señal del carbono adventicio (C 1s a 284,8 eV). Para llevar a cabo el tratamiento de datos, se utilizó un software PHI ACCESS ESCA-V6.0 f. Los espectros obtenidos se ajustaron utilizando curvas Gussian-Lorentzian para conseguir con mayor precisión la energía de enlaces de los diferentes elementos.

A1.3.2.3. Fluorescencia de Rayos X (XRF)

La fluorescencia de rayos X (XRF, *X Ray Fluorescence*) es una técnica analítica no destructiva que permite medir la composición elemental de una muestra sólida mediante su exposición a la radiación de rayos X.

Al irradiar una muestra con un haz primario de rayos X se pueden producir tres fenómenos: que la radiación sea dispersada sin pérdida de energía (efecto Rayleigh), con pérdida de energía (efecto Compton) o que si el haz primario es lo suficientemente energético pueda arrancar electrones de la capa interna del átomo, lo que genera una vacante en su capa atómica (efecto fotoeléctrico). Cuando se produce este último caso, el átomo se encuentra excitado y para volver a su estado más estable los electrones de las capas más externas decaen para rellenar esa vacante liberando energía en forma de fotón de rayos, produciendo de esta manera fluorescencia o transfiriéndosela a otro electrón de un capa más externa (L o M) el cual es expulsado del átomo dejando a éste con dos vacantes, lo cual se conoce como efecto Auger (Figura A1.11).⁴¹

Cuando la muestra a analizar se irradia con un haz de electrones se produce radiación en forma de fluorescencia, la cual llega un detector dopado con Si o Li, con el fin de que sea semiconductor, donde los fotones fluorescentes provocan radiaciones ionizaciones, las cuales se detectan y se convierten en una señal de voltaje.

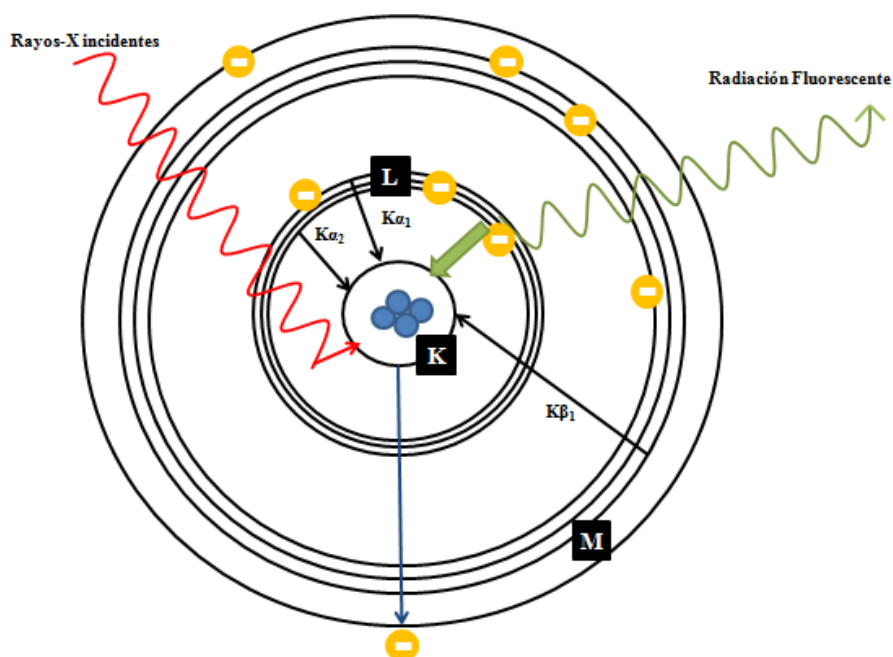


Figura A1.11. Esquema de producción de fluorescencia

El espectro de fluorescencia presenta unos picos característicos con los cuales es posible determinar la concentración de cada elemento en función de la intensidad mediante las siguientes ecuaciones:

$$I_i = K \times C_i + B$$

Siendo:

I_i : intensidad de la línea fluorescente,

C_i : concentración del elemento i en la muestra,

K : constante que depende de la intensidad del haz primario, la probabilidad de un átomo de emitir un fotón y la posibilidad de que este sea detectado,

B : intensidad de medida cuando $C_i = 0$.

Mediante la medida de la intensidad podemos deducir:

$$C_i = k \times I_i + \beta$$

Siendo k la sensibilidad expresada en cuentas por segundo por concentración.

La concentración del elemento a estudio también puede determinarse de manera indirecta, mediante el uso de estándares internos, los cuales se adicionan a la muestra con una cantidad conocida del patrón, el cual debe cumplir los siguientes requisitos:

- Los elementos a estudio deben estar en concentraciones que representen menos del 10% de la composición. Esto se debe a que el estándar debe adicionarse en la misma proporción del elemento que se va a analizar, si se añade más del 10% puede afectar a la matriz y producirse errores.
- El estándar interno debe tener un número atómico próximo al del elemento a analizar ($Z \pm 1$). Esto se debe a que de esta manera ambos tendrán los mismos coeficientes de adsorción y reforzamiento respecto a la matriz. Debido a esto, es esencial que la muestra este encuentre totalmente homogenizada.

En la presente Memoria de Tesis Doctoral los materiales SSB fueron analizados mediante fluorescencia de rayos X (XRF) para determinar los componentes inorgánicos que los forman. El instrumento utilizado fue un modelo Shimadzu EDX-720 donde las muestras se colocaron en un soporte de polipropileno bajo una atmósfera de aire sintético. La radiación fue producida mediante un tubo de rodio y los análisis abarcaron la detección desde el sodio hasta el uranio.

A1.3.3. Microscopía Electrónica

A1.3.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido/Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (SEM/EDX)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) se basa en la incidencia de un haz de electrones sobre la superficie de un material sólido. Cuando esto tiene lugar, se producen diferentes fenómenos como la reemisión de parte de la radiación incidente, emisión de luz, electrones secundarios, electrones Auger o rayos X, cuyas señales proporcionan información sobre la morfología, composición, etc, de la muestra a estudio. Esta técnica puede acoplarse al análisis elemental permitiendo de esta manera determinar la composición elemental (en porcentaje en peso) de la muestra.⁴²

En microscopía electrónica de barrido cuando se incide el haz de electrones sobre la muestra se puede registrar el resultado de dicha interacción mediante un detector, el cual registra el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por la superficie.⁴³ Durante el análisis SEM se produce la emisión de electrones secundarios (con energías entorno a decenas de eV) seguido de la emisión de electrones dispersados (de menor energía). Los detectores utilizados en SEM son capaces de discriminar a los electrones en función de su energía, permitiendo de esta manera la formación de imágenes con ambas clases de electrones, lo que aporta información sobre la superficie de la muestra. Otro fenómeno importante es la emisión de fotones de rayos X con una energía y longitud de onda característica, lo cual depende de los elementos que compongan la muestra. De esta manera, es posible identificar y establecer en que concentración se encuentra un elemento determinado.

La espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) está basada en la medición del número y la energía de los rayos X emitidos desde la muestra cuando esta es bombardeada por un haz de electrones. El haz de electrones que incide sobre la muestra es capaz de excitar un electrón de una capa interior del átomo provocando que este pase a una capa superior, lo que genera un par electrón-hueco. Otro electrón localizado en una capa más externa puede ocupar este hueco liberando energía en forma

de rayos X. La energía de estos rayos X es característica del elemento químico desde el cual han sido emitidos, lo que nos permite conocer la composición elemental de la muestra. Mediante la utilización de un detector concreto se puede generar una imagen mediante los rayos X que se han emitido, del mismo modo que se hace con los electrones secundarios. La imagen que se formará en este caso será un mapa de distribución elemental en el cual estará reflejada la concentración del elemento en una parte concreta de la muestra. El análisis cuantitativo y semicuantitativo se puede llevar a cabo mediante el uso de un software.

En la presente Memoria de Tesis Doctoral, los materiales RH-Si, Fe/RH-Si, RGO, Fe/RGO y Co/RGO fueron analizados en un Microscopio de Barrido JEOL JSM-6610 LV. Por otra parte, los materiales derivados del SSB se estudiaron en un Microscopio Electrónico de doble haz Helios Nanobal 650 con una fuente de emisión en campo Shtottky (FESEM) equipado con un detector de silicio X-Max (50 mm²) (SDD) de la casa comercial Oxford Instrument.

A1.3.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, *Transmission Electron Microscopy*) ha sido ampliamente utilizada en el estudio de catalizadores basados en nanopartículas/óxidos metálicos soportados ya que nos permite observarlos de forma directa. Esta técnica también permite medir visualmente el diámetro de partículas y calcular su tamaño.⁴³

La microscopía electrónica de transmisión consiste en la irradiación de una muestra con un haz de electrones de una densidad de corriente uniforme, cuya energía se encuentra dentro del intervalo 100-200 KeV. Parte de estos electrones son transmitidos, otros son dispersados, mientras que otra parte es responsable de interacciones que producen fenómenos como la emisión de luz, electrones Auger, rayos X, etc. La transmisión/dispersión de estos electrones es utilizada para la generación de imágenes, las cuales proporcionan información sobre la estructura cristalina del material, así como los rayos X característicos que se generan permiten conocer la composición elemental del material (análisis EDX).

La preparación de las muestras para microscopía electrónica de transmisión debe hacerse de manera que esta sea una capa delgada, transparente a los electrones, de un grosor inferior a 100 nm. Cuando esta es irradiada con electrones se obtienen imágenes de alta resolución, las cuales pueden alcanzar un valor menor de 0,1 nm. Para que las imágenes tengan una mayor calidad se suelen utilizar correctores de aberraciones.

Las microfotografías de microscopía electrónica de transmisión (TEM) presentadas en esta Memoria de Tesis Doctoral se obtuvieron en un equipo JEM 2010F (JEOL) y Philips Analytical FEI Tecnai 30, equipado con una cámara CCD (*charge coupling device*) para una mayor facilidad y rapidez de uso. Las muestras sujetas a análisis fueron suspendidas en etanol y depositadas directamente sobre una rejilla de carbono, dejándose secar antes de ser analizadas.

A1.3.4. Espectroscopia de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS)

La técnica de espectroscopia de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS, *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*) es una técnica derivada del análisis por espectrometría de masas. El ICP-MS presenta una alta precisión, bajo límite de detección y puede analizar la mayor parte de los elementos de la tabla periódica de manera simultánea en un corto periodo de tiempo.

El ICP-MS se basa en la utilización del gas Argón para la generación de un plasma, el cual produce la formación de iones en su estado M^+ . Estos iones pueden ser detectados mediante un espectrómetro de masas, el cual emplea generalmente un analizador de masas de cuadrupolo (Figura A1.12).

El funcionamiento del ICP-MS se basa en lo siguiente: una bomba peristáltica introduce la muestra líquida y la conduce hasta un nebulizador, en el cual se produce un aerosol, que es llevado a la base del plasma. La muestra atraviesa el plasma mediante una antorcha que está a diferentes temperaturas, sufriendo de esta manera varios procesos sucesivos de secado, vaporización, atomización y finalmente ionización. En la

zona analítica del plasma, la muestra se encuentra a una temperatura entre 6000-7000 °C generando iones y átomos en su estado excitado.

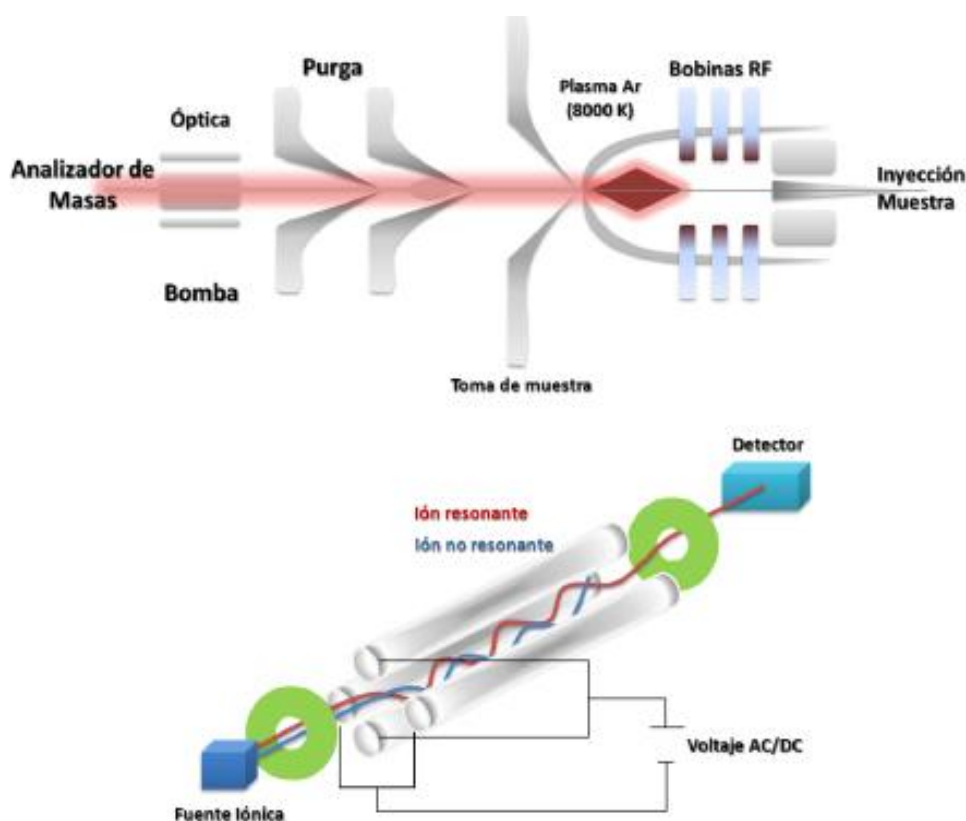


Figura A1.12. Esquema del sistema de introducción de muestras en ICP-MS (arriba), y analizador de masas cuadrupolo (abajo).²

El plasma se genera sometiendo un flujo de gas, conocido como gas plasmógeno (normalmente Ar), a un campo magnético oscilante, generado por una corriente oscilante a alta frecuencia. En este proceso los iones Ar y electrones libres se aceleran siguiendo trayectorias anulares, como consecuencia de la alternativa del campo magnético presente, generado por una emisión de radiofrecuencia, produciéndose colisiones no elásticas entre Ar^+ y e^- . De esta manera, mediante el efecto Joule, se pueden alcanzar temperaturas máximas de hasta 10000°C produciéndose así más iones de Ar^+ , los cuales van a excitar a los átomos que se encuentren en el plasma hasta una energía característica del primer potencial de ionización del Ar de 17,56 eV.

Al mismo tiempo, coexistiendo con el plasma, se pueden encontrar las siguientes especies iónicas: electrones (e^-), iones Argón (Ar^+), átomos de Argón en estado fundamental (Ar^0), átomos de Argón excitados (Ar^*), moléculas de Argón ionizadas (Ar^{2+}), neutras (Ar_2^0) y excitadas (Ar_2^*).

Los iones y el plasma generado van a pasar de estar en condiciones de presión atmosférica al alto vacío necesario en el espectrómetro de masas. Este paso se produce debido a la interfase de extracción de iones (“*Ion Extraction Interface*”). Esta interfase presenta dos conos de metal (Ni o Pt) con un orificio central de tamaño decreciente. El primer cono recibe el nombre de muestreador (“*sampler*”) y a través de él se accede a una cámara que posee un vacío de 10 mbar, el cual es generado por una bomba rotatoria. El segundo cono actúa como una lámina separadora (“*skimmer*”) y por él se llega a una cámara a presión de 10^{-3} mbar, en este caso generada por una bomba turbomolecular. El gas se separa de los iones (+) una vez que ha entrado en la cámara principal. Los iones que se extraen se enfocan en el cuadrupolo (presión de 10^{-6} mbar) donde se separan en base a su relación m/z para ser posteriormente detectados.⁴⁴

En la preparación de muestras para ICP-MS se debe tener en cuenta si la muestra está en fase sólida o por el contrario líquida. Las muestras sólidas deben ser diluidas utilizando ácidos minerales fuertes en recipientes preparados para resistir los incrementos de presión, temperatura y abrasión producida por el uso de estos ácidos.

Las muestras analizadas mediante ICP-MS (~ 25 mg) previamente se digirieron utilizando una mezcla de ácidos 1:1:1, HF, HNO₃, HCl. Las disoluciones se prepararon con agua miliQ hasta un contenido máximo del 1% HF, debido a que este es el único ácido capaz de disolver silicatos. El HF, a bajas concentraciones, es capaz de atacar al vidrio, por lo cual para la preparación de las muestras se utilizan recipientes preferiblemente de plástico o teflón. Además, el HF presente de manera residual en la muestra puede atacar a la parte interna del ICP debido a que este es corrosivo y tóxico, siendo este ácido uno de los más peligrosos que se utilizan en el laboratorio. En lo referente al manejo del HF en la preparación de estas muestras, se debe tener presente que puede causar daños graves e irreversibles en la piel y en los ojos, por lo cual su manipulación debe tener lugar siempre en una campana de extracción de gases. En caso de un accidente con HF, la piel debe de limpiarse con agua y aplicar inmediatamente un gel de gluconato de calcio.

Para llevar a cabo el análisis de los diferentes materiales sintetizados en la presente Memoria de Tesis Doctoral se ha empleado un IPC-MS Elan DRC-e (PerkinElmer SCIEX). Esta técnica ofrece la posibilidad de identificar, de manera aproximada, a la mayoría de los elementos presentes en la tabla periódica. El análisis ICP-MS nos permite llevar a cabo un estudio previo de las posibles interferencias y elegir de esta manera el isótopo más adecuado del elemento a estudiar (en el caso de no ser monoisotópico), así como ajustar las concentraciones necesarias para la obtención de rectas de calibrado que permitan su análisis cuantitativo.

A1.3.5. Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFT)

La espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT, *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*) se basa en la irradiación infrarroja de la muestra y su reflejo especular sobre las partículas. Debido a que estas partículas se encuentran orientadas al azar, la radiación es dispersada en múltiples direcciones y dirigida hacia un detector a través de un espejo elipsoidal. La calidad del espectro será mayor cuando más homogéneo y pequeño sea el tamaño de partícula. El análisis mediante DRIFT puede llevarse a cabo en materiales sólidos en polvo o mezclados con KBr.⁴⁵

La técnica DRIFT permite estudiar los catalizadores identificando las especies absorbidas en él, así como de que manera se encuentran quimisorbidas en su superficie. En la presente Memoria de Tesis Doctoral, esta técnica ha sido aplicada tanto en la caracterización estructural de los catalizadores diseñados así como en el estudio de las propiedades ácidas de estos mismos. Para ello se ha empleado piridina (PY) como molécula sonda en la determinación de la acidez de los materiales mediante DRIFT.

Los espectros correspondientes a los materiales derivados del óxido de grafeno reducido (RGO) y la biosílice (RH) se llevaron a cabo en un espectrómetro ABB Bomem MB-Series equipado con una “cámara ambiental” SpectraTech, P/N 0030-100 que incluye un dispositivo de reflectancia difusa Spectra Tech, Collector a una resolución de 8 cm^{-1} y 256 barridos de promedio. Las muestras se prepararon realizando

una disolución al 15% en KBr. Para llevar a cabo las mediciones la muestra fue purgada con un flujo de nitrógeno (50 mL min^{-1} , deshidratado y desoxigenado). Los espectros se han adquirido en un intervalo de número de onda de $4000\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$.

El análisis cualitativo de adsorción de piridina sobre el catalizador de Fe/RH-Si se realizó mediante el uso de la técnica DRIFT. Las medidas fueron tomadas en el mismo espectrofotómetro citado en el apartado anterior. La muestra fue purgada con un flujo de nitrógeno (50 mL min^{-1} , deshidratado y desoxigenado) durante todas las medidas. La adquisición de los espectros tuvo lugar en el intervalo de número de onda de $4000\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$. Para llevar a cabo el procedimiento experimental, el sistema se trató térmicamente a 300 °C durante 30 min antes de medir los espectros de referencia. Seguidamente, los espectros de referencia fueron adquiridos a diferentes temperaturas (100 °C , 150 °C , 200 °C y 300 °C). A continuación, se realizó la adsorción de piridina a 150 °C mediante el paso de un flujo de nitrógeno (50 mL min^{-1}) saturado durante una hora, lo cual permitió la saturación del catalizador. Para finalizar, se obtuvieron los espectros característicos de las múltiples formas de la basa retenida sobre el catalizador.

A1.3.6. Microanálisis Elemental

La técnica de microanálisis elemental permite la determinación, mediante un proceso de combustión en exceso de O_2 , del contenido en peso de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en una muestra concreta.⁴⁶

Para llevar a cabo el análisis la muestra se pesa ($\sim 2 \text{ mg}$) y se sella en una capsula de Sn o Ag mientras que el analizador se purga previamente con He, el cual se trata para eliminar cualquier traza de O_2 , H_2O y CO_2 . A continuación, la capsula con la muestra se deposita en un crisol de cerámica previamente calentado, donde la cápsula se funde y la muestra es oxidada rápidamente (Figura A1.13).

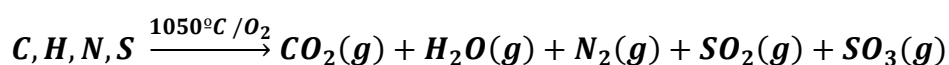


Figura A1.13. Combustión de la muestra durante el análisis elemental.

Los compuestos formados durante este proceso pasan a través de un catalizador de WO_3 caliente para completar la combustión del carbono a CO_2 . En el siguiente paso del proceso, cobre metálico calentado a $850\text{ }^\circ\text{C}$ convierte el SO_3 en SO_2 y elimina el exceso de O_2 (Figura A1.14)

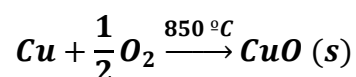
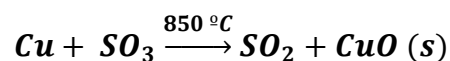


Figura A1.14. Fase final de combustión de la muestra.

