



**Universidad**  
Zaragoza



**TRABAJO FIN DE MÁSTER**  
**MÁSTER EN QUÍMICA INDUSTRIAL 2021-2022**

---

**DISEÑO DE CARBONES FUNCIONALIZADOS COMO  
CATALIZADORES HETEROGÉNEOS PARA REACCIONES ORGÁNICAS**

---

**DESIGN OF FUNCTIONALIZED CARBONS AS HETEROGENEOUS CATALYSTS  
FOR ORGANIC REACTIONS**



**PAOLA SÁNCHEZ TOLOSA**

Directores

ELISABET PIRES EZQUERRA

ENRIQUE GARCÍA BORDEJÉ



Departamento de  
Química Orgánica  
**Universidad Zaragoza**



## Resumen

Actualmente, hay una especial tendencia en la búsqueda de una química más sostenible. Por ello, el presente trabajo fin de máster se centra en el marco de la catálisis, una pieza clave en la química más respetuosa con el medioambiente.

En primer lugar, se han preparado catalizadores de carbón a partir de materias primas renovables, como la glucosa. Posteriormente, se han sulfonado e intercambiado con distintos cationes metálicos. Así, los catalizadores preparados han sido caracterizados y ensayados.

El ensayo de estos catalizadores se efectúa en la reacción Diels – Alder, de gran interés en química orgánica y ampliamente estudiada con catalizadores ácidos heterogéneos. La reacción test escogida para el ensayo de los catalizadores ha sido la adición de acrilato de metilo y ciclopentadieno.

Pese a obtener unos buenos resultados en los intercambios con  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , los resultados de la catálisis no han sido satisfactorios. Se han diseñado unos catalizadores que no son aptos para la catálisis, el catión intercambiado se encuentra quelado y no permite el acceso de los reactivos para llevar a cabo la catálisis.

Por ello, se proponen alternativas para el uso de los carbones hidrotermales intercambiados como agentes quelantes.

## Abstract

Nowadays, there is a special interest in the search for a more sustainable chemistry. For this reason, this dissertation focuses on the framework of catalysis, a key element in a more environmentally friendly chemistry.

First, it is proposed the preparation of carbon catalysts from renewable raw materials, such as glucose. Later, they have been sulfonated and exchanged with different metal cations. Thus, the prepared catalysts have been characterized and tested.

The testing of these catalysts is carried out in the Diels - Alder reaction, an interesting reaction in organic chemistry, widely studied with heterogeneous acid catalysts. The test reaction is performed using methyl acrylate and cyclopentadiene as reagents.

In spite of obtaining good results of the exchanges with  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ , the results of the catalysis have not been satisfactory. The catalysts designed which are not suitable for catalysis, the exchanged cation is chelated and does not allow the access of the reagents to carry out the catalysis.

Therefore, alternatives for the use of hydrothermal carbons exchanged as chelating agents are proposed.

## ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	5
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	5
<b>3.1. Preparación y caracterización de los sistemas catalíticos</b> .....	5
3.1.1 Preparación de los carbones .....	5
3.2.2 Sulfonación de los carbones.....	6
3.3.3 Intercambio de cationes metálicos .....	7
<b>3.2 Estudio de la actividad de los carbones en la reacción Diels – Alder</b> .....	10
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	14
<b>4.1 Preparación de los carbones</b> .....	14
4.1.1 Síntesis de los carbones hidrotermales.....	14
4.1.2 Sulfonación de los carbones hidrotermales .....	15
4.1.3 Intercambio de cationes metálicos .....	15
<b>4.2 Caracterización de los carbones</b> .....	15
<b>4.3 Reacción de Diels – Alder</b> .....	16
<b>4.4 Determinación de resultados</b> .....	16
4.4.1 Preparación de los aductos .....	16
4.4.2 Caracterización de los aductos.....	17
4.4.3 Determinación de resultados mediante cromatografía de gases .....	17
4.4.4 Calibrado .....	18
<b>5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS</b> .....	19
<b>6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	20

## 1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

En la actualidad, ha surgido un especial interés por la búsqueda de procesos químicos más sostenibles, debido a los problemas medioambientales y a la posible carencia de materias primas no renovables.