La mezcla de CO_2 , H_2O , N_2 y SO_2 es separada por cromatografía de gases y cada compuesto se mide utilizando un detector de conductividad térmica.

Las muestras SSB fueron estudiadas en un analizador LECO CHNS 932 mediante su combustión a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ en oxígeno puro.

A1.3.7. Análisis Térmico Gravimétrico/Calorimetría Diferencial de Barrido (TG-DSC)

La termogravimetría (TG, *Thermogravimetry*) se define según la ICTA (*International Confederation for Thermal Analysis*) como una técnica que permite determinar variaciones en el peso de una sustancia, dentro de un ambiente específico, mediante su calentamiento o enfriamiento a una velocidad controlada, los cuales se registran en función del tiempo o de la temperatura. La curva generada en este análisis (Δm vs. T) nos proporciona información sobre la estabilidad térmica del material, los productos intermedios formados o la composición de los posibles residuos formados. Esta técnica permite estudiar procesos de calcinación, quimisorción, actividad catalítica, estabilidad térmica, procesos de adsorción-desorción, etc.

En análisis TG puede complementarse con la calorimetría diferencial de barrido (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*). La técnica DSC permite determinar la cantidad de calor absorbida o liberada por una sustancia cuando esta se mantiene a temperatura constante durante un periodo de tiempo determinado o cuando se calienta o enfría a velocidad constante dentro de un rango de temperaturas.⁴⁷ La calorimetría diferencial de barrido permite investigar la diferencia entre la cantidad de calor requerido para aumentar la temperatura de la muestra y la referencia medida en función de la temperatura. La técnica se utiliza para estudiar la temperatura de transición, grado de cristalinidad, grado de polimerización ó puntos de fusión de metales, aleaciones, termoplásticos, etc.⁴⁸

Por último, otra forma de representar los datos de termogravimetría es mediante la termogravimetría derivada (DTG, *Derivative Thermogravimetry*) a través de la primera derivada obtenida de la curva de peso, en función de la temperatura o del tiempo. La curva DTG representa la variación de peso en función de la temperatura pero de forma diferente al TG. Esta representación es característica de un compuesto ya que nos permite obtener información sobre los procesos físico-químicos que ocurren en la muestra en un determinado intervalo de temperatura.

En el desarrollo de estas técnicas una muestra en polvo se coloca en una electrobalanza donde una vez cerrada se le hace pasar un flujo de gas (argón o aire) a la muestra y se calienta según la rampa de temperatura escogida. El instrumento está conectado a un ordenador desde donde se lleva el registro de la temperatura, la pérdida de peso y el flujo de calor. Según vayan ocurriendo los procesos térmicos que modifiquen el peso de la muestra a estudio se observaran variaciones en las curvas registradas y un máximo o mínimo en el flujo de calor (en función de si el proceso absorbe o desprende calor).

A1.4. Actividad Catalítica

A1.4.1. Actividad Catalítica en Reacciones Asistidas por Microondas

La actividad catalítica de los materiales RH-Si y Fe/RH-Si ha sido investigada en dos reacciones orgánicas mediante calentamiento asistido por microondas. Estudios previos han demostrado que en las reacciones inducidas por microondas poseen mayores velocidades de reacción si las comparamos con el proceso de calentado convencional. En el campo de la catálisis heterogénea, numerosos estudios han demostrado que las reacciones que tienen lugar mediante calentamiento convencional poseen una mayor velocidad de reacción en comparación con aquellas calentadas de manera convencional.

El calentamiento por microondas se ha integrado dentro de la Química Verde debido a los altos rendimientos obtenidos en múltiples reacciones, así como el descenso en la generación de residuos y en el gasto en reactivos. Por otro lado, debido a que el calentamiento por microondas es más rápido, se evita la descomposición de los productos de reacción lo cual facilita su posterior purificación. Asimismo, la utilización del calentamiento por microondas permite reducir la cantidad de catalizador necesaria para llevar a cabo la reacción haciendo que este proceso sea más eficiente. Los catalizadores basados en metales de transición han demostrado trabajar con un gran rendimiento bajo irradiación con microondas, además de poder usarse en sucesivos ciclos catalíticos sin perder su actividad.

En la presente Memoria de Tesis Doctoral, se ha llevado a cabo el estudio de dos reacciones orgánicas, en concreto la oxidación del alcohol bencílico y la alquilación del tolueno, mediante calentamiento por microondas. Para llevar a cabo los ensayos se utilizó un microondas focalizado modelo CEM-Discover controlado y monitorizado mediante un ordenador. Este modelo de microondas permite trabajar en las siguientes condiciones:

- Modo “Discover”: la reacción tiene lugar bajo presión, permitiendo el control de la potencia de irradiación, temperatura y presión. La oxidación selectiva de

alcohol bencílico a benzaldehído se llevo a cabo mediante el modo “Discover” lo que nos permitió el seguimiento de la evolución de la presión generada y la temperatura durante la reacción.

- Modo “Open Vessel”: con este modo se trabaja a presión atmosférica y permite controlar la potencia y la temperatura de la reacción. La reacción de alquilación de tolueno con cloruro de bencilo tuvo lugar utilizando este modo para evitar la acumulación de HCl generado durante la reacción.

A1.4.2. Actividad Catalítica Mediante Calefacción Convencional

La reacción de oxidación de isoeugenol a vainillina desarrollada en esta Memoria de Tesis Doctoral tuvo lugar mediante calentamiento convencional, utilizando un sistema de síntesis paralela múltiple modelo Carrusel Reaction Station TM (Radleys Discovery Technologies). El tubo de reacción utilizado posee un volumen aproximado de 45 mL y está equipado con agitación magnética. Para la toma de muestras, se ha utilizado una jeringa acoplada con un filtro para minimizar la extracción del catalizador sólido.

A1.4.3. Identificación y Cuantificación de los Reactivos y Productos de Reacción Mediante GC y GC/MS

Para analizar los productos de reacción obtenidos en la oxidación selectiva del alcohol bencílico se utilizó la cromatografía de gases. El análisis tuvo lugar en un cromatógrafo Agilent equipado con una columna capilar HP-5 (30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m) y un detector de ionización de llama (FID). Para identificar los diferentes productos de reacción, se emplearon patrones cromatográficos, así como la espectroscopia de masas. El orden de elución de los diferentes productos de la mezcla de reacción en las condiciones anteriormente mencionadas son: acetonitrilo, benzaldehído, alcohol bencílico y ácido benzoico.

Los productos de la reacción de alquilación del tolueno empleando como agente alquilante el cloruro de bencilo fueron analizados mediante cromatografía de gases en un cromatógrafo Agilent 6890N provisto de una columna capilar HP-5 (30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m) y un detector FID. El orden de elución de los productos fue el siguiente: tolueno, cloruro de bencilo, 3-metil-difenilmetano, 2-metil-difenilmetano, 4-metil-difenilmetano.

La reacción de oxidación del isoeugenol a vainillina fue analizada mediante cromatografía de gases en un cromatógrafo Agilent 7890 equipado con una columna capilar Petrocol (100 m x 0,25 mm x 0,5 μ m) y un detector FID. La identificación de los productos se confirmó mediante GC/MS. El orden de elución de los productos de reacción fue el siguiente: acetonitrilo, vainillina, difenil eter e isoeugenol.

Para finalizar, todos los productos procedentes de cada una de las tres reacciones se analizaron mediante GC/MS utilizando un cromatógrafo de gases Varian CP 3800 equipado con un detector de masas cuadrupolo Varian QP 1200. Con el propósito de no alterar el orden de elución de los diferentes reactivos y productos obtenidos se utilizaron las mismas columnas cromatográficas utilizadas en GC para cada reacción.

A1.5. Referencias

1. Levine, I.N., *Química Física*; Mc Graw-Hill: Madrid, **1994**.
2. Ojeda Rodríguez, M., *Materiales magnéticos como soportes y catalizadores en procesos de Química Fina*. Doctoral Dissertation, University of Córdoba, Córdoba, Spain, **2014**.
3. de la Hoz, A.; Loupy, A., *Microwave in organic synthesis*; Ed. John Wiley & Sons: Weinheim, Germany, **2013**.
4. Stefanidis, G. D.; Munoz, A. N.; Sturm, G. S.; Stankiewicz, A., A helicopter view of microwave application to chemical processes: reactions, separations, and equipment concepts. *Reviews in Chemical Engineering* **2014**, 30 (3), 233-259.
5. Kappe, C. O., Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry. *Chemical Society Reviews* **2008**, 37 (6), 1127-1139.
6. Kappe, C. O., Controlled microwave heating in modern organic synthesis. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, 43 (46), 6250-6284.
7. Balu, A. M., *Nanopartículas soportadas sobre materiales porosos para la síntesis de productos de alto valor añadido*. Doctoral Dissertation, University of Córdoba, Córdoba, Spain, **2012**.
8. Gutmann, B.; Obermayer, D.; Reichart, B.; Prekodravac, B.; Irfan, M.; Kremsner, J. M.; Kappe, C. O. Sintered Silicon Carbide: A New Ceramic Vessel Material for Microwave Chemistry in Single- Mode Reactors. *Chemistry—A European Journal* **2010**, 16 (40), 12182-12194.
9. Díaz, J. Á. M.; Moreno, Á. S. H., *Aplicaciones industriales del calentamiento con energía microondas*; Universidad Técnica de Cotopaxi (UTC):Latacunga, Ecuador, **2017**.

10. Stuerge, D.; Gaillard, P. Microwave heating as a new way to induce localized enhancements of reaction rate. Non-isothermal and heterogeneous kinetics. *Tetrahedron* **1996**, 52 (15), 5505-5510.
11. Mingos, D., The applications of microwaves in chemical syntheses. *Research on Chemical Intermediates* **1994**, 20 (1), 85-91.
12. Polshettiwar, V.; Varma, R. S., Aqueous microwave chemistry: a clean and green synthetic tool for rapid drug discovery. *Chemical Society Reviews* **2008**, 37 (8), 1546-1557.
13. Kappe, C. O.; Stadler, A.; Dallinger, D., *Microwaves in organic and medicinal chemistry*. John Wiley & Sons: Weinheim, Germany **2012**.
14. Herrero, M. A.; Kremsner, J. M.; Kappe, C. O., Nonthermal microwave effects revisited: on the importance of internal temperature monitoring and agitation in microwave chemistry. *The Journal of organic chemistry* **2008**, 73 (1), 36-47.
15. Wroe, R.; Rowley, A., Evidence for a non-thermal microwave effect in the sintering of partially stabilized zirconia. *Journal of materials science* **1996**, 31 (8), 2019-2026.
16. de la Hoz, A.; Diaz-Ortiz, A.; Moreno, A., Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. *Chemical Society Reviews* **2005**, 34 (2), 164-178.
17. Perry, R. H., *Chemical Engineers Handbook* [cd-rom]. The McGraw-Hill Companies. INC. USA **1999**.
18. Eskilsson, C. S.; Björklund, E., Analytical-scale microwave-assisted extraction. *Journal of chromatography A* **2000**, 902 (1), 227-250.
19. Camel, V., Microwave-assisted solvent extraction of environmental samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2000**, 19 (4), 229-248.

- 20 Wang, L.; Weller, C. L., Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends in Food Science & Technology* **2006**, *17* (6), 300-312.
- 21 Kaufmann, B.; Christen, P., Recent extraction techniques for natural products: microwave- assisted extraction and pressurised solvent extraction. *Phytochemical Analysis: An International Journal of Plant Chemical and Biochemical Techniques* **2002**, *13* (2), 105-113.
- 22 Menéndez, J. M. B., Extracción asistida con microondas. In *Aplicaciones industriales del calentamiento con energía microondas*, Moreno, J. Á. M. D. Á. H., Ed. Editorial Universidad Técnica de Cotopaxi: **2017**; pp 263-276.
23. Tsuzuki, T.; McCormick, P. G., Mechanochemical synthesis of nanoparticles. *Journal of materials science* **2004**, *39* (16-17), 5143-5146.
24. Pineda, A., Silicatos y alúminosilicatos mesoporosos funcionalizados como catalizadores en reacciones de interés en Química Fina. Doctoral Dissertation, University of Córdoba, Córdoba, Spain. **2013**.
25. Kaloshkin, S.; Tomilin, I.; Andrianov, G.; Baldokhin, U.; Shelekhov, E. In *Phase transformations and hyperfine interactions in mechanically alloyed Fe-Cu solid solutions*, Materials Science Forum, Trans Tech Publ: **1997**; pp 565-570.
26. Suryanarayana, C., Does a disordered γ -TiAl phase exist in mechanically alloyed TiAl powders? *Intermetallics* **1995**, *3* (2), 153-160.
27. James, S. L.; Adams, C. J.; Bolm, C.; Braga, D.; Collier, P.; Frišćić, T.; Grepioni, F.; Harris, K. D.; Hyett, G.; Jones, W., Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (1), 413-447
28. Tuval, T.; Gedanken, A., A microwave-assisted polyol method for the deposition of silver nanoparticles on silica spheres. *Nanotechnology* **2007**, *18* (25), 255601.

- 29 Kalita, P.; Gupta, N. M.; Kumar, R., Synergistic role of acid sites in the Ce-enhanced activity of mesoporous Ce–Al-MCM-41 catalysts in alkylation reactions: FTIR and TPD-ammonia studies. *Journal of Catalysis* **2007**, *245* (2), 338-347.
30. Pineda, A.; Balu, A. M.; Campelo, J. M.; Romero, A. A.; Carmona, D.; Balas, F.; Santamaria, J.; Luque, R., A dry milling approach for the synthesis of highly active nanoparticles supported on porous materials. *ChemSusChem* **2011**, *4* (11), 1561-1565
31. Cova, C. M.; Luque, R., Advances in mechanochemical processes for biomass valorization. *BMC Chemical Engineering* **2019**, *1* (1), 16.
32. Muñoz-Batista, M. J.; Rodríguez-Padrón, D.; Puente-Santiago, A. R.; Luque, R. Mechanochemistry: toward sustainable design of advanced nanomaterials for electrochemical energy storage and catalytic applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, *6*, 9530– 9544,
33. Sing, K. W.; Everett, D.; Haul, R. W.; Moscou, L.; Pierotti, R., Reporting physisorption data for gas/solid systems, with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984). *Pure and applied chemistry* **1985**, *57* (4), 603-619.
34. Barrett, E., EP Barrett, LG Joyner, and PP Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73, 373 (1951). *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
35. Cullity, B.; Stock, S., Elements of X-ray Diffraction; Pearson Education Limited, Edinburgh Gate, England: **2014**.
36. Thibault, P.; Dierolf, M.; Menzel, A.; Bunk, O.; David, C.; Pfeiffer, F., High-resolution scanning X-ray diffraction microscopy. *Science* **2008**, *321* (5887), 379-382.

37. Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Michael, J. R.; Ritchie, N. W.; Scott, J. H. J.; Joy, D. C., *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer: New York, **2017**.
38. Bertin, E. P., *Principles and practice of X-ray spectrometric analysis*; Springer Science & Business Media, **2012**.
39. Crist, B. V.; Crisst, D. B., *Handbook of monochromatic XPS spectra*; Wiley New York: **2000**.
40. Castle, J.E., Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. In *Surface and Interface Analysis*; Briggs. D.; Seah, M.P.,Eds.; John Wiely and Sons,, **1984**; pp 533.
41. Van Grieken, R.; Markowicz, A., *Handbook of X-ray Spectrometry*.;CRC press, **2001**.
42. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman.,*Principles of instrumental analysis*; Thomson Learning : USA, **2001**.
43. Diaz, I.; Landa, A.; Otero-Diaz, L., *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*; Editores M. Faraldos, C. Goberna, CSIC: Madrid: **2002**.
44. Montaser, A., *Inductively coupled plasma mass spectrometry*; John Wiley & Sons: **1998**.
45. Smith, B. C., *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*; CRC press: **2011**.
46. Harris, D. C., *Quantitative chemical analysis*; Macmillan: **2010**.
47. Groenewoud, W., Differential scanning calorimetry. In *Characterisation of Polymers by Thermal Analysis*;Elsevier: **2001**; pp 10-60.

- 48 Singh, R.; Kumar, R.; Ahuja, I. S., Thermal analysis for joining of dissimilar polymeric materials through friction stir welding.-A state of art review and future applications. *Composites Part B: Engineering* **2017**, *137*, 1-15.

Anexo 2

Compendio de publicaciones

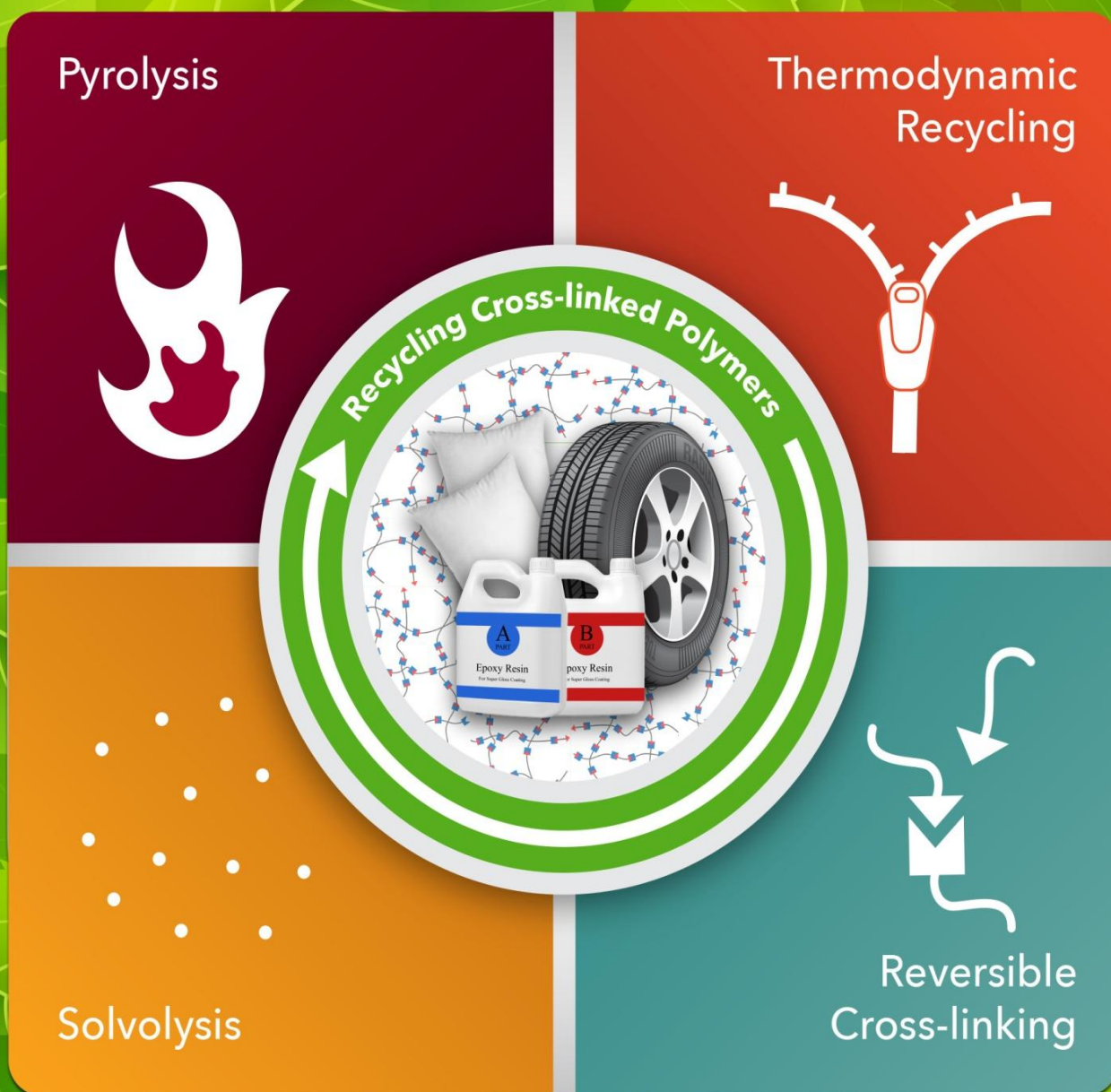
ÍNDICE

A2.1. Integrated Mechanochemical/Microwave-Assisted Approach for the Synthesis of Biogenic-Based Catalysts from Rice Husk.....	265
A2.2. Mechanochemical Synthesis of Graphene Oxide-Supported Transition Metal Catalysts for the Oxidation of Isoeugenol to Vanillin	275
A2.3. Sewage Sludge-Derived Materials as Efficient Catalysts for the Selective Production of Vanillin from Isoeugenol.....	283
A2.4. Method for Obtaining Biosilica from Rice Husk.....	293

ACS Sustainable Chemistry & Engineering

September 2018 | Volume 6 Number 9

pubs.acs.org/acscce



ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

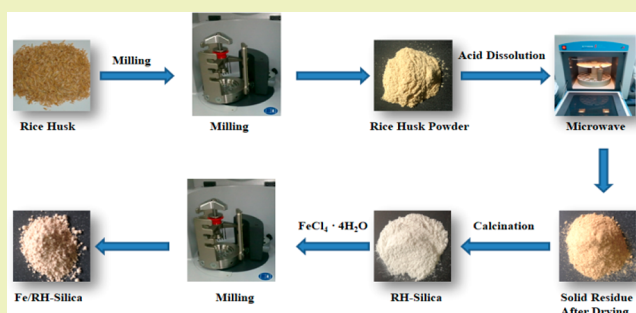
www.acs.org

Integrated Mechanochemical/Microwave-Assisted Approach for the Synthesis of Biogenic Silica-Based Catalysts from Rice Husk Waste

Ana Franco,[†] Sudipta De,[†] Alina M. Balu,[†] Antonio A. Romero,[†] and Rafael Luque^{*,†,‡,§}[†]Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie (C-3), Ctra Nnal IV-A, Km 396, 14014, Cordoba, Spain[‡]Peoples Friendship University of Russia (RUDN University), 6 Miklukho-Maklaya street, Moscow, 117198, Russia

ABSTRACT: A template-free, simple, effective, and reproducible integrated mechanochemical/microwave promoted methodology has been designed to derive porous silica materials from rice husk waste. Microwave-assisted acid dissolution effectively removed metal ions from rice husk in order to obtain a highly pure (>95%) amorphous mesoporous silica with a surface area of 352 m² g⁻¹. As-synthesized silica materials were used as supports to prepare iron oxide-containing nanocatalyst via mechanochemistry employing a dry milling step in which the pore structure of silica was retained in the final materials after iron incorporation. Synthesized materials were characterized using different techniques including N₂ physisorption, powder X-ray diffraction, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, and diffuse reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy. Materials featured excellent and versatile catalytic activities in microwave-assisted oxidation and acid-catalyzed reactions. Toluene alkylation was successfully promoted in quantitative product yields with complete selectivity to monoalkylated products. The iron-containing catalyst exhibited good conversion (up to 44%) at complete benzaldehyde selectivity in the liquid-phase oxidation of benzyl alcohol.