En 1991, el término de “Química Sostenible” fue propuesto por Paul T. Anastas y John C. Warner. Estos mismos investigadores, en 1998, desarrollaron los doce principios de la Química Verde,<sup>1</sup> basados en la minimización del consumo de energía y de materiales, el uso de materias primas renovables y la utilización de catalizadores, entre otros aspectos.

En la búsqueda de una química más respetuosa con el medioambiente, la catálisis supone una pieza clave siendo una herramienta muy consolidada a nivel industrial, especialmente en la industria petroquímica y farmacéutica, al igual que en procesos de síntesis orgánica.<sup>2</sup> Algunas de las principales ventajas del uso de catalizadores en procesos químicos son: la influencia sobre la selectividad, la mejora de la velocidad de reacción y el empleo de unas condiciones más suaves de reacción, lo que conlleva una mayor eficiencia energética.

Existen diversos tipos de catalizadores según su naturaleza, así se conocen catalizadores ácidos, básicos, metálicos o enzimáticos. Además, dependiendo de su estado físico, los catalizadores pueden ser clasificados como homogéneos o heterogéneos.

La catálisis homogénea, se caracteriza por tener el catalizador y los reactivos en el mismo estado físico, normalmente líquidos, y la catálisis heterogénea, en que el catalizador, se encuentra en un estado físico distinto al medio de reacción. Se suele tratar de un catalizador sólido en un medio de reacción líquido o gaseoso.

Los catalizadores homogéneos destacan por proporcionar una alta actividad y selectividad, reduciendo la cantidad de subproductos, pero también por la posibilidad de mejorar su diseño, debido al conocimiento de su estructura, así como, del mecanismo de la reacción en muchas ocasiones. Sin embargo, presentan algunas desventajas como el aumento del coste causado por su no recuperabilidad y la generación de residuos.

Por otro lado, los catalizadores heterogéneos se muestran como una forma más sostenible de hacer catálisis. Estos presentan una mayor estabilidad, reducción de problemas de corrosión y medioambientales, y tienen la ventaja de poder separarse fácilmente del resto de componentes de la reacción, dando lugar en ocasiones a su recuperación para su uso en ciclos posteriores de reacción manteniendo su actividad. Algunos de los principales parámetros a tener en cuenta en su diseño son el tamaño de partícula, el área superficial y la distribución de sitios catalíticos.

Entre los distintos tipos de catalizadores destacan los de naturaleza ácida, dado el gran número de reacciones orgánicas catalizadas por ácidos. Los catalizadores ácidos a su vez pueden clasificarse como ácidos de Brønsted y de Lewis.

Para la preparación de catalizadores heterogéneos ácidos se han utilizado distintos materiales. Destaca el uso de aluminosilicatos como las arcillas. Los minerales arcillosos presentan acidez de Brønsted y Lewis, por lo que en su forma natural funcionan como catalizadores eficientes para ciertas reacciones orgánicas. Además, estos materiales presentan una estructura de distintas capas e intercapas a escala nanométrica, de manera que los cationes en el espacio entre capas pueden ser intercambiados por otros iones mediante una reacción de intercambio iónico y así, preparar un catalizador a base de arcilla con los iones deseados como especies catalíticamente más activas.<sup>3</sup>

Las zeolitas constituyen otro tipo de catalizadores heterogéneos, muy interesantes en el área de síntesis de productos químicos. Son aluminosilicatos de estructura definida con sitios ácidos estructurales que, además, pueden ser intercambiados por cationes como los iones de metales de transición, pudiendo funcionar como sitios activos. Estas han sido ampliamente utilizadas en la industria petroquímica, existe una amplia literatura sobre las mismas.<sup>4</sup>

Otro tipo de catalizadores heterogéneos muy versátiles son las resinas de intercambio iónico. Suelen ser matrices de poliestireno y divinilbenceno. Hoy en día existen resinas de intercambio iónico ácidas de muy diversa naturaleza que han sido utilizadas en catálisis, como la Amberlita 15 y la Amberlita 35, las resinas Dowex o las resinas perfluoradas como Nafion o Aquivion. Este tipo de resinas destaca por presentar una mayor capacidad de intercambio, así como, mayor estabilidad.<sup>5</sup>

En los últimos años, se han desarrollado catalizadores procedentes de materias primas renovables. El uso de derivados de carbono surge como una de las alternativas más interesante, así pues, existe una amplia bibliografía sobre diversos métodos para el diseño de este tipo de catalizadores. En ella, se ha querido resaltar el libro *“Emerging Carbon Materials for Catalysis”*<sup>6</sup> en el que se describen diferentes derivados de carbono con aplicaciones catalíticas. Algunos de ellos son: materiales de carbono dopados con heteroátomos derivados de líquidos iónicos, carbonos porosos derivados de una estructura metal-orgánica, materiales de carbono a partir de biomasa, nanofibras de carbono electrohiladas, aerogeles de carbono puros o dopados con heteroátomos o metales de transición, materiales de grafeno o materiales de carbono funcionalizados con grupos sulfónicos.

En el grupo de investigación Catálisis Heterogénea en Síntesis Orgánicas Selectivas (CHESO) en el que se ha desarrollado este trabajo, y en colaboración con el Instituto de Carboquímica, se han preparado carbones hidrotermales (HTC) y carbones hidrotermales sulfonados (SHTC). Estos carbones han sido utilizados como catalizadores

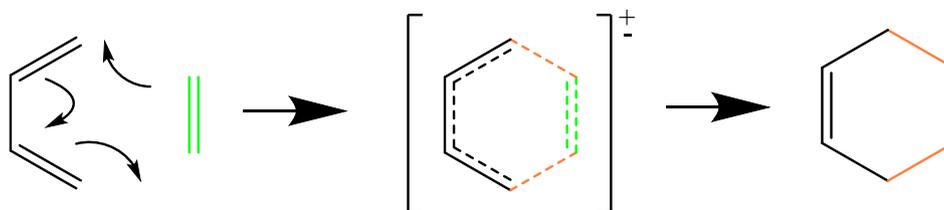
ácidos en reacciones de esterificación de ácidos grasos<sup>7</sup> o de síntesis de solketal<sup>8</sup>, entre otras.

Los carbones hidrotermales se preparan mediante el tratamiento a 195°C y presión de disoluciones acuosas de glucosa<sup>9</sup> o celulosa,<sup>10</sup> siendo esta última una buena alternativa para evitar competir con el uso alimentario. Tras la obtención del carbón hidrotermal se lleva a cabo un tratamiento con ácido sulfúrico concentrado para la obtención de carbones hidrotermales sulfonados.

Los carbones hidrotermales obtenidos a partir de glucosa fueron preparados utilizando diferentes concentraciones, temperaturas y tiempos. Como método estándar se establece la utilización de una concentración de partida 1M, una temperatura de 195°C y un tiempo de 19 horas. Cabe destacar el aumento del tamaño de partícula al aumentar el tiempo de síntesis, sin influir en la composición, área superficial o porosidad.<sup>9</sup>

En la preparación de carbones hidrotermales a partir de celulosa, se observa la necesidad del uso de un ácido para favorecer la hidrólisis inicial de la misma. Se describe la influencia de distintos parámetros como la temperatura, el tiempo o la concentración de ácido en las propiedades texturales del carbón obtenido. En concreto, la concentración del ácido afecta directamente en el tamaño de partícula y la morfología, el rendimiento del carbono y la distribución de los grupos funcionales. El área superficial de los carbones determinada por adsorción de CO<sub>2</sub>, fue aumentando a mayor tiempo, mayor temperatura y mayor concentración de ácido.<sup>10</sup>

Entre las reacciones orgánicas catalizadas por ácidos destaca la reacción Diels – Alder. Esta fue descubierta en 1928 por Otto Diels y Kurt Alder,<sup>11</sup> convirtiéndose en una reacción de gran utilidad en química orgánica. Dicha reacción se caracteriza por la formación simultánea de dos enlaces  $\sigma$  para obtener un ciclo de seis miembros con una regioquímica y una estereoquímica bien controladas. Estos investigadores, en 1950, recibieron el Premio Nobel por lo que se conoce como “reacción Diels – Alder” o “el proceso de síntesis del dieno”. Se basa en una cicloadición [4+2] de un dieno conjugado y un filodieno, ocurre mediante un proceso concertado pericíclico que pasa exclusivamente por un único estado de transición.