KEYWORDS: Biogenic silica, Rice husk, Mechanochemistry, Iron oxide nanoparticles, Oxidations, Alkylations



INTRODUCTION

Porous silicates are currently relevant industrial materials which find extensive applications in a number of fields including sensing, separation, sorption drug delivery, and catalysis.^{1–6} However, processes nowadays employed to synthesize useful silica nanomaterials are usually complex, costly, and energy-intensive.

Several approaches have been developed to date to synthesize porous silica materials where in most cases silicon alkoxides (typically ortho-tetraethoxysilane) are employed as sources of silicon.^{7–9} These methods could effectively accomplish nanostructured silica materials featuring well-designed properties including tunable porosities, morphologies, and/or particle sizes. However, the use of silicon alkoxides (derived from energy intensive multistep high temperature processes, i.e., carbothermal reduction of quartz sand)^{8,10,11} renders these synthetic protocols highly costly and environmentally unfriendly. The search for more cost-competitive and environmentally benign approaches as well as alternative and sustainable precursors for the production of porous silicates to fulfill increasing demands is of utmost importance.

Biomass-derived rice husks (RHs) constitute an important agricultural waste obtained as rice processing byproduct which contains up to 20 wt % silica in the hydrated amorphous form (SiO₂ with 5–15% H₂O).^{12–15} Si enters into rice in the form of water-soluble silicic acid, turning into amorphous silica after

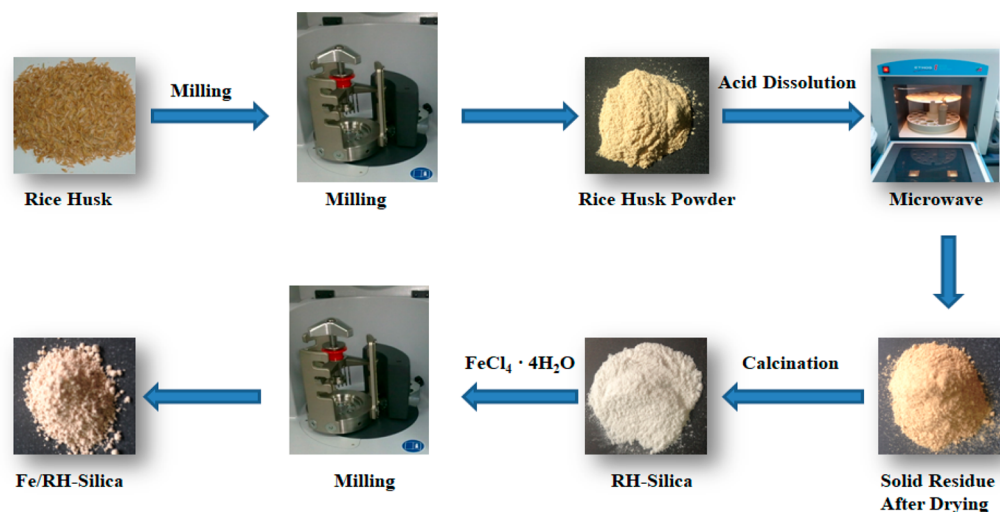
polymerization and subsequent precipitation, being an important element for rice growth.^{16–18} The occurrence of silica has also been well-known and investigated in a wide range of biological systems.^{19,20} A biosilicification process comparatively takes place in living organisms such as sponges, plants, diatoms, and cyanobacteria which renders biogenic silicas in a wide variety of forms.^{21,22} For example, diatoms are unicellular photosynthetic organisms from which numerous hierarchical nanostructured silica materials have been isolated^{23,24} as well as inspired the preparation of innovative nanosilicate materials.^{25–27} As compared to silica structures from diatoms, RH-derived silica materials are significantly less sophisticated and somehow less appealing. Nevertheless, RH can be a highly interesting source of silica nanomaterials due to its large availability, high silica content, and virtually zero cost. Indeed, RHs comprise ca. 20–25 wt % (dry weight) of paddy rice.²⁸ An estimation of the global rice production in 2016 indicated values around 746 million tons,²⁹ from which in principle 149–187 million tons account for produced RH biomass. To date, uses of RHs are rather limited to basic residual management including farmer-related applications (e.g., bedding for cattle) or burning upon production due to

Received: April 17, 2018

Revised: June 21, 2018

Published: July 19, 2018

Scheme 1. Synthesis of Biogenic RH-Silica and Fe/RH-Silica Materials from Rice Husks



their high ash content, lignocellulosic nature, and low nutritional value.

Mechanochemical ball milling processes recently emerged as highly promising strategies for various applications, making use of friction forces to carry out chemical reactions and/or materials design.³⁰ This nontraditional synthetic approach possesses a number of relevant possibilities and advantages including a unique reproducibility and simplicity, solid-state/liquid-assisted features, and high versatility. Mechanochemical protocols have been reported to provide an alternative path to simple and environmentally friendly design of nanomaterials including nanocomposites/nanoparticles, perovskites, and MOFs for a wide range of applications.^{31–34}

This contribution discloses a facile extraction/synthesis and characterization of biogenic silica based catalysts from RHs in view of their catalytic properties in various organic reactions including alkylation reactions (e.g., benzylation of toluene) and selective oxidations (e.g., benzyl alcohol).

Multiple silica extraction protocols have been reported in the literature.³⁵ Solutions prepared with sulfuric, nitric, or hydrochloric acids or NaOH are widely used to produce silica materials.^{36–40} These methods are indeed effective; however additional steps before and after silica production are required including magnetic treatments^{41,42} or RH calcination^{43–45} to produce a high value material. In this work we present a novel mechanochemical/microwave assisted approach to obtain biogenic silica. A milling process was employed as an effective pretreatment of RH (to reduce its particle size and make its silica content more available for extraction) followed by a microwave-assisted extraction using an acidic solution to remove most ash content as well as lignocellulosic fractions (hemicellulose and cellulose) to obtain pure silica (herein designated as RH-Silica). Microwave-assisted extraction is presented as an alternative to obtain high value products from biomass residues.⁴⁶

The design of iron-containing catalysts was subsequently conducted via mechanochemical incorporation into the biogenic silica toward iron oxide nanoparticle silica materials (designated as Fe/RH-Silica). Mechanochemical processes have been increasingly reported in biomass conversion as well as in material preparation^{47,48} to promote chemical reactions^{49,50} or for the design of nanoparticles (NPs).⁵¹ This technique presents many advantages including a high

simplicity, solvent-free possibilities and short reactions conditions combined with a high reproducibility which make possible to prepare materials in a more sustainable way.⁵² The incorporation of iron oxide nanoparticles into silica is attributed to a silica surface activation via milling that combined with a hydrolysis of the metal precursor into intermediate species (e.g., metal hydroxides) renders oxide nanoparticles (Fe NPs) onto the surface upon thermal decomposition (due the high localized temperatures achieved during milling process as well as after a calcination step).⁵³

The syntheses of RH-Silica and Fe/RH-Silica materials from rice husk are illustrated in Scheme 1.

EXPERIMENTAL SECTION

Preparation of Materials. Extraction/Synthesis of Biogenic Silica from RHs. RHs were first ground in a Retsch-PM-100 planetary ball mill containing a 125 mL chamber and 18 stainless steel balls (10 mm diameter, 5 g weight) in order to reduce their particle size. A microwave-assisted extraction was subsequently performed to extract the silica in a ETHOS-ONE multimode microwave instrument (Milestone). With this purpose, a mild acidic HCl solution (0.3 M, 40 mL) was added to 2 g of RHs to facilitate the silica extraction (as well as metal removal) at 300 W for 30 min. The resulting mixture was subsequently cooled, filtered, and washed with distilled water and oven-dried (100 °C for 24 h). The obtained solid was eventually calcined at 550 °C (4 h) to yield a highly pure biogenic material (RH-Silica).⁵⁴

Mechanochemical Synthesis of Iron-Supported Catalysts. RH-Silica was ball milled in the solid state (using the same ball mill previously employed for grinding RH) with the required quantity of iron precursor (FeCl₂·4H₂O) to achieve 0.5 wt % iron loading. The mechanochemical incorporation of iron oxide nanoparticles was carried out under previously optimized conditions (350 rpm, 10 min). Fe-containing materials were eventually calcined at 400 °C (4 h).⁵⁴

Materials Characterization. Materials were characterized using a number of analytical techniques including powder X-ray diffraction, transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), N₂ physisorption, and diffuse reflectance Fourier-transform infrared (DRIFT) spectroscopy.

N₂ physisorption was performed in a Micromeritics ASAP 2000 instrument at the temperature of liquid nitrogen (77 K). Prior to analysis, samples were degassed under high vacuum (24 h, 130 °C). Relevant parameters (surface areas) were derived from the BET (Brunauer–Emmet–Teller) equation and the BJH (Barret–Joyner–

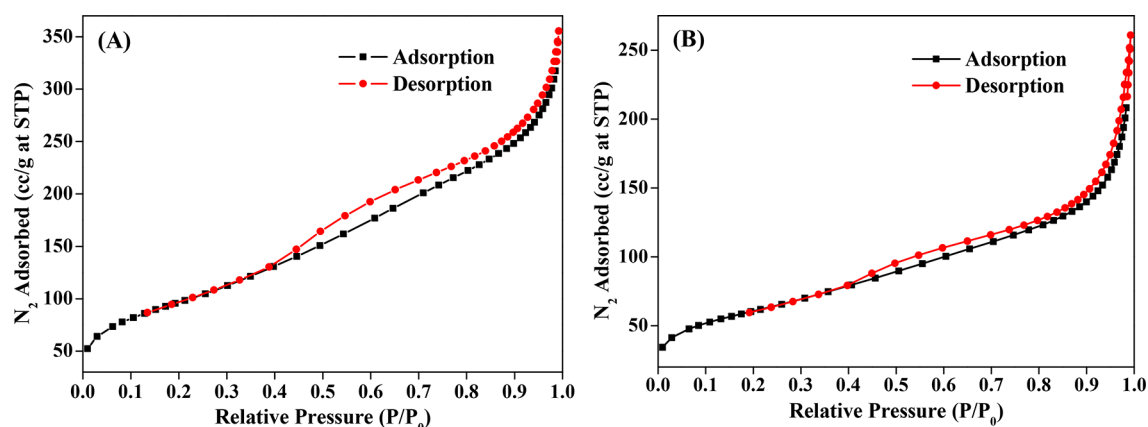


Figure 1. N_2 sorption profiles of (A) RH-Silica and (B) Fe/RH-Silica.

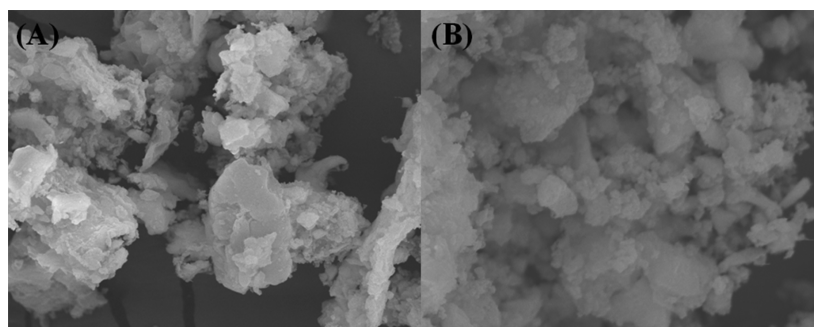


Figure 2. SEM micrographs of (A) RH-Silica and (B) Fe/RH-Silica.

Halenda) method was employed to obtain mean pore size diameter and pore volumes.

A Bruker D8 diffractometer (40 kV, 40 mA), using $Cu K\alpha$ ($\lambda = 0.15406$) radiation, was employed for wide-angle X-ray diffraction experiments. Scans were performed over a 2θ range from 10 to 80, at step size of 0.05° with a counting time per step of 143.3 s.

TEM images were obtained using JEM 2010F (JEOL) and Phillips Analytical FEI Tecnai 30 microscopes, equipped with a CCD (“charge coupling device”) camera. Samples were suspended prior to analysis in ethanol and subsequently deposited on a copper grid for analysis.

SEM micrographs were recorded in a JEOL-SEM JSM-6610 LV scanning electron microscope in backscattered electron mode at 3/15 kV. Samples were Au/Pd coated on a high resolution sputter SC7640 at a sputtering rate of 1.5 kV min^{-1} , up to a 7 nm thickness.

XPS measurements were performed in a VG Scientific photoelectron spectrometer ESCALAB-210 equipped with $Mg K\alpha$ radiation (1486.6 eV) from an X-ray source, operated at 15 kV and 20 mA. Survey spectra in the energy range from 0 to 1350 eV were recorded using 0.4 eV steps (not included). Fe 2p spectra were recorded with 0.1 eV steps, 100 ms dwell time, and 25 eV pass energy.

DRIFT spectra of adsorbed pyridine were collected using a PIKE Technologies MB 3000 ABB instrument at different temperatures. Pyridine was adsorbed for 30 min to ensure a complete saturation.

Catalytic Experiments. Selective Oxidation of Benzyl Alcohol under Microwave Irradiation. In a typical experiment, the catalyst (0.05 g) was microwaved for 5 min (300 W) in a mixture of benzyl alcohol (2 mmol), hydrogen peroxide (50% v/v, 0.3 mL), and acetonitrile (2 mL) as solvent inside a CEM-Discover reactor. After reaction, samples were analyzed via gas chromatography in an Agilent 6890N chromatograph fitted with an HP-5 capillary column (30 m \times 0.32 mm \times 0.25 mm) and a flame ionization detector (FID). All experiments were performed under continuous stirring in closed vessel mode (pressure controlled). Products were also identified by GC-MS.

Microwave-Assisted Alkylation of Toluene with Benzyl Chloride. Similarly, the catalyst (0.025 g) in a mixture of benzyl chloride (0.2

mL) and toluene (2 mL) was microwaved for 3 min (maximum temperature reached: 84°C) in a CEM-Discover microwave reactor. Samples were also analyzed by GC-MS following an identical protocol to that employed in the oxidation reaction.

RESULTS AND DISCUSSION

Earlier results demonstrated that acid pretreatments can be an effective way to minimize silica particle aggregation, facilitating at the same time metal removal (impurities), rendering low crystalline, high purity, and large surface silicates.⁵⁵ Our present protocol involved a simple, rapid, and efficient microwave-assisted acid dissolution step that produced highly pure (confirmed by ICP-MS analysis) and amorphous mesoporous silica nanoparticles.

The acidic solution (0.3 M HCl) used in the microwave extraction degraded cellulose and hemicelluloses (C5 and C6 sugars were observed in solution) and removed metal impurities present in RH composition.³⁵ In addition, the acid media makes silica undergo a reconstruction process which may relate to its mesoporous conformation as previously reported in the literature.⁵⁶

The synthesis of iron-containing RH materials was subsequently conducted via a mechanochemical process upon grinding.⁵⁷ The iron precursor $FeCl_2$ is supposed to be hydrolyzed to iron hydroxides in the presence of water. The high temperatures (achieved spot-locally during milling) facilitate a first step decomposition of the hydroxides into oxide nanoparticles (NPs), further driven and completed via calcination at high temperatures (eq 1):

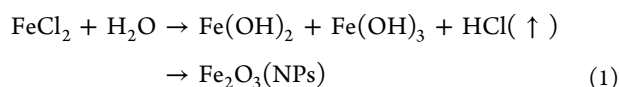


Figure 1 depicts the nitrogen physisorption isotherm profile observed for both silica materials. Isotherms of both silica support and catalyst correspond to type IV (IUPAC classification), typical of mesoporous materials.⁵⁸ Further analysis suggests that the hysteresis loop of each curve (H3 type) pointed to an important textural mesoporosity present in both materials. This observed fact can also be confirmed from SEM images of these materials (Figure 2). The surface area characterization (Table 1) revealed that the obtained silica

Table 1. Textural Properties of Silica Materials Derived from Rice Husks

material	S_{BET}^a ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	D_{BJH}^b (nm)	V_{BJH}^c ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
RH-Silica	352	8.0	0.56
Fe/RH-Silica	218	7.8	0.38

^aSurface area worked out using the BET equation. ^bMean pore size diameter worked out using the BJH equation. ^cPore volumes worked out using the BJH equation.

materials have a large BET surface area ($352 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$), with $0.56 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ BJH pore volume. Comparably, surface area and pore volumes decreased for Fe supported silica ($218 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$; $0.38 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$), decreased, indicating a slight deterioration of textural properties.

The incorporation of iron oxide nanoparticles onto the external surface of the material accounts for the reduction in surface area of biogenic silica, while the observed reduction in pore volume is related to a very minor pore collapsing observed upon milling as well as a partial migration of iron oxide nanoparticles to the pores in the mechanochemical step as previously reported by our group.^{53,54}

However, there is no significant difference in pore diameter observed which confirms that the pore structure is well preserved in the final catalysts after Fe incorporation.

XRD patterns of the combined mechanochemical and microwave synthesized silica samples derived from rice husks are shown in Figure 3. XRD patterns revealed typical diffraction lines of amorphous silica materials, in good agreement with TEM micrographs (Figure 5). In Fe/RH-Silica, two characteristic peaks at 2θ values of 33.07° and

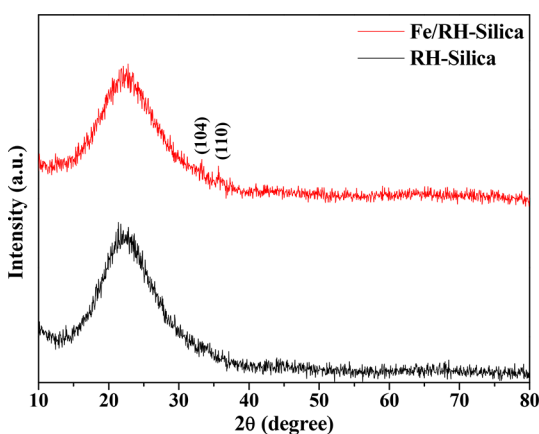


Figure 3. Powder XRD patterns of RH-Silica and Fe/RH-Silica materials.

35.65° are observed which correspond to (104) and (110) planes of Fe_2O_3 phase (JCPDS card no. 39-0664).⁵⁹ The other characteristic peaks of Fe_2O_3 are not observed in XRD patterns probably due to very low loading of Fe (ca. 0.5 wt %) and high amorphous nature of the silica support.

To corroborate XRD spectra results, XPS analysis was performed to study iron oxidation states. XPS showed the presence of a peak around 710 eV (Fe_{2p}) and other characteristic satellite peak at 723 eV which correspond to Fe^{3+} species in the material (Figure 4). These findings confirm iron incorporation onto the materials, most probably a hematite phase (Fe_2O_3) as previously reported by our group in different systems.^{53,54}

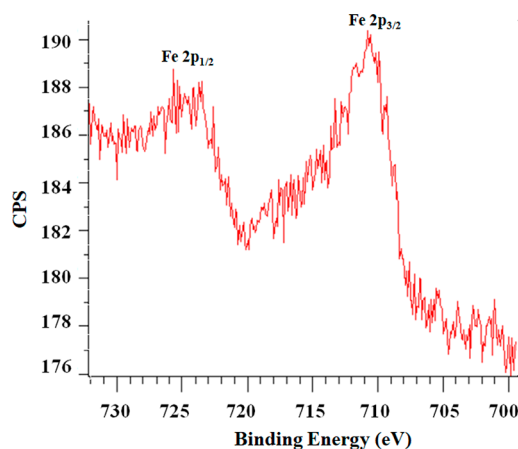


Figure 4. Fe/RH-Silica XPS spectra ($\text{Fe } 2p_{3/2}$ and $\text{Fe } 2p_{1/2}$).

TEM images with different magnification of the materials are also shown in Figure 5 which indicated the presence of highly dense materials analogous to reported porous silicates. The resolution of the instrument does not make possible the visualization of iron oxide nanoparticle species reported and clearly visualized in HRTEM of previously reported similar materials.⁵³

DRIFT spectra of pyridine adsorbed on Fe-containing silica materials showed some characteristic bands at different range (Figure 6). The parent biogenic silica possessed no acidity. Comparably, the observed band at 3656 cm^{-1} for Fe/RH-Silica corresponds to hydrogen bonded silanol O–H stretching which is present at 100°C . As the temperature increases, this band starts to disappear due to dehydroxylation of the silica surface. The results obtained in this study are also in good agreement with previous reports.⁶⁰ Bands in the $970\text{--}1050 \text{ cm}^{-1}$ range, present at all temperatures, correspond to Si–O–Si antisymmetric stretching mode. Most importantly, two characteristic bands observed at 1442 and 1597 cm^{-1} are indicative of Lewis acid sites present in the materials (Figure 7). With increase in desorption temperature, these bands rapidly decrease in intensity. These results pointed to the existence of weak Lewis acid sites in Fe supported silica catalysts.