**Figura 1:** Cicloadición [4+2] de Diels – Alder.

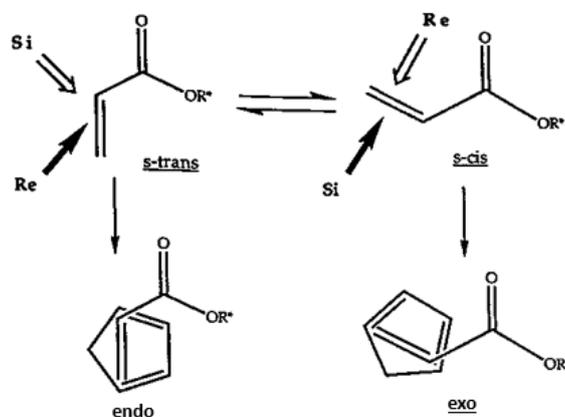
La reacción Diels – Alder como herramienta para la síntesis de compuestos orgánicos ha sido ampliamente estudiada en el grupo de investigación en el que se ha desarrollado el presente trabajo. Diversas investigaciones demostraron que dicha reacción catalizada

por ácidos de Lewis daba lugar a un aumento de la regioselectividad y de la estereoselectividad. Por ello, se realizaron diferentes ensayos utilizando distintos catalizadores heterogéneos ácidos como arcillas<sup>12</sup> o zeolitas<sup>13</sup> protonadas o intercambiadas con diversos cationes, así como, con distintos filodienos, algunos de ellos precursores de aminoácidos.<sup>14</sup>

Según estudios realizados, el catión intercambiado o el disolvente utilizado son parámetros que influyen en los resultados obtenidos en la reacción Diels – Alder entre ciclopentadieno y acrilato de metilo. Se observó que utilizando diclorometano como disolvente se obtenían mejores rendimientos. Además, se demostró que los mejores catalizadores fueron aquellos que contenían  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  intercambiados en el sólido. En el caso de la montmorillonita K10 intercambiada con  $\text{Zn}^{2+}$  presentaba mayor acidez de Lewis que la arcilla dopada con  $\text{Fe}^{3+}$ , siendo un catalizador más eficiente.<sup>12</sup>

Gracias a la presencia de un catalizador ácido de Lewis se acelera la velocidad de la reacción, manteniendo la estereoespecificidad y aumentando notablemente la regioselectividad y la formación de productos endo. Por lo que, este tipo de ácidos además de influenciar sobre la catálisis también lo hace sobre la selectividad endo/exo.

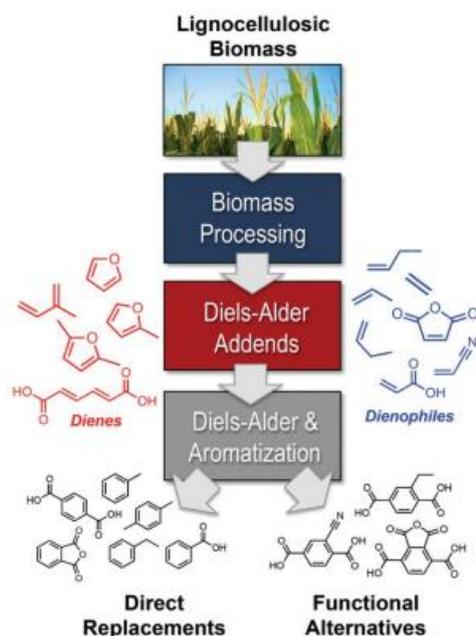
Los ácidos de Lewis son imprescindibles en el control del equilibrio conformacional cis/trans del filodieno. Cuando el filodieno se coordina al metal este adopta una disposición s-trans que favorece la formación de los productos endo frente a los exo.