Fe/RH-Silica materials were subsequently tested in the oxidation of benzyl alcohol and alkylation of toluene under microwave irradiation, both known to be promoted on Lewis acid sites.^{61,62} Despite a moderate benzyl alcohol conversion (42%) under the investigated reaction conditions, a remarkable selectivity toward the target product (>99% benzaldehyde) was

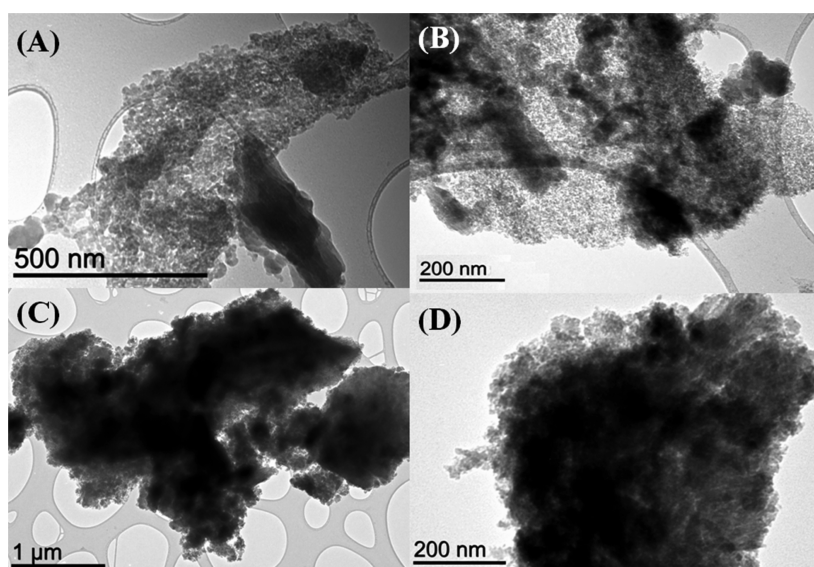


Figure 5. TEM images of (A and B) RH-Silica and (C and D) mechanochemically synthesized Fe/RH-Silica catalysts at different magnifications.

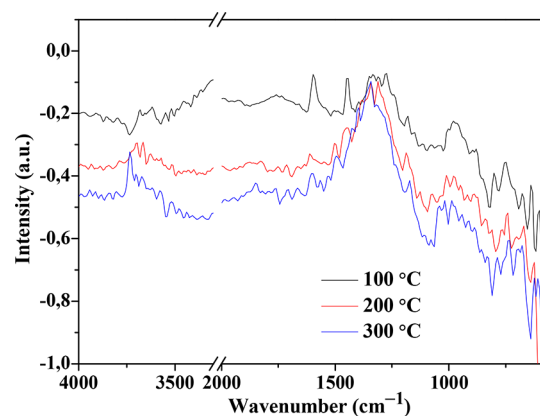


Figure 6. Pyridine adsorbed DRIFT experiments for Fe/RH-Silica at different temperatures.

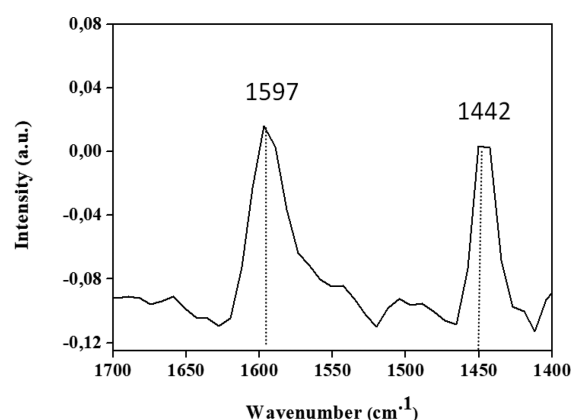


Figure 7. Lewis acid bands observed for pyridine adsorbed Fe/RH-Silica.

observed and no overoxidation product (benzoic acid) could be detected.

Toluene alkylation reactions using benzyl chloride were previously reported to be promoted by Lewis acid sites.^{63–65} The presence of Lewis acidity in Fe/RH-Silica facilitated the

alkylation with remarkably high conversion (>99%) of benzyl chloride even at very low Fe loadings.

Iron oxide nanoparticles have already used to perform oxidation and alkylation reactions. In our group we tested multiple iron catalysts (Fe-MCM-41, Fe/C materials) in oxidation reactions assisted by microwave with a similar conversion (<40%) and even lower selectivity (<80%).⁶¹ Iron-containing materials were also employed in alkylation reactions to achieve a fully conversion of benzyl chloride and a high selectivity to monoalkylate products.^{66,67} Results obtained consequently prove Fe/RH-Silica as an efficient and versatile material.

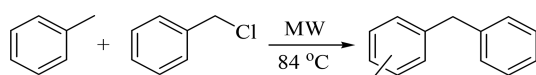
The stability of iron nanoparticles supported in RH-Silica was subsequently investigated. Results included in Table 2 and

Table 2. Microwave-Assisted Selective Oxidation of Benzyl Alcohol Using Fe/RH-Silica Catalyst^a

material	conversion (% mol)	selectivity to benzaldehyde (% mol)
blank	4	>99
RH-Silica	^b	-
Fe/RH-Silica	44	>99
reuse 1	25	>99
reuse 2	^b	-
regenerated	<20	>99

^aReaction conditions: H₂O₂ (50%) = 0.3 mL, acetonitrile = 2 mL, benzyl alcohol = 0.2 mL, T = 110 °C, t = 5 min, 300 W. ^bNo reaction.

3 exhibited a decreased of Fe/RH-Silica activity after subsequent reuses in oxidation and alkylation reactions. Deactivation due to iron leaching is a common phenomenon in these materials which may explain the loss of catalytic activity. However, ICP-MS did not provide any insights (no quantifiable Fe leaching into solution, <0.5 ppm) into the materials deactivation. Interestingly, the catalyst regeneration (calcination at 400 °C under air for 2 h) could completely restore the activity of Fe/RH-Silica in the alkylation reaction (Table 3) and partially in the oxidation of benzyl alcohol (15–

Table 3. Microwave-Assisted Alkylation of Toluene with Benzyl Chloride Using Fe/RH-Silica Catalyst^a

material	conversion (% mol)	selectivity (mol %)		
		ortho	meta	para
blank	^b	-	-	-
RH-Silica	^b	-	-	-
Fe/RH-Silica	>99	44	7	49
reuse 1	96	44	7	49
reuse 2	<5	44	7	49
regeneration	>99	44	7	49

^aReaction conditions: benzyl chloride = 0.2 mL, toluene = 2 mL, T = 84 °C, t = 3 min, 300 W. ^bNo reaction.

20% conversion). These results may point to a deactivation by adsorbed species under the investigated reaction conditions (that might not be fully removed for the oxidation reaction).

CONCLUSIONS

A combined mechanochemical/microwave approach was employed to obtain biogenic silica and supported iron oxide nanoparticles on biogenic silica derived from rice husk waste. Featuring simplicity, efficiency and potential of synthesis scale-up to multigrams (up to 0.5–1 kg to date and potentially to larger scale using continuous flow microwave equipment, <http://www.biorenewables.org/machine/microwave-pyrolysis-unit/>), the synthesized supported Fe₂O₃ nanomaterials demonstrated promising catalytic properties and versatility in redox (benzyl alcohol oxidation) and acid-catalyzed processes (toluene alkylation) performed under microwave irradiation. These results illustrate a promising example for the valorization of agricultural residues (RHs) toward valuable materials with possibilities to be employed as supports for the design of advanced nanomaterials.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: rafael.luque@uco.es.

ORCID

Rafael Luque: 0000-0003-4190-1916

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

Funding from MINECO is gratefully acknowledged by R.L. under project CTQ2016-78289-P, cofinanced with FEDER funds. A.F. gratefully acknowledges MINECO for the provision of a FPI contract (REF BES-2017-081560) associated with the CTQ2016-78289-P project. Support from Universidad de Cordoba through Programa Propio Galileo is also gratefully acknowledged. The publication has been prepared with support of RUDN University Program 5-100.

REFERENCES

- (1) Gurav, J. L.; Jung, I.-K.; Park, H.-H.; Kang, E. S.; Nadargi, D. Y. Silica Aerogel: Synthesis and Applications. *J. Nanomater.* **2010**, *2010*, 1–11.
- (2) Pajonk, G. M. Some applications of silica aerogels. *Colloid Polym. Sci.* **2003**, *281* (7), 637–651.

- (3) Giraldo, L. F.; Lopez, B. L.; Perez, L.; Urrego, S.; Sierra, L.; Mesa, M. Mesoporous Silica Applications. *Macromol. Symp.* **2007**, *258* (1), 129–141.

- (4) Trewyn, B. G.; Giri, S.; Slowing, I. I.; Lin, V. S. Y. Mesoporous silica nanoparticle based controlled release, drug delivery, and biosensor systems. *Chem. Commun.* **2007**, *31*, 3236–3245.

- (5) Slowing, I. I.; Trewyn, B. G.; Giri, S.; Lin, V. S.-Y. Mesoporous Silica Nanoparticles for Drug Delivery and Biosensing Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (8), 1225–1236.

- (6) Li, Z.; Barnes, J. C.; Bosoy, A.; Stoddart, J. F.; Zink, J. I. Mesoporous silica nanoparticles in biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (7), 2590–2605.

- (7) Halas, N. J. Nanoscience under Glass: The Versatile Chemistry of Silica Nanostructures. *ACS Nano* **2008**, *2* (2), 179–183.

- (8) Baccile, N.; Babonneau, F.; Thomas, B.; Coradin, T. Introducing ecodesign in silica sol-gel materials. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (45), 8537–8559.

- (9) Vivero-Escoto, J. L.; Trewyn, B. G.; Lin, V. S. Y. Mesoporous silica nanoparticles: Synthesis and applications. *Annu. Rev. Nano Res.* **2009**, *3*, 191–231.

- (10) Laine, R. M.; Blohowiak, K. Y.; Robinson, T. R.; Hoppe, M. L.; Nardi, P.; Kampf, J.; Uhm, J. Synthesis of pentacoordinate silicon complexes from SiO₂. *Nature* **1991**, *353*, 642–644.

- (11) Bansal, V.; Ahmad, A.; Sastry, M. Fungus-Mediated Biotransformation of Amorphous Silica in Rice Husk to Nanocrystalline Silica. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (43), 14059–14066.

- (12) Sun, L. Y.; Gong, K. C. Silicon-based materials from rice husks and their applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40* (25), 5861–5877.

- (13) Chiew, Y. L.; Cheong, K. Y. A review on the synthesis of sic from plant-based biomasses. *Mater. Sci. Eng., B* **2011**, *176* (13), 951–964.

- (14) Ma, Y.; Zhao, X.; Zhang, H.; Wang, Z. Comprehensive utilization of the hydrolyzed productions from rice hull. *Ind. Crops Prod.* **2011**, *33* (2), 403–408.

- (15) Asuncion, M. J.; Hasegawa, I.; Kampf, J. W.; Laine, R. M. The selective dissolution of rice hull ash to form [OSiO_{1.5}]₈[R₄N]₈ (R = Me, CH₂CH₂OH) octasilicates. Basic nanobuilding blocks and possible models of intermediates formed during biosilicification processes. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (21), 2114–2121.

- (16) Lucas, Y.; Luizao, F. J.; Rouiller, J.; Nahon, D.; Chauvel, A. The Relation between Biological Activity of the Rain Forest and Mineral Composition of Soils. *Science* **1993**, *260* (5107), 521–523.

- (17) Treguer, P.; Nelson, D. M.; Van Bennekom, A. J.; DeMaster, D. J.; Leynaert, A.; Queguiner, B. The Silica Balance in the World Ocean: A Reestimate. *Science* **1995**, *268* (5209), 375–379.

- (18) Derry, L. A.; Kurtz, A. C.; Ziegler, K.; Chadwick, O. A. Biological control of terrestrial silica cycling and export fluxes to watersheds. *Nature* **2005**, *433*, 728–731.

- (19) Perry, C. C. *In Progress in Molecular and Subcellular Biology*; Springer: New York, 2009; pp 295–313.

- (20) Ehrlich, H.; Demadis, K. D.; Pokrovsky, O. S.; Koutsoukos, P. G. Modern Views on Desilicification: Biosilica and Abiotic Silica Dissolution in Natural and Artificial Environments. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (8), 4656–4689.

- (21) Simpson, T. L.; Volcani, B. E. *Silicon and Siliceous Structures in Biological Systems*; Springer-Verlag: New York, 1981.

- (22) Mann, S.; Ozin, G. A. Synthesis of inorganic materials with complex form. *Nature* **1996**, *382*, 313–318.

- (23) Brunner, E.; Gröger, C.; Lutz, K.; Richthammer, P.; Spinde, K.; Sumper, M. Analytical studies of silica biomineralization: towards an understanding of silica processing by diatoms. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2009**, *84* (4), 607–616.

- (24) Gordon, R.; Losic, D.; Tiffany, M. A.; Nagy, S. S.; Sterrenburg, F. A. S. The Glass Menagerie: diatoms for novel applications in nanotechnology. *Trends Biotechnol.* **2009**, *27* (2), 116–127.

- (25) Sun, Q.; Vrieling, E. G.; van Santen, R. A.; Sommerdijk, N. A. J. M. Bioinspired synthesis of mesoporous silicas. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2004**, *8* (2), 111–120.

- (26) Vrieling, E. G.; Beelen, T. P. M.; van Santen, R. A.; Gieskes, W. W. C. Diatom silicon biomineralization as an inspirational source of new approaches to silica production. *J. Biotechnol.* **1999**, *70* (1–3), 39–51.
- (27) Kroger, N.; Poulsen, N. Diatoms—From Cell Wall Biogenesis to Nanotechnology. *Annu. Rev. Genet.* **2008**, *42*, 83–107.
- (28) Yu, J.; Zhang, J. B.; He, J.; Liu, Z. D.; Yu, Z. N. Combinations of mild physical or chemical pretreatment with biological pretreatment for enzymatic hydrolysis of rice hull. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100* (2), 903–908.
- (29) Food and Agriculture Organization (FAO) of the United Nations, The state of food and agriculture: climate change, agriculture and food security. 2016.
- (30) James, S. L.; Adams, C. J.; Bolm, C.; Braga, D.; Collier, P.; Friscic, T.; Grepioni, F.; Harris, K. D. M.; Hyett, G.; Jones, W.; Krebs, A.; Mack, J.; Maini, L.; Orpen, A. G.; Parkin, I. P.; Shearouse, W. C.; Steed, J. W.; Waddell, D. C. Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (1), 413–447.
- (31) Ralphs, K.; Hardacre, C.; James, S. L. Application of heterogeneous catalysts prepared by mechanochemical synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (18), 7701–7718.
- (32) Stolle, A.; Szuppa, T.; Leonhardt, S. E. S.; Ondruschka, B. Ball milling in organic synthesis: solutions and challenges. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (5), 2317–2329.
- (33) Xu, C.; De, S.; Balu, A. M.; Ojeda, M.; Luque, R. Mechanochemical synthesis of advanced nanomaterials for catalytic applications. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (31), 6698–6713.
- (34) Koirala, D.; Shrestha, P.; Emura, T.; Hidaka, K.; Mandal, S.; Endo, M.; Sugiyama, H.; Mao, H. Single-Molecule Mechanochemical Sensing Using DNA Origami Nanostructures. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53* (31), 8137–8141.
- (35) Shen, Y. Rice husk silica derived nanomaterials for sustainable applications. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2017**, *80*, 453–466.
- (36) Adam, F.; Appaturi, J. N.; Thankappan, R.; Nawi, M. A. M. Silica–tin nanotubes prepared from rice husk ash by sol–gel method: Characterization and its photocatalytic activity. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *257* (3), 811–816.
- (37) Chang, F.-W.; Yang, H.-C.; Roselin, L. S.; Kuo, W.-Y. Ethanol dehydrogenation over copper catalysts on rice husk ash prepared by ion exchange. *Appl. Catal., A* **2006**, *304*, 30–39.
- (38) Fernandes, G. P.; Yadav, G. D. Atom-economical selective-ring-opening reaction of glycidol with 1-naphthol catalyzed by magnesium silicate of a biogenic silica source. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54* (42), 10245–10252.
- (39) Lani, N. S.; Ngadi, N.; Yahya, N. Y.; Rahman, R. A. Synthesis, characterization and performance of silica impregnated calcium oxide as heterogeneous catalyst in biodiesel production. *J. Cleaner Prod.* **2017**, *146*, 116–124.
- (40) Zeng, W.; Bai, H. Adsorption/desorption behaviors of acetone over micro-/mesoporous SBA-16 silicas prepared from rice husk agricultural waste. *Aerosol Air Qual. Res.* **2016**, *16*, 2267–2277.
- (41) Wong, D. P.; Suriyaprabha, R.; Yuvakumar, R.; Rajendran, V.; Chen, Y.-T.; Hwang, B.-J.; Chen, L.-C.; Chen, K.-H. Binder-free rice husk-based silicon–graphene composite as energy efficient Li-ion battery anodes. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (33), 13437–13441.
- (42) Praneetha, S.; Murugan, A. V. Development of sustainable rapid microwave assisted process for extracting nanoporous Si from earth abundant agricultural residues and their carbon-based nanohybrids for lithium energy storage. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, *3* (2), 224–236.
- (43) Marchal, J. C.; Krug III, D. J.; McDonnell, P.; Sun, K.; Laine, R. M. A low cost, low energy route to solar grade silicon from rice hull ash (RHA), a sustainable source. *Green Chem.* **2015**, *17* (7), 3931–3940.
- (44) Thuadajj, N.; Nuntiya, A. Synthesis and characterization of nanosilica from rice husk ash prepared by precipitation method. *J. Nat. Sci.* **2008**, *7* (1), 59–65.
- (45) Umeda, J.; Kondoh, K. High-purification of amorphous silica originated from rice husks by combination of polysaccharide hydrolysis and metallic impurities removal. *Ind. Crops Prod.* **2010**, *32* (3), 539–544.
- (46) Hsieh, Y. Y.; Huang, C. Z.; Tsai, Y. C.; Lin, H. P.; Hsu, C. H.; Loganathan, A. Enhanced Thermal Stability in SiO₂/Carbon Filler Derived from Rice Husk via Microwave Treatment for Electronic Packaging Application. *J. Chin. Chem. Soc.* **2017**, *64* (9), 1035–1040.
- (47) Margoutidis, G.; Parsons, V. H.; Bottaro, C. S.; Yan, N.; Kerton, F. M. Mechanochemical amorphization of α -chitin and conversion into oligomers of N-acetyl-D-glucosamine. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6* (2), 1662–1669.
- (48) Chen, X.; Yang, H.; Zhong, Z.; Yan, N. Base-catalysed, one-step mechanochemical conversion of chitin and shrimp shells into low molecular weight chitosan. *Green Chem.* **2017**, *19* (12), 2783–2792.
- (49) Dabral, S.; Wotruba, H.; Hernandez, J. G.; Bolm, C. Mechanochemical Oxidation and Cleavage of Lignin β -O-4 Model Compounds and Lignin. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 3242.
- (50) Karam, A.; Amaniampong, P. N.; García Fernández, J. M.; Oldani, C.; Marinkovic, S.; Estrine, B.; De Oliveira Vigier, K.; Jérôme, F. Mechanochemical depolymerization of cellulose with perfluorinated sulfonic acid ionomers. *Front. Chem.* **2018**, *6*, 74.
- (51) Balu, A. M.; Pineda, A.; Obermayer, D.; Romero, A. A.; Kappe, C. O.; Luque, R. Versatile low-loaded mechanochemically synthesized supported iron oxide nanoparticles for continuous flow alkylations. *RSC Adv.* **2013**, *3* (37), 16292–16295.
- (52) Xu, C.; De, S.; Balu, A. M.; Ojeda, M.; Luque, R. Mechanochemical synthesis of advanced nanomaterials for catalytic applications. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (31), 6698–6713.
- (53) Pineda, A.; Balu, A. M.; Campelo, J. M.; Romero, A. A.; Carmona, D.; Balas, F.; Santamaria, J.; Luque, R. A dry milling approach for the synthesis of highly active nanoparticles supported on porous materials. *ChemSusChem* **2011**, *4* (11), 1561–1565.
- (54) Luque, R.; Balu, A. M.; Franco, A.; Romero, A. A. Procedimiento para la obtención de biosilice a partir de cáscara de arroz. Spanish patent P201730465, filed March 2017.
- (55) Wang, W. X.; Martin, J. C.; Fan, X. T.; Han, A. J.; Luo, Z. P.; Sun, L. Y. Silica nanoparticles and frameworks from rice husk biomass. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (2), 977–981.
- (56) He, J. R.; Kuo, W. C.; Su, C. S.; Lin, H. P. Isolation of Bio-Mesoporous Silica from Rice Husk. *J. Chin. Chem. Soc.* **2014**, *61* (7), 836–840.
- (57) Zhuravlev, L. T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids Surf., A* **2000**, *173* (1–3), 1–38.
- (58) De, S.; Dutta, S.; Patra, A. K.; Bhaumik, A.; Saha, B. Self-assembly of mesoporous TiO₂ nanospheres via aspartic acid templating pathway and its catalytic application for 5-hydroxymethyl-furfural synthesis. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (43), 17505–17510.
- (59) Balu, A. M.; Pineda, A.; Yoshida, K.; Campelo, J. M.; Gai, P. L.; Luque, R.; Romero, A. A. Fe/Al synergy in Fe₂O₃ nanoparticles supported on porous aluminosilicate materials: excelling activities in oxidation reactions. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (41), 7825–7827.
- (60) Srikanth, C. S.; Chuang, S. S. C. Spectroscopic Investigation into Oxidative Degradation of Silica-Supported Amine Sorbents for CO₂ Capture. *ChemSusChem* **2012**, *5* (8), 1435–1442.
- (61) Gonzalez-Arellano, C.; Campelo, J. M.; Macquarrie, D. J.; Marinas, J. M.; Romero, A. A.; Luque, R. Efficient Microwave Oxidation of Alcohols Using Low-Loaded Supported Metallic Iron Nanoparticles. *ChemSusChem* **2008**, *1* (8–9), 746–750.
- (62) Pineda, A.; Balu, A. M.; Campelo, J. M.; Romero, A. A.; Carmona, D.; Balas, F.; Santamaria, J.; Luque, R. A Dry Milling Approach for the Synthesis of Highly Active Nanoparticles Supported on Porous Materials. *ChemSusChem* **2011**, *4* (11), 1561–1565.
- (63) Kalita, P.; Gupta, N. M.; Kumar, R. Synergistic role of acid sites in the Ce-enhanced activity of mesoporous Ce–Al-MCM-41 catalysts in alkylation reactions: FTIR and TPD-ammonia studies. *J. Catal.* **2007**, *245* (2), 338–347.
- (64) DeCastro, C.; Sauvage, E.; Valkenberg, M. H.; Hölderich, W. F. Immobilised Ionic Liquids as Lewis Acid Catalysts for the Alkylation of Aromatic Compounds with Dodecene. *J. Catal.* **2000**, *196* (1), 86–94.

(65) Nakao, Y.; Yamada, Y.; Kashihara, N.; Hiyama, T. Selective C-4 Alkylation of Pyridine by Nickel/Lewis Acid Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (39), 13666–13668.

(66) Pineda, A.; Balu, A. M.; Campelo, J. M.; Luque, R.; Romero, A. A.; Serrano-Ruiz, J. C. High alkylation activities of ball-milled synthesized low-load supported iron oxide nanoparticles on mesoporous aluminosilicates. *Catal. Today* **2012**, *187* (1), 65–69.

(67) Carrillo, A. I.; Serrano, E.; Luque, R.; García-Martínez, J. Microwave-assisted catalysis by iron oxide nanoparticles on MCM-41: effect of the support morphology. *Appl. Catal., A* **2013**, *453*, 383–390.



RightsLink®

[Home](#)[Create Account](#)[Help](#)

Title: Integrated Mechanochemical/Microwave-Assisted Approach for the Synthesis of Biogenic Silica-Based Catalysts from Rice Husk Waste

Author: Ana Franco, Sudipta De, Alina M. Balu, et al

Publication: ACS Sustainable Chemistry & Engineering

Publisher: American Chemical Society

Date: Sep 1, 2018

Copyright © 2018, American Chemical Society

LOGIN

If you're a [copyright.com](#) user, you can login to RightsLink using your [copyright.com](#) credentials. Already a RightsLink user or want to [learn more?](#)

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

[BACK](#)[CLOSE WINDOW](#)



BEILSTEIN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY



Mechanochemical synthesis of graphene oxide-supported transition metal catalysts for the oxidation of isoeugenol to vanillin

Ana Franco¹, Sudipta De^{1,2}, Alina M. Balu¹, Araceli Garcia¹ and Rafael Luque^{*1}

Full Research Paper

Open Access

Address:

¹Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba
Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie (C-3), Ctra Nnal IV-A, Km
396, E14014, Córdoba, Spain and ²Department of Chemical and
Biomolecular Engineering, National University of Singapore, 4
Engineering Drive 4, 117585, Singapore

Email:

Rafael Luque* - q62alsor@uco.es

* Corresponding author

Keywords:

H₂O₂; isoeugenol; mechanochemical synthesis; non-enzymatic
process; vanillin

Beilstein J. Org. Chem. **2017**, *13*, 1439–1445.

doi:10.3762/bjoc.13.141

Received: 06 April 2017

Accepted: 20 June 2017

Published: 21 July 2017

This article is part of the Thematic Series "Green chemistry".

Guest Editor: L. Vaccaro

© 2017 Franco et al.; licensee Beilstein-Institut.

License and terms: see end of document.

Abstract

Vanillin is one of the most commonly used natural products, which can also be produced from lignin-derived feedstocks. The chemical synthesis of vanillin is well-established in large-scale production from petrochemical-based starting materials. To overcome this problem, lignin-derived monomers (such as eugenol, isoeugenol, ferulic acid etc.) have been effectively used in the past few years. However, selective and efficient production of vanillin from these feedstocks still remains an issue to replace the existing process. In this work, new transition metal-based catalysts were proposed to investigate their efficiency in vanillin production. Reduced graphene oxide supported Fe and Co catalysts showed high conversion of isoeugenol under mild reaction conditions using H₂O₂ as oxidizing agent. Fe catalysts were more selective as compared to Co catalysts, providing a 63% vanillin selectivity at 61% conversion in 2 h. The mechanochemical process was demonstrated as an effective approach to prepare supported metal catalysts that exhibited high activity for the production of vanillin from isoeugenol.

Introduction

Vanillin is the main flavor and aroma compound in vanilla. It is an aromatic compound (4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde) containing two reactive functional groups that are useful for the synthesis of thermoplastic polymers [1-4].

Vanillin is one of the most important chemicals in the aroma industry, because it is abundantly used in food, pharmaceutical,

cosmetic, and fine chemical industries. Therefore much attention has been paid to research on the improvement of its production [5].

At the present time only 1% of total vanilla production is from extraction of natural material. This extraction is a very long and expensive process [6]. The remaining 99% is being produced

via chemical and biochemical routes. Biotechnology-based approaches, particularly enzymatic processes, have been well known for many years for vanillin production and are considerably less harmful to the environment. However, they have inherent disadvantages including comparatively high costs, slowness, difficult purification and the requirement of selected strains of microorganisms [7-9]. Major quantities (85%) of the world supply are still produced from petroleum-based intermediates, especially guaiacol and glyoxylic acid using the most employed Riedel process [10,11]. The classical synthetic routes are not “environment friendly” and the vanillin produced by these methods is considered to be of lower quality because it does not contain some trace components that contribute to the natural vanilla flavor.

Nowadays, 15% of the overall vanillin production comes from lignin, more precisely from lignosulfonates. Different products can be synthesized by lignin oxidation being vanillin the most well and valuable product. Recently, eugenol, isoeugenol and ferulic acid have been used as substrates for vanillin manufacturing due to their economic and commercial availability. These compounds are easily derived from lignin and have the common structural unit with that of vanillin, being potentially useful for vanillin production via simple oxidation pathways [12-14]. Photocatalytic oxidation has been reported for the production of vanillin where TiO₂-based materials have been used as effective catalysts in recent years [15-18]. Although the conversion was high in some cases, vanillin selectivity was never significant. Another problem related to the slow reaction rates, unsuitable for commercial production. As a result, chemical oxidation pathways were also followed. To achieve faster kinetics and better selectivity of vanillin, homogeneous catalysts based on different transition metal salts/complexes were employed [14,19-21]. However, the selectivity of vanillin still remains an important issue.

In this work, we report the mechanochemical design of transition-metal-based catalysts supported on reduced graphene oxide support for the oxidation of isoeugenol into vanillin using H₂O₂

as oxidant. The catalytic support, RGO, a graphene derived material are normally produced by chemical reduction of graphene oxide (GO) [22,23].

The materials were prepared using a simple and effective ball milling approach and were characterized by different techniques.

Results and Discussion

The supported RGO materials were characterized by using several techniques including BET, SEM, TEM, XRD, and IR spectroscopy. N₂ adsorption/desorption isotherms of the reduced graphene sample (Figure 1a) can be classified as type IV corresponding to the mesoporous materials. The RGO sample showed a BET surface area of 103 m² g⁻¹ with a pore diameter of 39 nm and pore volume of 0.74 cm³ g⁻¹ (Table 1). After the ball milling with metal precursors, the mesoporous structure of RGO was found to be partially collapsed as observed from BET isotherms in Figure 1b and c. BET surface areas of metal supported RGO materials consequently decreased, with increased pore diameter and pore volume as a consequence of the structure deterioration observed after milling. Additional macroporosity (interparticular) was created upon milling, which increased both pore diameter and volume. SEM results also support the observation from BET analysis. The mesoporous nature of the RGO can be easily observed from SEM images (Figure 2a and b), whereas metal-supported RGO materials show a smooth surface with decreased crystallinity.

TEM images of RGO materials with different thickness show a sheet like morphology with different transparencies (Figure 3). Dark areas result from the superposition of several graphene oxide and/or graphene layers containing oxygen functional groups. Most transparent areas are from thinner films composed of a few layers of reduced graphene oxide from stacking nanostructure exfoliation. A significant collapse of the structure could be observed upon metal incorporation (see Figure 3, images c and d), although several domains remained to be almost unchanged as compared to those of RGO (see Figure 3f).

Table 1: Textural properties of RGO and NPs supported RGO materials.

Material	S _{BET} ^a (m ² g ⁻¹)	D _{BJH} ^b (nm)	V _{BJH} ^c (cm ³ g ⁻¹)
RGO	103	39	0.74
1% Fe/RGO	<10	205	1.46
1% Co/RGO	<15	190	2.04

^aS_{BET}: specific surface area was calculated by the Brunauer–Emmet–Teller (BET) equation. ^bD_{BJH}: mean pore size diameter was calculated by the Barret–Joyner–Halenda (BJH) equation. ^cV_{BJH}: pore volumes were calculated by the Barret–Joyner–Halenda (BJH) equation.

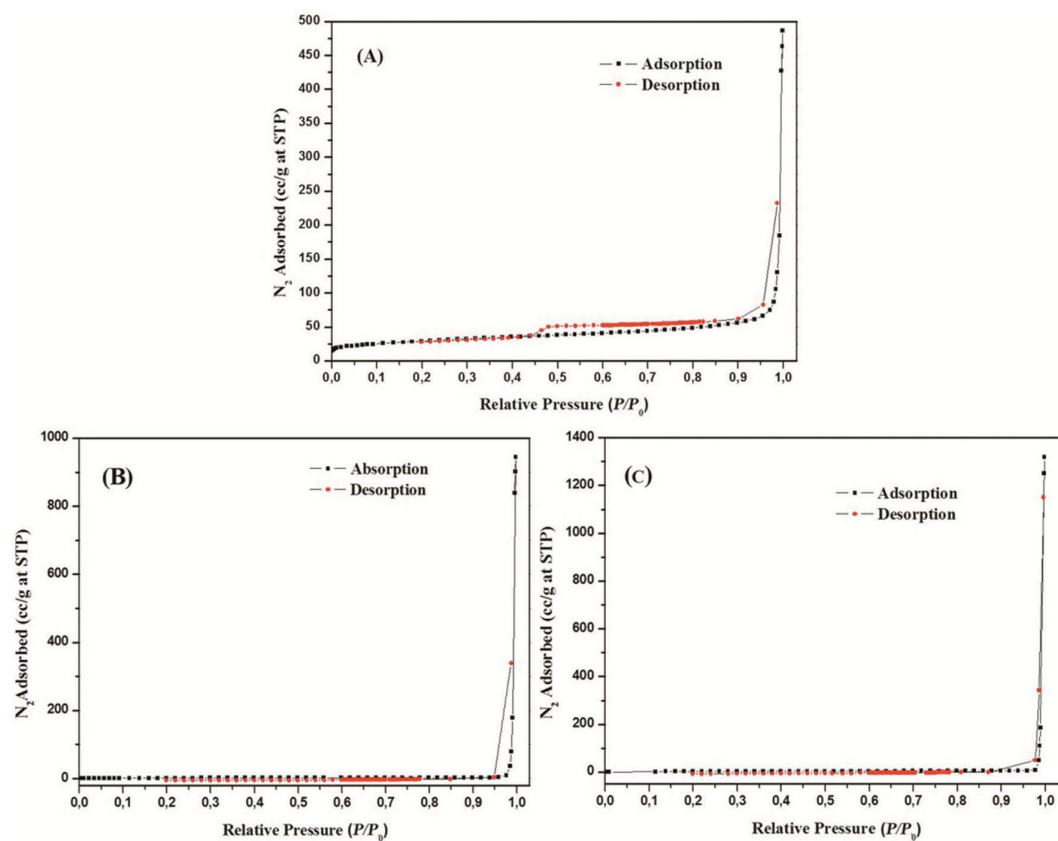


Figure 1: N_2 isotherms of (a) RGO, (b) Fe/RGO, and (c) Co/RGO.

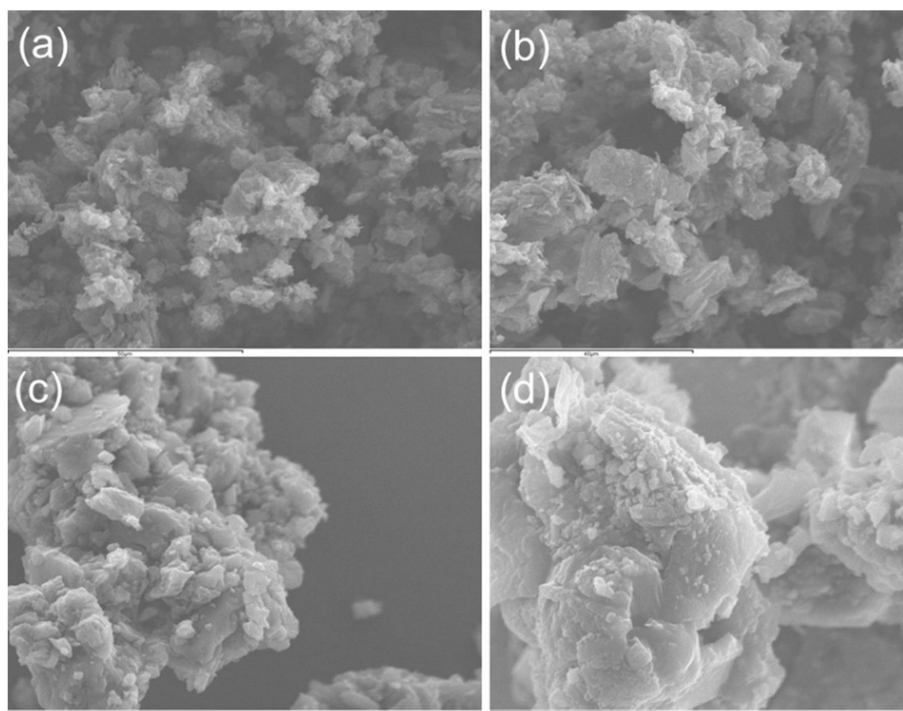


Figure 2: SEM images of (a and b) RGO, (c) 1% Fe/RGO, and (d) 1% Co/RGO.

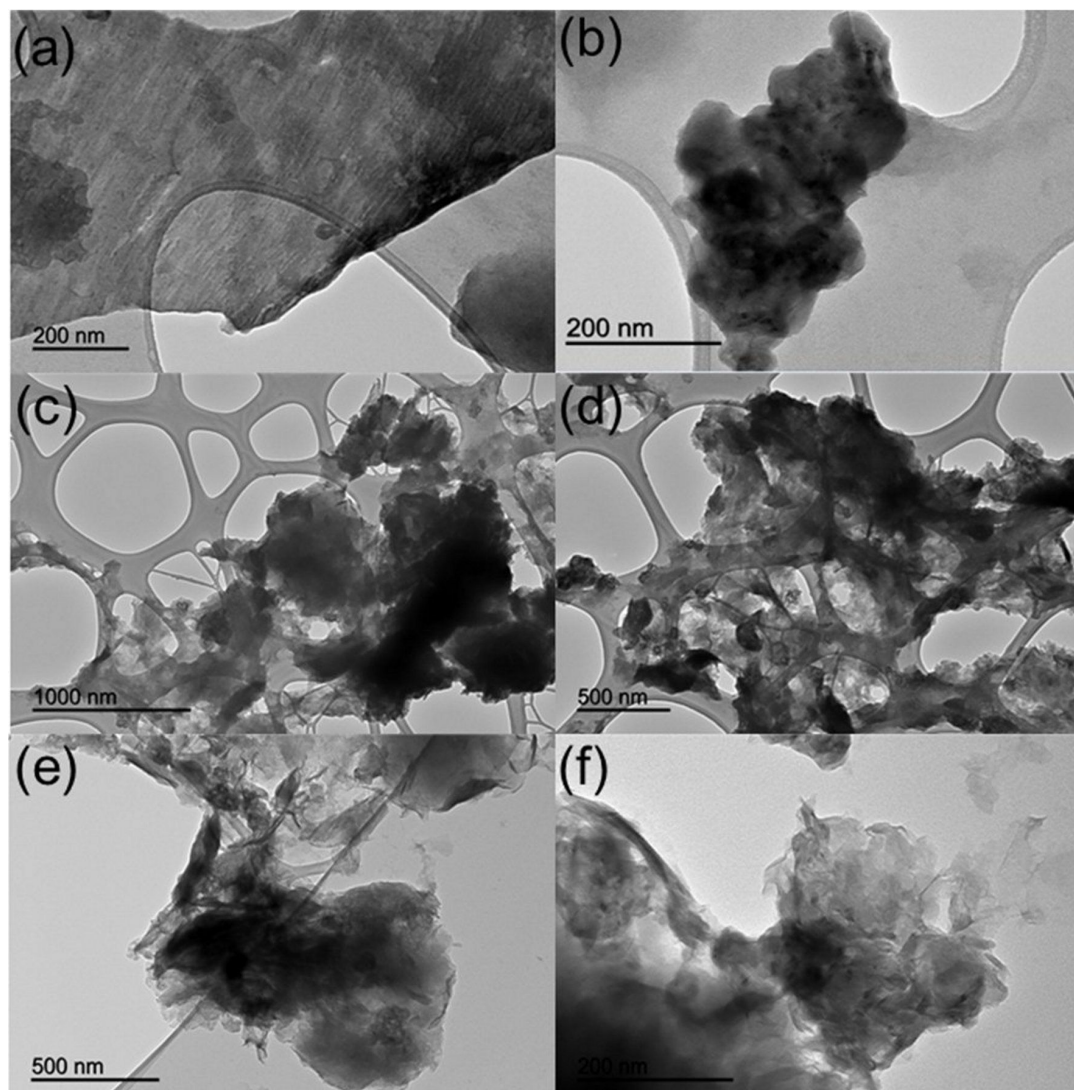


Figure 3: TEM micrographs at different magnifications of (a and b) RGO, (c and d) 1% Fe/RGO, and (e and f) 1% Co/RGO.

X-ray diffraction patterns of RGO-supported materials are shown in Figure 4. Two characteristic peaks at $2\theta = 26^\circ$ and $2\theta = 43^\circ$ correspond to the typical RGO material. The broad nature of the peak confirms the highly amorphous nature of the RGO support. A closer look at the figures pointed out the presence of iron in the form of a FeO/Fe₂O₃ mixture (mixed phases) as compared to a more pure CoO phase in the case of Co. Due to the amorphous nature of RGO and low metal loading, the corresponding metal oxide peaks could not be well resolved.

Additionally, IR spectra (Figure 5) showed that there is no such peak in the range of 1700–1740 cm⁻¹, indicating the absence of any oxidized groups such as carbonyl or carboxylic acid groups. One peak at around 1600 cm⁻¹ could be observed that corresponds to C=C from aromatic groups.

Table 2 summarizes the experimental results for the oxidation of isoeugenol using supported RGO catalysts. Reaction conditions were optimized under various conditions. Blank runs (in absence of catalysts) were also performed, with a low conversion in the systems, which could be attributed to the effect of the strong oxidizing agent H₂O₂. However, the reaction produced a higher amount of ether compounds with a very low selectivity to vanillin. When RGO was used as catalyst, the conversion increased but the selectivity of vanillin was still lower than other side products. Importantly, metal incorporation on RGO support significantly increased both conversion and vanillin selectivity in the systems (Table 2, entries 3 and 4).

The optimum results were obtained after 2 h of reaction as seen in results from Table 2. The Fe-containing catalysts were found

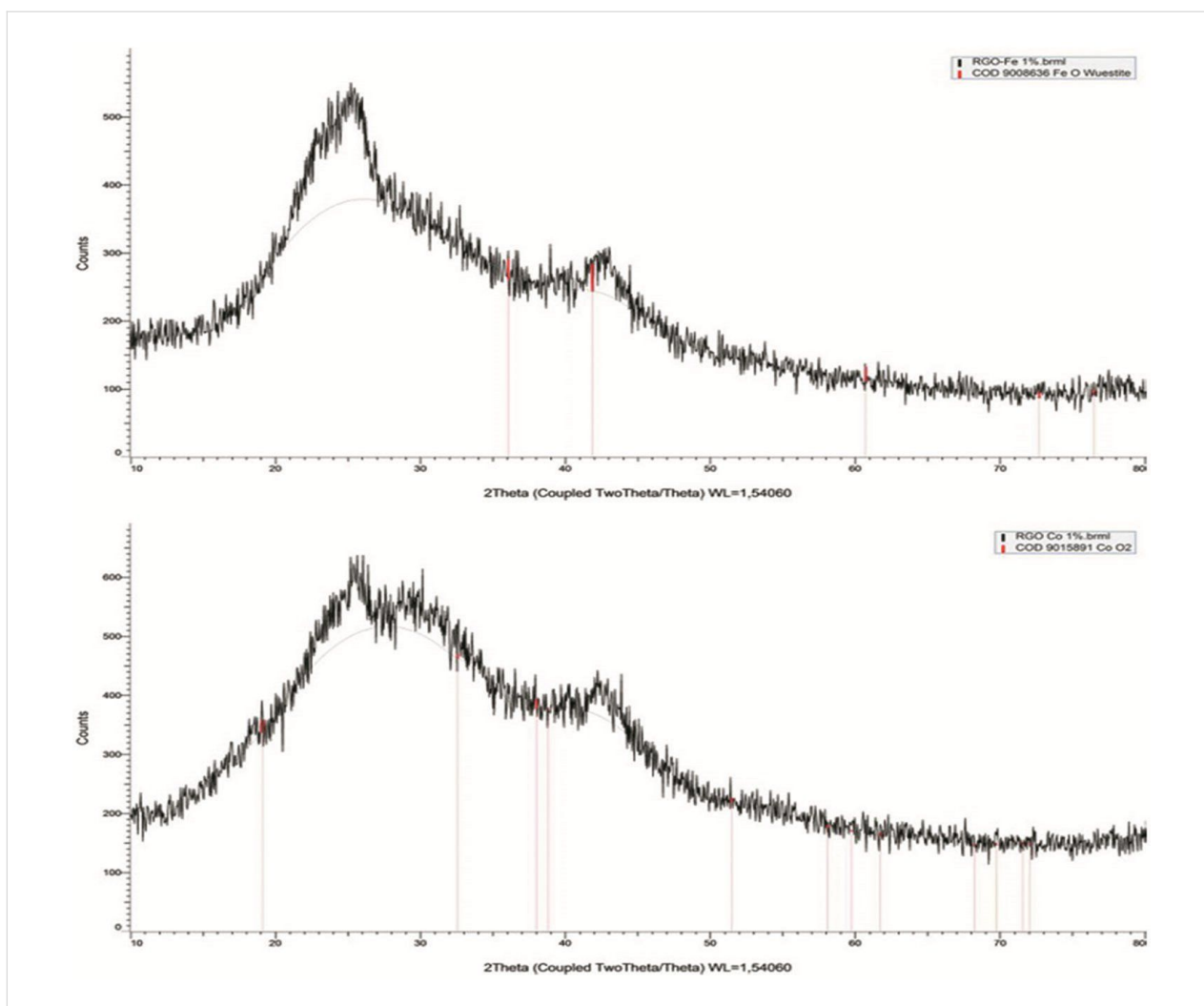


Figure 4: Powder XRD patterns of RGO supported Fe and Co NPs.

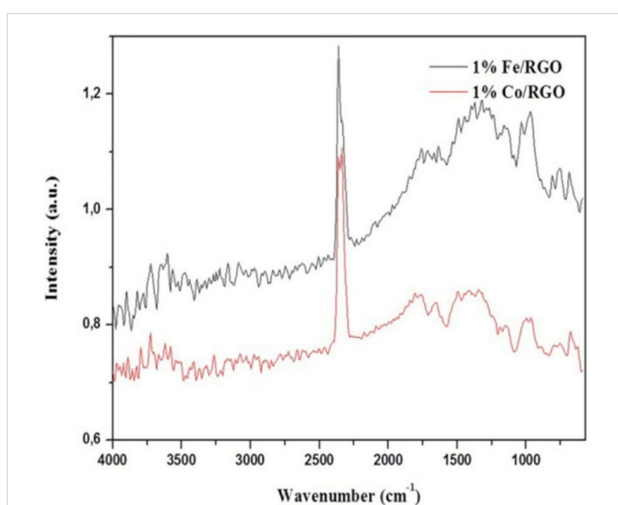
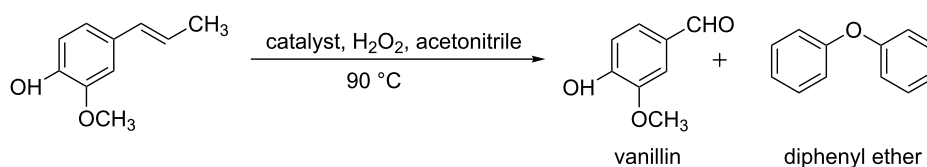


Figure 5: IR spectra of 1% Fe/RGO and 1% Co/RGO catalysts collected by using diffuse reflectance infrared transform spectroscopy (DRIFT) at room temperature.

to be more selective than the Co-containing catalysts at similar conversions under otherwise identical reaction conditions. After prolonged reaction times, Fe/RGO remained selective towards vanillin, but Co/RGO experienced a significant drop in selectivity (although the conversion increased). This could be explained by the strong oxidizing nature of Co that might facilitate further reactions of vanillin to other compounds. To investigate the stability of the Fe/RGO and Co/RGO the materials were subjected to different reuses. The results showed a significant decrease in the catalytic activity due to material deactivation.

Conclusion

A simple mechanochemical ball milling process was used to prepare highly active transition-metal-supported reduced graphene oxide catalysts. The catalysts were used to produce the highly useful aromatic compound vanillin, by oxidizing naturally abundant isoeugenol. The catalysts showed good ac-

Table 2: Results for the catalytic oxidation of isoeugenol.^a

Entry	Catalyst	Time (h)	Conversion (mol %)	Selectivity (mol %)		
				Vanillin	Diphenyl ether	Others
1.	blank	2	18	7	84	9
2.	RGO	2	39	26	47	27
3.	1% Fe/RGO	2	61	63	8	29
4.	1% Co/RGO	2	60	32	9	59
5.	blank	3	19	8	79	13
6.	RGO	3	41	25	47	28
7.	1% Fe/RGO	3	64	58	13	29
8.	1% Co/RGO	3	70	27	6	67
9.	blank	5	20	11	73	16
10.	RGO	5	54	19	30	51
11.	1% Fe/RGO	5	64	54	13	33
12.	1% Co/RGO	5	75	21	4	75
13.	blank	7	22	16	70	14
14.	RGO	7	59	26	23	51
15.	1% Fe/RGO	7	62	52	14	34
16.	1% Co/RGO	7	81	19	2	79

^aReaction conditions: 5 mmol isoeugenol, 1.2 mL H₂O₂, 8 mL acetonitrile, 0.1 g catalyst, 90 °C.

tivity and vanillin selectivity at mild reaction conditions using H₂O₂ as oxidizing agent. A better selectivity was observed for the Fe-based catalyst.

Materials and Methods

Preparation of materials

In a typical synthesis of ball-milled materials, reduced graphene oxide (RGO) support, together with an appropriate amount of the iron precursor (FeCl₂·4H₂O) to reach a theoretical 1% iron loading, was ground by using a Retsch-PM-100 planetary ball mill with a 25 mL reaction chamber and 8 mm stainless steel ball. Milling was conducted at 350 rpm for 10 min. The same protocol was used to design a 1% Co catalyst using the Co precursor Co(NO₃)₂·6H₂O. Graphene oxide was kindly donated by Nano Innova Technologies SL (<http://www.nanoinnova.com>).

Characterization of materials

Materials were characterized by using N₂ physisorption, powder X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT). N₂ adsorption measurements were performed at 77 K by using a

Micromeritics ASAP 2000 volumetric adsorption analyzer. The samples were degassed for 24 h at 30 °C under vacuum ($P_0 < 10^{-2}$ Pa) and subsequently analyzed. Surface areas were calculated according to the BET (Brunauer–Emmet–Teller) equation. Mean pore size diameter and pore volumes were measured from porosimetry data by using the BJH (Barret–Joyner–Halenda) method. Wide-angle X-ray diffraction experiments were performed on a Pan-Analytic/Philips X'pert MRD diffractometer (40 kV, 30 mA) with Cu K α ($\lambda = 0.15418$) radiation. Scans were performed over a 2θ range between 10–80° at step size of 0.0188 with a counting time per step of 5 s. TEM images of the samples were recorded on JEM 2010F (JEOL) and Phillips Analytical FEI Tecnai 30 microscopes. SEM micrographs were recorded on a JEOL-SEM JSM-6610 LV scanning electron microscope in backscattered electron model at 3/15 kV. DRIFT spectra were recorded on a PIKE Technologies MB 3000 ABB at room temperature.

Catalytic activity tests

In a typical experiment, isoeugenol (5 mmol) and 0.1 g catalyst, H₂O₂ (1.2 mL) and acetonitrile (8 mL) were heated at 90 °C under continuous stirring in a carousel place reaction station.

Products were analyzed at different time interval by GC Aligent 7890 fitted with a capillary column Petrocol 100 m × 0.25 nm × 0.5 μm and a flame ionization detector (FID). The results were finally confirmed by GC–MS.

Acknowledgements

Rafael Luque gratefully acknowledges Consejería de Ciencia e Innovación, Junta de Andalucía for funding project P10-FQM-6711 and MINECO for funding under project CTQ2016-78289-P.

References

- Stanzione, J. F., III; Sadler, J. M.; La Scala, J. J.; Reno, K. H.; Wool, R. P. *Green Chem.* **2012**, *14*, 2346–2352. doi:10.1039/c2gc35672d
- Fache, M.; Boutevin, B.; Caillol, S. *Eur. Polym. J.* **2015**, *68*, 488–502. doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.03.050
- Harvey, B. G.; Guenther, A. J.; Meylemans, H. A.; Haines, S. R. L.; Lamison, K. R.; Groshens, T. J.; Cambrea, L. R.; Davis, M. C.; Lai, W. W. *Green Chem.* **2015**, *17*, 1249–1258. doi:10.1039/C4GC01825G
- Llevot, A.; Grau, E.; Carlotti, S.; Grelier, S.; Cramail, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 9–28. doi:10.1002/marc.201500474
- Fache, M.; Boutevin, B.; Caillol, S. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4*, 35–46. doi:10.1021/acssuschemeng.5b01344
- Dignum, M. J. W.; Kerler, J.; Verpoorte, R. *Food Rev. Int.* **2001**, *17*, 119–120. doi:10.1081/FRI-100000269
- Serra, S.; Fuganti, C.; Brenna, E. *Trends Biotechnol.* **2005**, *23*, 193–198. doi:10.1016/j.tibtech.2005.02.003
- Hua, D.; Ma, C.; Lin, S.; Song, L.; Deng, Z.; Maomy, Z.; Zhang, Z.; Yu, B.; Xu, P. *J. Biotechnol.* **2007**, *130*, 463–470. doi:10.1016/j.jbiotec.2007.05.003
- Gallage, N. J.; Hansen, E. H.; Kannangara, R.; Olsen, C. E.; Motawia, M. S.; Jørgensen, K.; Holme, I.; Hebelstrup, K.; Grisoni, M.; Møller, B. L. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, No. 4037. doi:10.1038/ncomms5037
- Pinto, P. C. R.; da Silva, E. A. B.; Rodrigues, E. A. Lignin as Source of Fine Chemicals: Vanillin and Syringaldehyde. In *Biomass Conversion: The Interface of Biotechnology, Chemistry and Materials Science*; Baskar, C.; Baskar, S.; Dhillon, S. R., Eds.; Springer: Berlin, Heidelberg, 2012; pp 381–420.
- Huang, W.-B.; Du, C.-Y.; Jiang, J.-A.; Ji, Y.-F. *Res. Chem. Intermed.* **2013**, *39*, 2849–2856. doi:10.1007/s11164-012-0804-6
- Mishra, S.; Sachan, A.; Sachan, S. G. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2013**, *40*, 545–550. doi:10.1007/s10295-013-1255-9
- Luu, T. X. T.; Lam, T. T.; Le, T. N.; Duus, F. *Molecules* **2009**, *14*, 3411–3424. doi:10.3390/molecules14093411
- Gusevskaya, E. V.; Menini, L.; Parreira, L. A.; Mesquita, R. A.; Kozlov, Y. N.; Shul'pin, G. B. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2012**, *363*–364, 140–147. doi:10.1016/j.molcata.2012.06.001
- Augugliaro, V.; Camera-Roda, G.; Loddo, V.; Palmisano, G.; Palmisano, L.; Parrino, F.; Puma, M. A. *Appl. Catal., B: Environ.* **2012**, *111*–112, 555–561. doi:10.1016/j.apcatb.2011.11.007
- Parrino, F.; Augugliaro, V.; Camera-Roda, G.; Loddo, V.; López-Muñoz, M.; Márquez-Álvarez, C.; Palmisano, G.; Palmisano, L.; Puma, M. A. *J. Catal.* **2012**, *295*, 254–260. doi:10.1016/j.jcat.2012.08.018
- Camera-Roda, G.; Augugliaro, V.; Cardillo, A.; Loddo, V.; Palmisano, G.; Palmisano, L. *Chem. Eng. J.* **2013**, *224*, 136–143. doi:10.1016/j.cej.2012.10.037
- Di Paola, A.; Bellardita, M.; Megna, B.; Parrino, F.; Palmisano, L. *Catal. Today* **2015**, *252*, 195–200. doi:10.1016/j.cattod.2014.09.012
- Mao, H.; Wang, L.; Zhao, F.; Wu, J.; Huo, H.; Yu, J. *J. Chin. Chem. Soc.* **2016**, *63*, 261–266. doi:10.1002/jccs.201500357
- Adilina, I. B.; Hara, T.; Ichikuni, N.; Shimazu, S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2012**, *361*–362, 72–79. doi:10.1016/j.molcata.2012.05.005
- Salanti, A.; Orlandi, M.; Tolppa, E.-L.; Zoia, L. *Int. J. Mol. Sci.* **2010**, *11*, 912–926. doi:10.3390/ijms11030912
- Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Nature* **2006**, *442*, 282–286. doi:10.1038/nature04969
- Park, S.; Ruoff, R. S. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 217–224. doi:10.1038/nnano.2009.58

License and Terms

This is an Open Access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

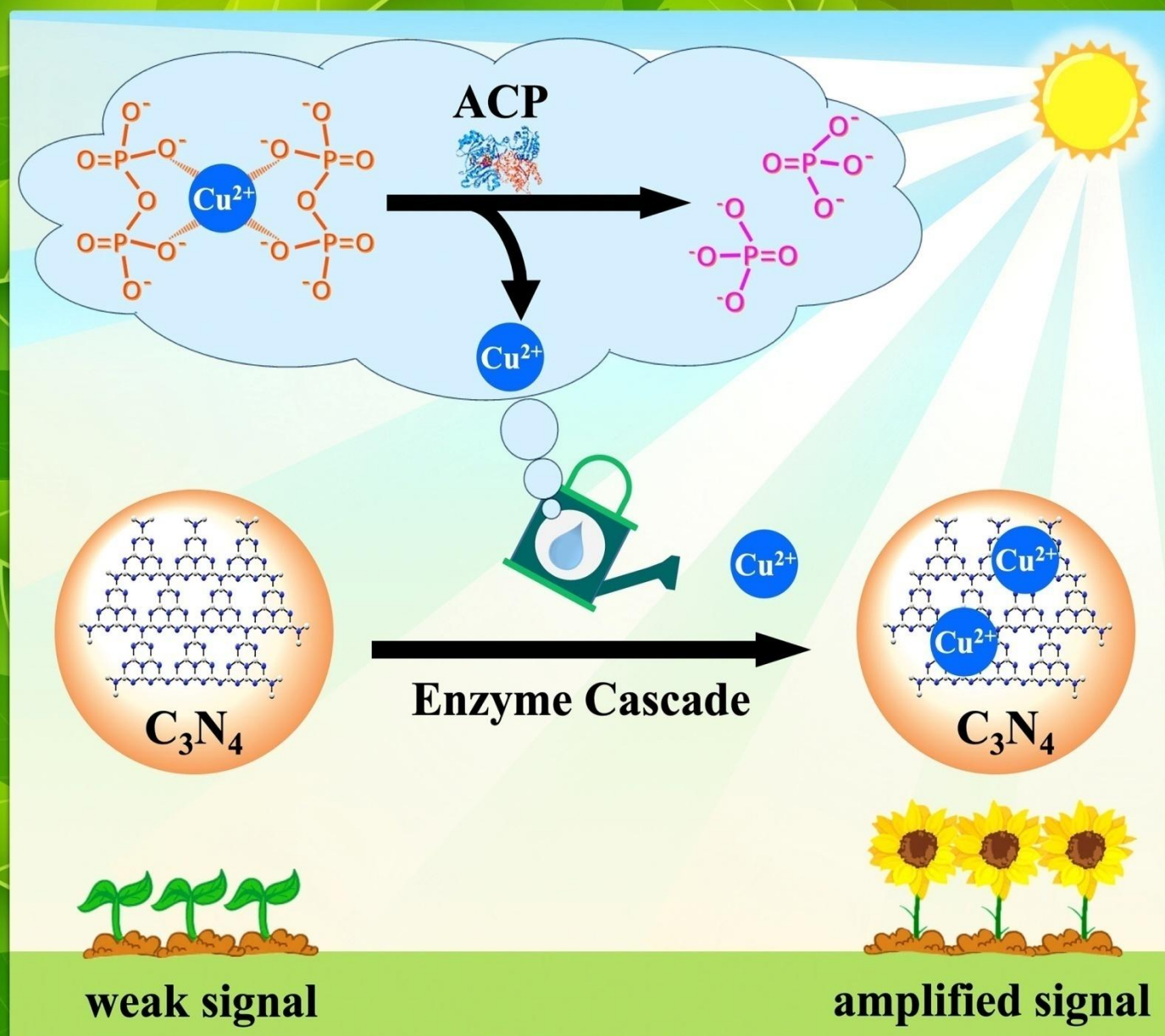
The license is subject to the *Beilstein Journal of Organic Chemistry* terms and conditions: (<http://www.beilstein-journals.org/bjoc>)

The definitive version of this article is the electronic one which can be found at: [doi:10.3762/bjoc.13.141](http://dx.doi.org/10.3762/bjoc.13.141)

ACS Sustainable Chemistry & Engineering

April 15, 2019 | Volume 7 Number 8

pubs.acs.org/acscce



Sewage Sludge-Derived Materials as Efficient Catalysts for the Selective Production of Vanillin from Isoeugenol

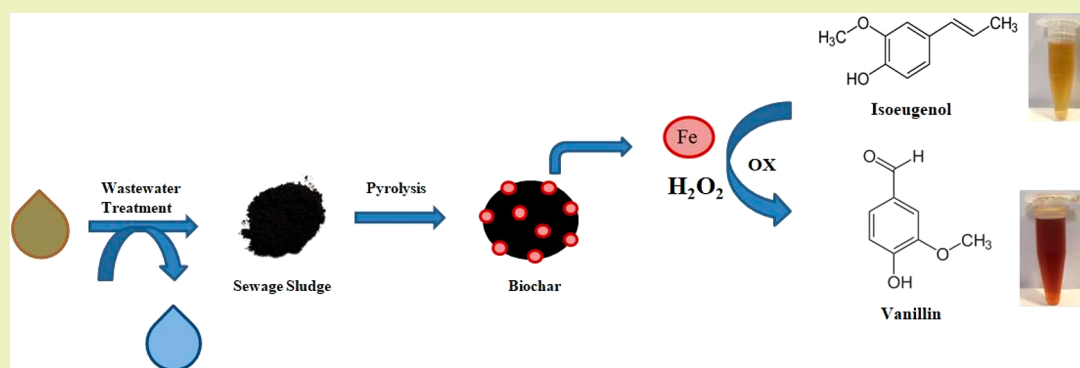
Ana Franco,[†] João Fernandes de Souza,[‡] Paula Fabiane Pinheiro do Nascimento,[‡] Marcelo Mendes Pedroza,[‡] Luciene Santos de Carvalho,[‡] Enrique Rodriguez-Castellón,[§] and Rafael Luque^{*,†,||}

[†]Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie (C-3), Ctra Nnal IV-A, Km 396, 14014 Córdoba, Spain

[‡]Departamento de Engenharia Química, Instituto de Química, Laboratório de Tecnologias Energéticas, Universidad Federal do Rio Grande do Norte, 59078-970 Natal, Brazil

[§]Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain

^{||}Peoples Friendship University of Russia (RUDN University), 6 Miklukho-Maklaya str., 117198 Moscow, Russia



ABSTRACT: Sewage sludge, a byproduct from wastewater treatment, is one of the most abundant residues in urban areas. Its high carbon and ash content make it an interesting waste to be potentially converted into novel materials via carbonization. In this work, we report the use of a sewage sludge material as the catalyst for the selective oxidation of isoeugenol to vanillin. High conversion (80%) and selectivity to vanillin (65%) were obtained after 1 h of reaction. Excellent material stability was observed after different catalytic reuses increasing the effectiveness of this material for catalytic applications.

KEYWORDS: Sewage sludge, Biochar, Oxidation, Vanillin, H₂O₂

INTRODUCTION

Global population is rapidly growing, demanding more energy and natural resources and concomitantly generating large amounts of residues which compromise the environmental sustainability of the planet. Waste derived from industry and domestic activities presents a high risk to the environment due its uncontrolled nature and large generated amounts. Residues produced during water treatment have generally no economic interest, so these are eliminated in situ at the expense of high energy and pollution costs. New methods to recycle and reuse waste feedstocks have become an important goal in order to develop sustainable chemicals and materials.

Wastewater is one of the most abundant residues produced that has to be treated prior to recirculation into the pipeline system. Sewage sludge, a byproduct from wastewater treatment, comprises several organic compounds, including proteins, carbohydrates, or lipids, and inorganic matter (i.e., ashes).^{1,2} Traditionally, sewage sludge has been disposed of in landfill sites

or managed via composting or farmland use. However, stricter regulations and environmental concerns have urged for the replacement of these applications due the hazardous components that might still be contained in sewage sludge, including pathogens, heavy metals, pharmaceuticals, or organic pollutants.^{3–11}

Taking into account the chemical composition of this sewage sludge, such solid has been transformed into carbonaceous materials, i.e., biochar, via pyrolysis. Biochar is a carbonaceous material obtained from biomass (e.g., wood, coal, coconut shells, etc.) after thermal decomposition at high temperatures that has found, to date, extensive applications as an absorbent,^{12–14} biofuel,^{15,16} or, more recently, as a heterogeneous catalyst. Catalytic applications reported for biochars or similar biomaterials

Received: October 4, 2018

Revised: March 6, 2019

Published: March 20, 2019

Table 1. Elemental Analysis (C, H, N, and S) for Sewage Sludge-Derived Material

material	% C	% H	% N	% S
SSB	23.98	1.85	2.80	2.29

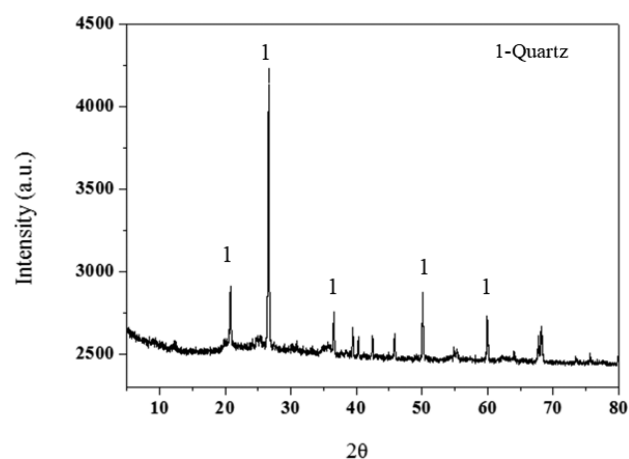
directly relate to the inorganic elements contained in its composition and specific textural properties after pyrolysis with anyhow-reduced activities, as compared to traditional/conventional catalysts.

The main challenge in vanillin synthesis still lies in a required robust and stable system able to produce vanillin in high selectivities.^{17–19}

Vanillin can be obtained from lignocellulosic feedstock via natural extraction. In fact, vanillin was industrially produced until the 1970s from lignin, but the industrial plants closed due to environmental reasons.²⁰ Such natural extraction was somehow restarted in recent years, and it currently represents 1% of the total production due to a long and not economically feasible process.²¹ Biochemical and biotechnological approaches have been reported as a sustainable alternative by the use of enzymes. These processes have numerous disadvantages that include long reaction times, postextraction steps, or the difficulty to select a competitive strain of microorganisms to be used in industry.^{17–19} To overcome the current problems in vanillin production, synthetic routes have been developed to produce vanillin from petroleum-derived intermediates via the Riedel process.^{22,23} These methodologies are indeed very efficient, but they are not safe and environmentally friendly.

Biomass-derived materials have become a promising alternative to replace traditional petroleum-derived chemicals. In this work, we report the production of vanillin from a lignin-derived compound, isoeugenol, using a biomaterial derived from thermally decomposed sewage sludge as a highly active and stable catalyst. Isoeugenol is a phenolic compound that can be obtained from lignin-derived products upon depolymerization^{24–26} (mainly from eugenol, following a biosynthetic pathway from *L*-tyrosine via *p*-coumaric acid and conifer-aldehyde intermediates, among others). Isoeugenol is mainly produced by some plants (*Cananga odorata*) as an essential oil component, such as ylang–ylang by enzymatic processes,²⁷ or by microorganisms using ferulic acid as a precursor.²⁸

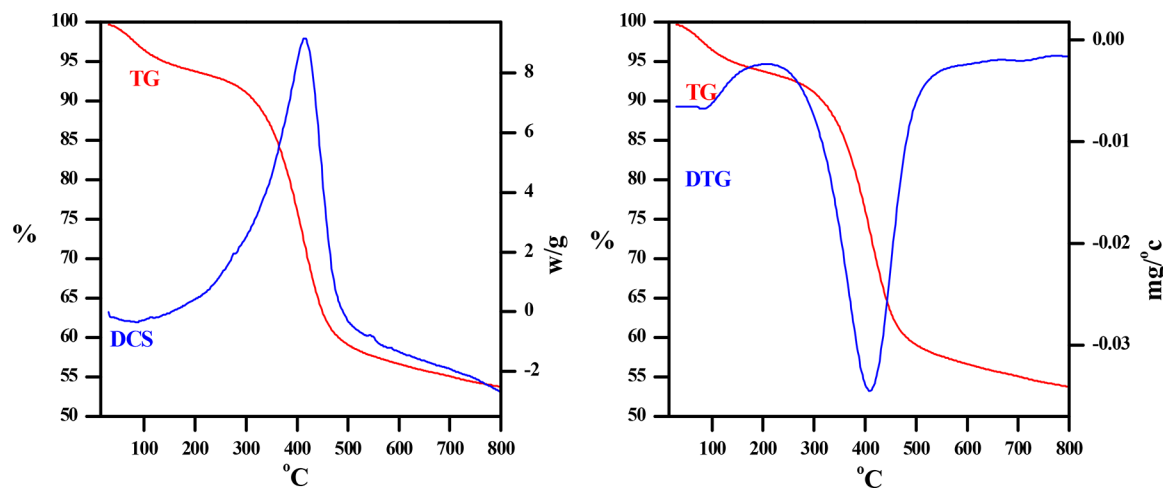
Heterogeneous catalysts (e.g., photocatalysts) or salt complexes have been employed in the selective oxidation of

**Figure 2.** XRD pattern of SSB.**Table 2. Chemical Composition of the SSB (% mass) Using XRF^a**

elements	SSB
Fe ₂ O ₃	40.0
SiO ₂	26.4
Al ₂ O ₃	14.2
SO ₃	10.0
P ₂ O ₅	3.7
CaO	1.9
TiO ₂	1.6
ZnO	0.6
ZrO ₂	0.5
others ^b	1.2

^aValues are normalized to 100%. ^bOthers: K₂O, CuO, NiO, MnO, and SrO.

isoeugenol to vanillin.^{29,30} Iron oxide nanoparticles supported in different materials (graphene, silica, etc.) are able to efficiently perform the oxidation of isoeugenol to vanillin. High conversion and selectivity to vanillin was achieved by the use of various nano(bio)catalysts, solving the low selectivity to vanillin reported using other materials.^{31–34} To date, all previously reported work from our group has been related to the design of pure synthetic materials (e.g., graphene and aluminosilicate-based iron and cobalt catalysts), as compared to the present

**Figure 1.** TG-DCS and TG-DTG analysis for SSB.

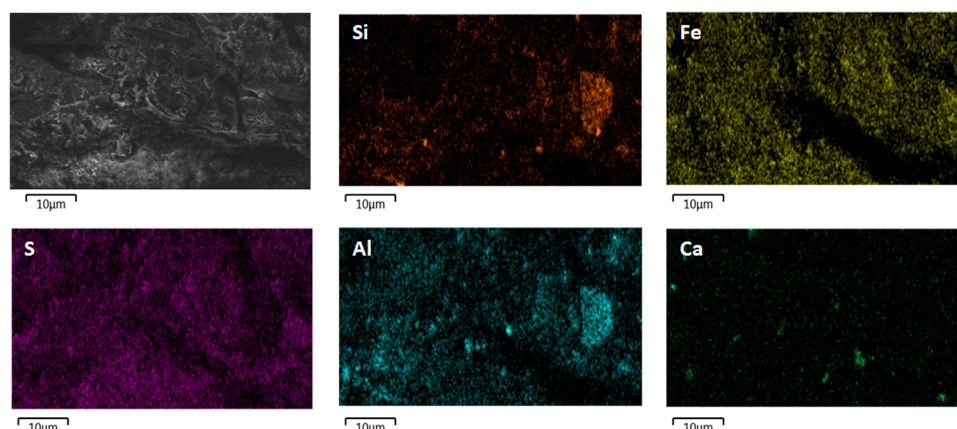


Figure 3. SEM-EDX analysis of SSB.

Table 3. Textural Properties of SSB

sample	S_{BET}^a (m^2g^{-1})	D_{BJH}^b (nm)	V_{BJH}^c (cm^3g^{-1})
SSB	<5		0.02

^a S_{BET} : specific surface area was calculated by the Brunauer–Emmet–Teller (BET) equation. ^b D_{BJH} : mean pore size diameter was calculated by the Barret–Joyner–Halenda (BJH) equation. ^c V_{BJH} : pore volumes were calculated by the BJH equation.

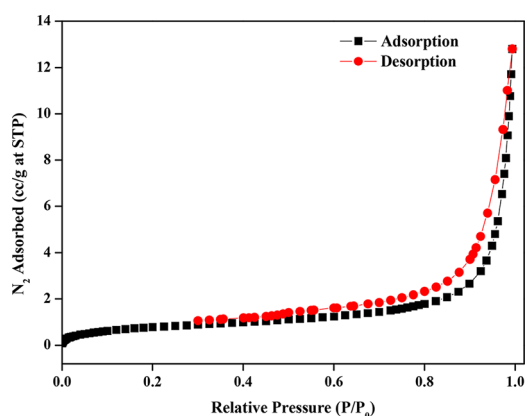


Figure 4. N_2 physisorption isotherm of SSB material.

work, which discloses, for the first time, the preparation of a waste-derived iron-containing material for efficient isoeugenol conversion to vanillin.

A sewage sludge-derived waste material from the Tocantins region in Brazil has been employed in this work, which exhibited an unusually high iron content. The selective oxidation of isoeugenol to vanillin was selected as a model

reaction due the importance of finding new sustainable routes in the production of high value products. Hydrogen peroxide was chosen as a green oxidizing agent due the exclusive generation of water as a reaction byproduct and its inherent safety and simplicity, as compared to widespread peroxyacids.^{31,32}

MATERIALS AND METHODS

Sample Sourcing. Sewage sludge from the city of Palmas (Tocantins, Brazil) was employed to obtain the biochar catalyst. Sewage sludge was dried in an oven at 70 °C for 24 h and subsequently subjected to a thermal treatment at 500 °C (nitrogen flow rate of 50 mL/min). The experimental procedure was performed at a laboratory-scale pyrolytic plant installed at the Laboratory of Biomass and Biofuels of the Chemical Engineering Department of the Federal University of Rio Grande do Norte (UFRN). A rotary cylinder reactor with a length of 100 cm and a capacity to process up 1 kg of biomass/h was used to obtain biomaterials from different feedstocks.

Biochar Treatment. Sewage sludge biomaterial was washed with dichloromethane (purity 99.5%), hydrated ethanol, and distilled water to eliminate drifts of bio-oil aerosol from the pyrolysis process. Dichloromethane (50 mL) was added to 10 g of biochar under magnetic stirring from 30 min at room temperature, and then the mixture was vacuum filtered. This procedure was repeated three times. The material obtained was washed with 100 mL of hydrated ethanol for 30 min under magnetic stirring at 60 °C and filtered under vacuum. This step was performed in order to remove dichloromethane from charcoal. During filtration, distilled water was added to biochar until the pH of the filtrate approached 6.5. To finish the process, the biochar was dried in an oven at 100 °C for 24 h. The final synthesized material was denoted as SSB, standing for sewage sludge-derived biomaterial.

Material Characterization. Materials were characterized by using N_2 physisorption, thermogravimetric analysis (TG-DTG), X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), scanning electron

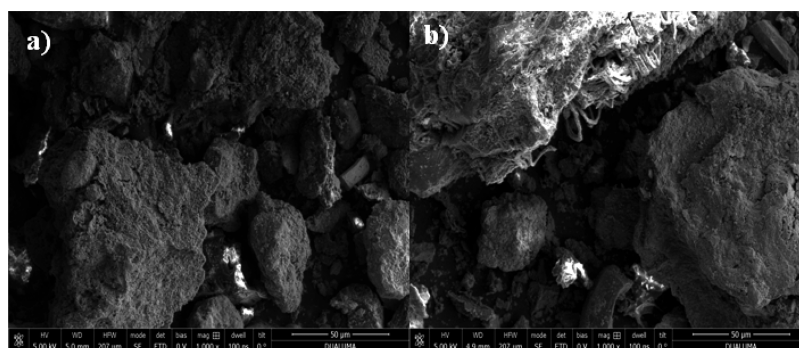


Figure 5. SEM images for SSB.

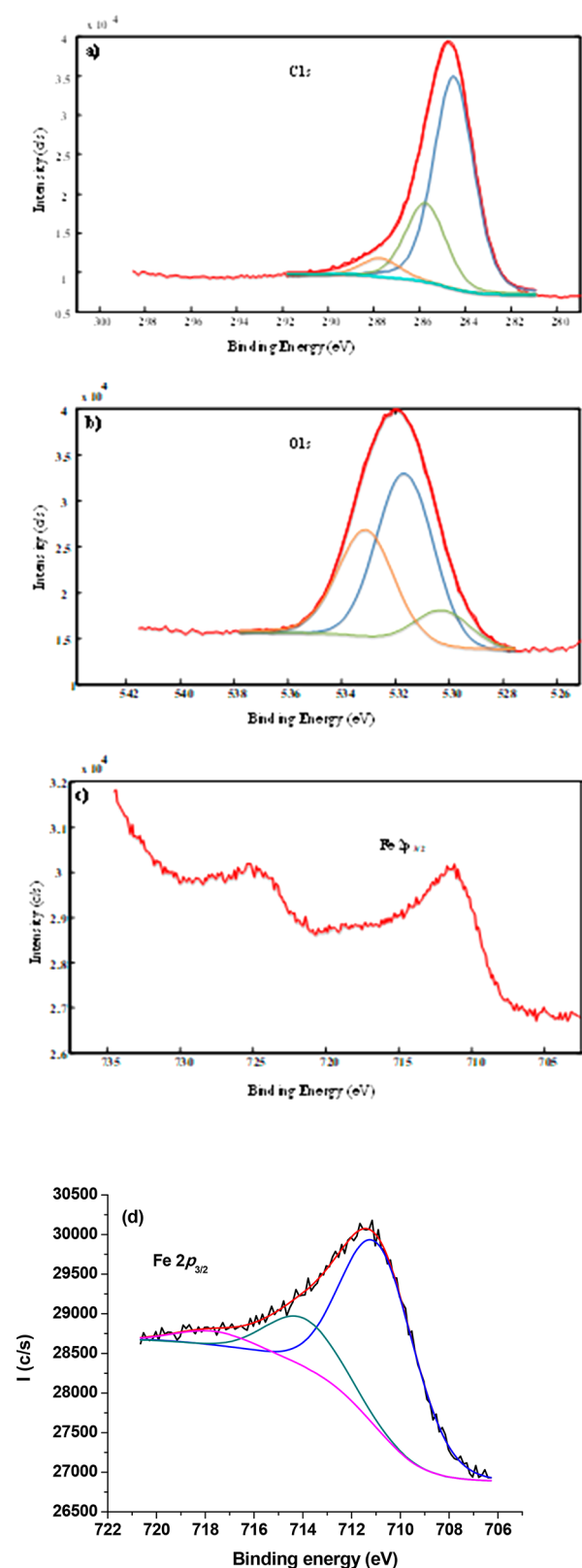
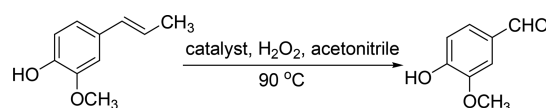


Figure 6. XPS spectra for C 1s (a), O 1s (b), Fe 2p (c), and deconvoluted Fe 2p_{3/2} of SSB.

microscopy with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDX), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and elemental analysis.

Thermogravimetric analyses were performed on a METTLER TOLEDO model TG-DTG provided with a Pfeiffer vacuum model Thermstar GSD 320. N₂ adsorption measurements were performed

Table 4. Catalytic Results in the Oxidation of Isoeugenol to Vanillin at Different Times Using SSB as a Catalyst^a



entry	catalysts	time (h)	conversion (% mol)	selectivity (% mol)		
				vanillin	diphenyl product	others
1	blank	1	<15	13	64	23
2	SSB	1	80	65	6	29
3	SSB-R1	1	70	60	9	31
4	SSB-R2	1	70	64	10	26
5	SSB-R3	1	64	63	9	28
6	blank	2	<20	7	84	9
7	SSB	2	79	65	4	32
8	SSB-R1	2	73	63	9	28
9	SSB-R2	2	68	67	6	27
10	SSB-R3	2	63	59	10	31
11	blank	8	22	15	65	20
12	SSB	8	75	63	5	32
13	SSB-R1	8	69	62	10	28
14	SSB-R2	8	69	62	7	31
15	SSB-R3	8	63	59	10	31

^aReaction conditions: Acetonitrile 8 mL, isoeugenol 5 mmol, 1.2 mL of H₂O₂, and 90 °C. Others include compounds such as lignin-like oligomers.

using a Micromeritics ASAP 2420. Surface area was calculated according to the BET (Brunauer–Emmet–Teller) equation. Mean pore size diameter and pore volumes were measured from porosimetry data by using the BJH (Barret–Joyner–Halenda) method. Chemical elemental analysis (C, N, H, and S) was carried out using a LECO CHNS 932 analyzer through the combustion of the samples at 1100 °C in pure oxygen. X-ray diffraction experiments were performed in an XRD 700 model with Cu K_α (λ = 1.542 Å) radiation. Scans were performed over a 2θ range between 5 and 120°, with a scan speed corresponding to 1.20°/min. X-ray fluorescence analysis was performed in an EDX-7 model using a rhodium tube radiation. XRF was performed on a Shimadzu instrument, model EDX-720, where the samples were placed in a polypropylene sampler under a synthetic air atmosphere. Radiation was produced from a rhodium tube, reading through the sodium to uranium channel. SEM-EDX analyses were conducted using a dual beam microscope, Helios Nanolab 650 from FEI with a Schottky field emission source (FESEM) and equipped with an X-Max (50 mm²) silicon drift detector (SSD) from Oxford Instruments. The typical setting was an accelerating voltage of 10 kV for secondary electron images. XPS were recorded in a Physical Electronics PHI 5700 spectrometer with nonmonochromatic Mg K_α radiation (300 W, 15 kV, and 1256.5 eV). Spectra of pelletized samples were recorded under the constant pass energy mode at 29.35 eV using a 720 μm diameter area. Charge referencing was measured against adventitious carbon (C 1s at 284.8 eV). A PHI ACCESS ESCA-V6.0 F software package was used for acquisition and data analysis. A Shirley-type background was subtracted from the signals. Recorded spectra were always fitted using Gaussian–Lorentzian curves in order to determinate more accurately the binding energy of the different element core levels.

Catalytic Activity Experiments. In a typical experiment, acetonitrile (8 mL), H₂O₂ (50% v/v, 1.2 mL), isoeugenol (5 mmol), and 0.1 g of SSB were heated at 90 °C under continuous stirring in a carrousel station (Radleys TechTM). Samples were filtrated and analyzed by GC using an Agilent 7890 instrument fitted with a capillary column Petrocol 100 m × 0.25 mm × 0.5 μm and a flame ionization detector (FID). The final results were confirmed by GC–MS in an Agilent GC–MS 5977B/7820A fitted with the same column.

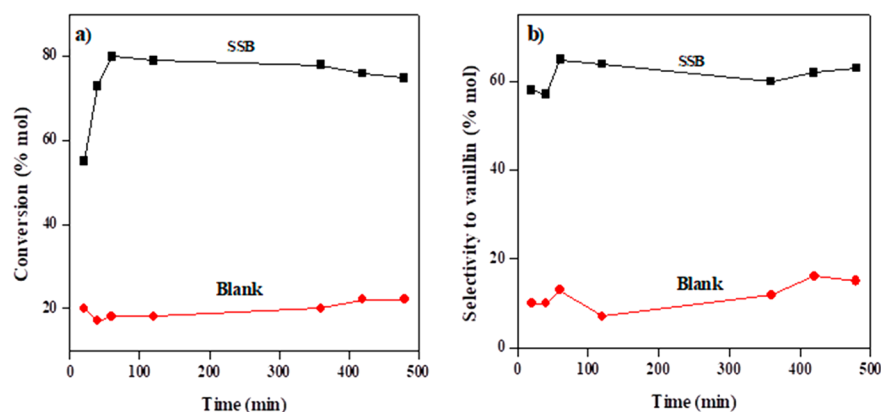


Figure 7. SSB kinetic profiles in terms of conversion (a) and selectivity to vanillin (b) in the selective oxidation of isoeugenol.

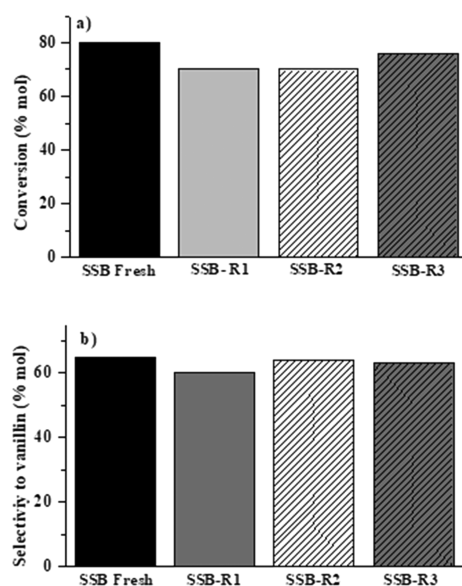


Figure 8. Catalytic activity comparison in terms of conversion (a) and selectivity (b) after catalyst reuse at 1 h of reaction.

RESULTS AND DISCUSSION

Different characterization techniques were employed to study SSB properties and its subsequent potential use as a green catalyst in the selective oxidation of isoeugenol to vanillin. The elemental composition of materials derived from sewage sludge strongly depends on wastewater treatment.³⁵ The pyrolysis step changes its elemental composition due to the elimination of volatile compounds and biodegradable matter at the expense of an increase in the content of inorganic elements.³⁶ SSB elemental composition (Table 1) confirmed this fact by the low carbon percentage present due to the loss of most organics during pyrolysis. Nitrogen, sulfur, and phosphorus content depend on wastewater treatment, and its concentration normally decreases with an increase of pyrolysis temperature. However, SSB exhibited a relevant percentage of such elements (Table 1).

TG-DTG curves (Figure 1) of uncalcined dried sewage sludge showed a number of mass losses in the decomposition pattern. The biodegradable material fraction decomposed at 200–300 °C, while organic polymers and nondegradable materials decomposed at higher temperatures (300–450 °C). Importantly, no obvious mass loss (<5%) takes place at temperatures higher than 500 °C, which is the rationale behind

the selected thermal decomposition temperature of the dry sewage sludge waste feedstock from this work.

X-ray diffraction patterns in Figure 2 show the characteristic peaks corresponding to a high crystalline silica quartz-type of material (silica).³⁷ The inorganic composition was investigated by X-ray fluorescence (Table 2), where the concentration values were normalized to 100%, but the sum weight % was 65.2 wt % (before normalization to 100%). Multiple metal species were detected, showing a relevant inorganic composition in SSB. Alumina and silica were found to be present in a high content (ca. 40.6% altogether), although iron was found to be the most abundant element detected in the analysis (ca. 40%). Other metals contained in the material included Ca, Ti, Zn, K, and Ni. Energy dispersive X-ray spectroscopy showed an excellent dispersion for all elements, with no observed agglomerates (Figure 3).

SSB textural properties are summarized in Table 3. As expected, a BET surface area of 3 m²g⁻¹ was obtained, typical of a non-porous material. Nitrogen adsorption and desorption isotherms also support these results, with materials containing exclusively some interparticular macroporosity (no real porosity, Figure 4).^{31,38} The morphology of SSB was also investigated by scanning electron microscopy (SEM) (Figure 5), which showed an irregular morphology, and different particle sizes in the range of 20–200 μm were clearly observed.

XPS analysis is shown in Figure 6. The C 1s core level spectrum can be deconvoluted into three contributions related to different carbon species, including adventitious and graphitic carbon (284.8 eV), C–O–C and C–OH (285.9 eV), and C=O (287.7 eV). Metal oxides found in SSB were confirmed by a characteristic peak (530.3 eV) in the O 1s spectra. Other contributions corresponding to silica and alumina are also present (533.5 eV). Different metal species were studied as alumina, silica, and iron due their high concentration in SSB. The Fe 2p_{3/2} signal could be deconvoluted into an intense peak at 710.9 eV due to Fe³⁺ and a characteristic shakeup satellite contribution at 717.7 eV, corresponding to a typical hematite phase (Fe₂O₃).³⁹

Transition metal nanoparticles have been widely employed in several catalytic reactions.⁴⁰ Iron oxides (hematite phase) have been successfully employed in multiple catalytic processes, including oxidations,⁴¹ couplings,⁴² and alkylation reactions.⁴³ On the basis of the previous experience, SSB was subsequently tested as a catalyst in the selective oxidation of isoeugenol to vanillin using hydrogen peroxide as an oxidizing agent. Vanillin synthesis from isoeugenol is produced via an

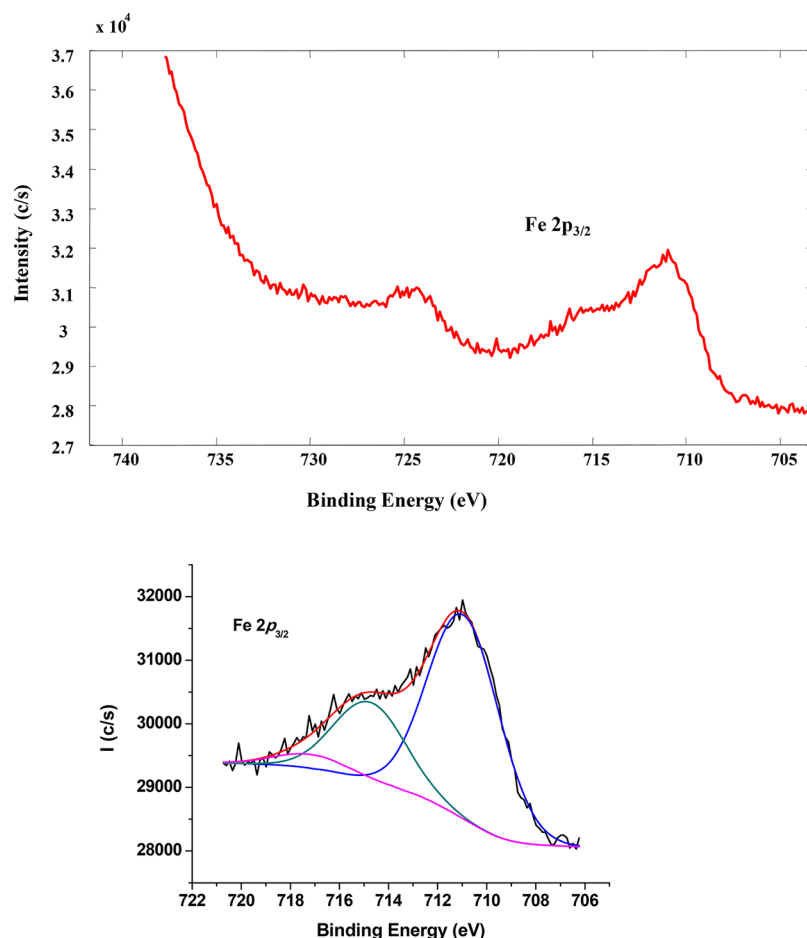


Figure 9. Fe 2p core level spectrum (top) and deconvoluted Fe 2p_{3/2} peak (bottom) of sewage sludge-derived biochar after catalytic reuse.

oxidation cleavage from the C=C bond into C–C, followed by cleavage into the aldehyde.⁴⁴

Blank runs (no catalyst) provided low conversion and an even lower vanillin selectivity after several hours of reaction (Table 4, entries 1, 6, and 11). The use of SSB as a catalyst in the reaction provided a remarkable increase in conversion (up to 80%), with a significant selectivity to vanillin (65%, Table 4, entries 2, 7, and 12). A diphenyl structure, obtained via oxidative radical coupling of quinone methide tautomers of isoeugenol or derivatives (i.e., two isoeugenols coupled via their phenolic OH group) was detected among others as a major reaction byproduct.⁴⁵

Conversion/selectivity vs time studies were subsequently performed to investigate the catalytic activity during time (Figure 7). A rapid conversion increase was clearly observed at early reaction times (typically minutes) with a high selectivity to vanillin, which remained almost unchanged with time.

Importantly, SSB stability was also investigated. Results present in Table 4 and Figure 8 clearly demonstrate that its catalytic activity remains almost unchanged after several reuses. Conversion of isoeugenol and selectivity to vanillin in the reused catalyst was almost identical to that of the fresh catalyst, proving the stability of SSB in the reaction media under the investigated optimum reaction conditions. ICP-MS of the reaction mixture and XRF as well as XPS of the reused SSB was also conducted in order to rule out the presence of leached iron species into solution from the catalyst. To our delight, both analyses supported the truly heterogeneous nature of the protocol

for which no iron was observed in the final reaction mixture (<0.5 ppm), and a similar iron content (41.2%) was present in the reused SSB. Additionally, XPS analysis of reused SSB (see Figure 9) confirmed the stability of iron on the surface of SSB, with no leaching or deactivation (phase changing) taking place after reaction. The deconvoluted Fe 2p_{3/2} spectra of the reused catalyst are rather similar to those of the fresh catalyst (Figure 6d), with the main peak at 711.0 eV and the characteristic shake-satellite of hematite at 717.2 eV. These results confirmed the potential of SSB as an active and stable iron-containing material with excellent catalytic activity in mild oxidation reactions.

CONCLUSIONS

A sewage sludge-derived material was synthesized via simple pyrolysis of dried sewage sludge and employed as a green catalyst in the selective oxidation of isoeugenol to vanillin-possessed catalytic activity to perform oxidation reactions. The high iron content of Fe₂O₃ in its composition (ca. 40%, hematite phase) probably confers its excellent catalytic performance. Isoeugenol, a biomass-derived product, was used as a precursor to selectively obtain vanillin as a major target product. High conversion and excellent selectivity were obtained using H₂O₂ as an oxidizing agent. The synthesized material could be used in multiple catalytic cycles, preserving its initial activity with no indication of leaching or deactivation due to loss of iron into solution. This work is a clear example of the use of a biomass-derived material, sewage sludge, as a green catalyst in the production of a high value product, vanillin.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: rafael.luque@uco.es.

ORCID

Luciene Santos de Carvalho: 0000-0002-8047-8471

Enrique Rodriguez-Castellón: 0000-0003-4751-1767

Rafael Luque: 0000-0003-4190-1916

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

Funding from MINECO is gratefully acknowledged from R.L. under project CTQ2016-78289-P, cofinanced with FEDER funds. A.F. gratefully acknowledges MINECO for the provision of a FPI contract (BES-2017-081560) associated with CTQ2016-78289-P. E.R.-C. also acknowledges MINECO for funding under CTQ2015-68951-C3-3-R and FEDER funds. Support from the Universidad de Cordoba through Programa Propio Galileo is also gratefully acknowledged. The publication has been prepared with support of the RUDN University Program S-100.

REFERENCES

- (1) Alvarez, J.; Amutio, M.; Lopez, G.; Barbarias, I.; Bilbao, J.; Olazar, M. Sewage sludge valorization by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Chem. Eng. J.* **2015**, *273*, 173–183.
- (2) Tytla, M.; Widziewicz, K.; Zielewicz, E. Heavy metals and its chemical speciation in sewage sludge at different stages of processing. *Environ. Technol.* **2016**, *37* (7), 899–908.
- (3) Lewis, D. L.; Gattie, D. K. Peer reviewed: pathogen risks from applying sewage sludge to land. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36* (13), 286A–293A.
- (4) Dumontet, S.; Scopa, A.; Kerje, S.; Krovacek, K. The importance of pathogenic organisms in sewage and sewage sludge. *J. Air Waste Manage. Assoc.* **2001**, *51* (6), 848–860.
- (5) Kouloumbis, P.; Rigas, F.; Mavridou, A. Environmental problems from the disposal of sewage sludge in Greece. *Int. J. Environ. Health Res.* **2000**, *10* (1), 77–83.
- (6) Moore, P. Sewage sludge: all at sea no more, just up the proverbial without a comparative risk assessment. *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems* **2003**, *13* (1), 1–4.
- (7) Bondarczuk, K.; Markowicz, A.; Piotrowska-Seget, Z. The urgent need for risk assessment on the antibiotic resistance spread via sewage sludge land application. *Environ. Int.* **2016**, *87*, 49–55.
- (8) Włodarczyk-Makula, M. Persistence of two-, three- and four-ring of PAHs in sewage sludge deposited in different light conditions. *Desalin. Water Treat.* **2016**, *57* (3), 1184–1199.
- (9) Racz, L.; Goel, R. K. Fate and removal of estrogens in municipal wastewater. *J. Environ. Monit.* **2010**, *12* (1), 58–70.
- (10) Verlicchi, P.; Zambello, E. Pharmaceuticals and personal care products in untreated and treated sewage sludge: occurrence and environmental risk in the case of application on soil—a critical review. *Sci. Total Environ.* **2015**, *538*, 750–767.
- (11) Chen, P.; Xie, Q.; Addy, M.; Zhou, W.; Liu, Y.; Wang, Y.; Cheng, Y.; Li, K.; Ruan, R. Utilization of municipal solid and liquid wastes for bioenergy and bioproducts production. *Bioresour. Technol.* **2016**, *215*, 163–172.
- (12) Aksu, Z.; Yener, J. A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents. *Waste Manage.* **2001**, *21* (8), 695–702.
- (13) Kacan, E. Optimum BET surface areas for activated carbon produced from textile sewage sludges and its application as dye removal. *J. Environ. Manage.* **2016**, *166*, 116–123.
- (14) Gupta, A.; Garg, A. Primary sewage sludge-derived activated carbon: characterisation and application in wastewater treatment. *Clean Technol. Environ. Policy* **2015**, *17* (6), 1619–1631.
- (15) Mondala, A. H.; Hernandez, R.; French, T.; McFarland, L.; Santo Domingo, J. W.; Meckes, M.; Ryu, H.; Iker, B. Enhanced lipid and biodiesel production from glucose-fed activated sludge: Kinetics and microbial community analysis. *AIChE J.* **2012**, *58* (4), 1279–1290.
- (16) Kargbo, D. M. Biodiesel production from municipal sewage sludges. *Energy Fuels* **2010**, *24* (5), 2791–2794.
- (17) Serra, S.; Fuganti, C.; Brenna, E. Biocatalytic preparation of natural flavours and fragrances. *Trends Biotechnol.* **2005**, *23* (4), 193–198.
- (18) Hua, D.; Ma, C.; Lin, S.; Song, L.; Deng, Z.; Maomy, Z.; Zhang, Z.; Yu, B.; Xu, P. Biotransformation of isoeugenol to vanillin by a newly isolated *Bacillus pumilus* strain: identification of major metabolites. *J. Biotechnol.* **2007**, *130* (4), 463–470.
- (19) Gallage, N. J.; Hansen, E. H.; Kannangara, R.; Olsen, C. E.; Motawia, M. S.; Jørgensen, K.; Holme, I.; Hebelstrup, K.; Grisoni, M.; Møller, B. L. Vanillin formation from ferulic acid in *Vanilla planifolia* is catalysed by a single enzyme. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4037.
- (20) Hocking, M. B. Vanillin: Synthetic Flavoring from Spent Sulfite Liquor. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74* (9), 1055–1059.
- (21) Dignum, M. J.; Kerler, J.; Verpoorte, R. Vanilla production: technological, chemical, and biosynthetic aspects. *Food Rev. Int.* **2001**, *17* (2), 119–120.
- (22) Pinto, P. C. R.; da Silva, E. A. B.; Rodrigues, A. E. Lignin as source of fine chemicals: vanillin and syringaldehyde. In *Biomass Conversion*; Springer, 2012; pp 381–420.
- (23) Huang, W.-B.; Du, C.-Y.; Jiang, J.-A.; Ji, Y.-F. Concurrent synthesis of vanillin and isovanillin. *Res. Chem. Intermed.* **2013**, *39* (6), 2849–2856.
- (24) Ponnusamy, V. K.; Nguyen, D. D.; Dharmaraja, J.; Shobana, S.; Rajesh Banu, J. R.; Saratale, R. G.; Chang, S. W.; Kumar, G. A review on lignin structure, pretreatments, fermentation reactions and biorefinery potential. *Bioresour. Technol.* **2019**, *271*, 462–472.
- (25) Patwardhan, P. R.; Brown, R. C.; Shanks, B. H. Understanding the fast pyrolysis of lignin. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1629–1636.
- (26) Ye, Y.; Fan, J.; Chang, J. Effect of reaction conditions on hydrothermal degradation of cornstarch lignin. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2012**, *94*, 190–195.
- (27) Koeduka, T.; Fridman, E.; Gang, D. R.; Vassão, D. G.; Jackson, B. L.; Kish, C. M.; Orlova, I.; Spassova, S. M.; Lewis, N. G.; Noel, J. P.; et al. Eugenol and isoeugenol, characteristic aromatic constituents of spices, are biosynthesized via reduction of a coniferyl alcohol ester. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103* (26), 10128–10133.
- (28) Shimoni, E.; Ravid, U.; Shoham, Y. Isolation of a *Bacillus* sp. capable of transforming isoeugenol to vanillin. *J. Biotechnol.* **2000**, *78* (1), 1–9.
- (29) Augugliaro, V.; Camera-Roda, G.; Loddo, V.; Palmisano, G.; Palmisano, L.; Parrino, F.; Puma, M. A. Synthesis of vanillin in water by TiO₂ photocatalysis. *Appl. Catal., B* **2012**, *111*, 555–561.
- (30) Parrino, F.; Augugliaro, V.; Camera-Roda, G.; Loddo, V.; López-Muñoz, M.; Márquez-Álvarez, C.; Palmisano, G.; Palmisano, L.; Puma, M. Visible-light-induced oxidation of trans-ferulic acid by TiO₂ photocatalysis. *J. Catal.* **2012**, *295*, 254–260.
- (31) Franco, A.; De, S.; Balu, A. M.; Garcia, A.; Luque, R. Mechanochemical synthesis of graphene oxide-supported transition metal catalysts for the oxidation of isoeugenol to vanillin. *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, *13*, 1439–1447.
- (32) Ostovar, S.; Franco, A.; Puente-Santiago, A. R.; Pinilla-de Dios, M.; Rodríguez-Pradón, D.; Shaterian, H. R.; Luque, R. Efficient mechanochemical bifunctional nanocatalysts for the conversion of isoeugenol to vanillin. *Front. Chem.* **2018**, *6*, 77–86.
- (33) Mishra, S.; Sachan, A.; Sachan, S. G. Production of natural value-added compounds: an insight into the eugenol biotransformation pathway. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2013**, *40* (6), 545–550.

- (34) Mao, H.; Wang, L.; Zhao, F.; Wu, J.; Huo, H.; Yu, J. Cobalt-catalyzed Aerobic Oxidation of Eugenol to Vanillin and Vanillic Acid. *J. Chin. Chem. Soc.* **2016**, *63*, 261–266.
- (35) Chan, K. Y.; Xu, Z. Biochar: nutrient properties and their enhancement. *Biochar for environmental management: science and technology* **2009**, *1*, 67–84.
- (36) Hossain, M. K.; Strezov, V.; Chan, K. Y.; Ziolkowski, A.; Nelson, P. F. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *J. Environ. Manage.* **2011**, *92* (1), 223–228.
- (37) Shen, J.; Liu, X.; Zhu, S.; Zhang, H.; Tan, J. Effects of calcination parameters on the silica phase of original and leached rice husk ash. *Mater. Lett.* **2011**, *65* (8), 1179–1183.
- (38) Karakoulia, S.; Triantafyllidis, K.; Lemonidou, A. Preparation and characterization of vanadia catalysts supported on non-porous, microporous and mesoporous silicates for oxidative dehydrogenation of propane (ODP). *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *110* (1), 157–166.
- (39) Fondell, M.; Gorgoi, M.; Boman, M.; Lindblad, A. Surface modification of iron oxides by ion bombardment—Comparing depth profiling by HAXPES and Ar ion sputtering. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2018**, *224*, 23–26.
- (40) Astruc, D. *Nanoparticles and catalysis*; John Wiley & Sons, 2008.
- (41) González-Arellano, C.; Campelo, J. M.; Macquarrie, D. J.; Marinas, J. M.; Romero, A. A.; Luque, R. Efficient Microwave Oxidation of Alcohols Using Low-Loaded Supported Metallic Iron Nanoparticles. *ChemSusChem* **2008**, *1* (8–9), 746–750.
- (42) Liu, P.; Li, Y.; Wang, H.; Wang, Z.; Hu, X. Synthesis of substituted quinolines by iron-catalyzed oxidative coupling reactions. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53* (49), 6654–6656.
- (43) Balu, A. M.; Pineda, A.; Obermayer, D.; Romero, A. A.; Kappe, C. O.; Luque, R. Versatile low-loaded mechanochemically synthesized supported iron oxide nanoparticles for continuous flow alkylations. *RSC Adv.* **2013**, *3* (37), 16292–16295.
- (44) Mubarok, H.; Saepudin, E.; Ivandini, T. In *Electrosynthesis of vanillin from isoeugenol using platinum electrode*, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering; IOP Publishing, 2017; p 012050.
- (45) Marquez-Medina, M. D.; Prinsen, P.; Li, H.; Shih, K.; Romero, A. A.; Luque, R. Continuous-Flow Synthesis of Supported Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Efficient Isoeugenol Conversion into Vanillin. *ChemSusChem* **2018**, *11* (2), 389–396.



RightsLink®

[Home](#)[Create Account](#)[Help](#)

Title: Sewage Sludge-Derived Materials as Efficient Catalysts for the Selective Production of Vanillin from Isoeugenol

Author: Ana Franco, João Fernandes de Souza, Paula Fabiane Pinheiro do Nascimento, et al

Publication: ACS Sustainable Chemistry & Engineering

Publisher: American Chemical Society

Date: Apr 1, 2019

Copyright © 2019, American Chemical Society

LOGIN

If you're a [copyright.com](#) user, you can login to RightsLink using your [copyright.com](#) credentials. Already a RightsLink user or want to [learn more?](#)

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

[BACK](#)[CLOSE WINDOW](#)

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
04 de octubre de 2018 (04.10.2018)

WIPO | PCT

(10) Número de publicación internacional
WO 2018/178459 A1

(51) Clasificación internacional de patentes:

C01B 33/187 (2006.01) B09B 3/00 (2006.01)
C01B 33/12 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2018/070238

(22) Fecha de presentación internacional:

26 de marzo de 2018 (26.03.2018)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P201730465 29 de marzo de 2017 (29.03.2017) ES

(71) Solicitante: UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA [ES/ES];
Avda. Medina Azahara, 5, 14005 Córdoba (ES).

(72) Inventores: LUQUE ÁLVAREZ DE SOTOMAYOR,

Rafael; Dpto. de Química Orgánica, Ed. Marie Curie. Campus de Rabanales, Ctra. de Madrid s/n, 14014 Córdoba (ES).

BALU, Alina Mariana; Dpto. de Química Orgánica, Ed. Marie Curie. Campus de Rabanales, Ctra. de Madrid s/n, 14014 Córdoba (ES).

FRANCO LOSILLA, Ana; Dpto. de Química Orgánica, Ed. Marie Curie. Campus de Rabanales, Ctra. Madrid s/n, 14014 Córdoba (ES).

ROMERO REYES, Antonio Angel; Dpto. de Química Orgánica, Ed. Marie Curie. Campus de Rabanales s/n, Ctra. de Madrid s/n, 14014 Córdoba (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,

para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,

para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: METHOD FOR OBTAINING BIOSILICA FROM RICE HUSKS

(54) Título: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE BIOSÍLICE A PARTIR DE CÁSCARA DE ARROZ

(57) Abstract: The present invention relates to a method for obtaining mesoporous biosilica from rice husks, which comprises the following steps: (a) obtaining rice husk particles by grinding and sieving the rice husks; (b) adding an acid solution to the particles obtained in step (a); and (c) extracting biosilica by irradiating the solution obtained in step (b) in microwaves. The present invention also relates to the use of the mesoporous biosilica obtained using said method, and in particular to the use of said biosilica to obtain metallic nanomaterials.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de biosílice mesoporosa a partir de cáscara de arroz que comprende las siguientes etapas: a) obtención de partículas de cáscara de arroz mediante molienda y tamizado de la cáscara de arroz, b) adición de una solución ácida a las partículas obtenidas en la etapa a), c) extracción de biosílice mediante irradiación de la solución obtenida en la etapa b) en microondas. La presente invención se refiere además, al uso de biosílice mesoporosa obtenida mediante dicho procedimiento, y en particular al uso de dicha biosílice para la obtención de nanomateriales metálicos.



WO 2018/178459 A1