**Figura 2:** Equilibrio conformacional cis/trans del filodieno.

La acidez de Brønsted es capaz de catalizar la reacción Diels – Alder deseada, pero también es capaz de catalizar efectivamente la dimerización del ciclopentadieno, tratándose igualmente de una reacción Diels - Alder. De ahí, el interés por trabajar con ácidos de Lewis y evitar esa competitividad.

Aunque hace casi un siglo de su descubrimiento, la reacción de Diels – Alder sigue demostrando su utilidad. Así, parece ser una reacción prometedora para la producción de compuestos aromáticos a partir de biomasa lignocelulósica utilizando catalizadores heterogéneos.<sup>15</sup>



**Figura 3:** Conversión de biomasa lignocelulósica a través de la cicloadición de Diels – Alder para producir monómeros aromáticos.

*Figura extraída del trabajo de Settle y col.<sup>15</sup>*

Dado el interés de esta reacción, en este trabajo fin de máster se plantea el desarrollo de carbones hidrotermales intercambiados como catalizadores heterogéneos de origen renovable para la reacción Diels – Alder.

## 2. OBJETIVOS

El presente trabajo se centra en la preparación de sistemas catalíticos ácidos de Lewis a partir de fuentes renovables para la reacción de Diels – Alder.

En lo que se refiere a objetivos particulares podemos destacar:

- La preparación de carbones hidrotermales e introducción de cationes metálicos.
- El uso de estos sólidos como catalizadores en reacciones de Diels – Alder.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Preparación y caracterización de los sistemas catalíticos

#### 3.1.1 Preparación de los carbones

La preparación de los carbones fue llevada a cabo en el Instituto de Carboquímica (ICB). Se prepararon carbones de glucosa hidrotermales a partir de disoluciones acuosas de glucosa en un autoclave durante 19 horas a 195°C, y posteriormente se trataron, tal y como se detalla en la parte experimental, obteniéndose unos rendimientos entorno al 35%. Los carbones se sometieron a dos tratamientos distintos de temperatura. A 120°C en una estufa, tratamiento que no modifica las propiedades del carbón, y a una calcinación en ausencia de oxígeno a 300°C. Este último tratamiento permite eliminar los grupos oxigenados presentes en el carbón hidrotermal, en concreto grupos carboxílicos y grupos fenólicos, dándole un carácter más grafitizado.<sup>16</sup>

### 3.2.2 Sulfonación de los carbones

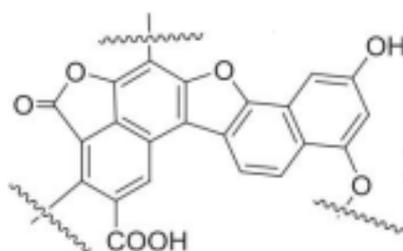
Los carbones hidrotermales preparados anteriormente se trataron con ácido sulfúrico concentrado a 150°C durante 15 horas, así como se describe en la parte experimental. El principal objetivo de este tratamiento es aumentar la acidez de los catalizadores, induciendo a la formación de sitios sulfónicos en el sólido que actuarán como sitios catalíticos activos.

Después del tratamiento ácido se caracterizaron los carbones por análisis elemental, observándose mayor cantidad de azufre en el carbón sometido a una calcinación a 300°C en ausencia de oxígeno. La cantidad de azufre tiene especial relevancia al estar directamente relacionada con el número de sitios sulfónicos, los cuales son sitios ácidos responsables de la catálisis, en nuestro caso del intercambio de cationes.

**Tabla 1:** Composición (% en peso) de los catalizadores hidrotermales en polvo.

Muestras	Carbono	Hidrógeno	Nitrógeno	Azufre
Glu_195_sulf	48.73	2.91	0.00	2.05
Glu_195_300_sulf	54.91	3.77	0.00	3.08

Además, puede resultar de interés conocer la presencia de otros grupos ácidos presentes en el sólido. Los carbones hidrotermales se caracterizan por poseer distintos grupos oxigenados en la estructura del carbón (figura 4) que le pueden conferir acidez. En estudios previos publicados se han cuantificado estos grupos, así en el trabajo fin de máster realizado por Marina Frías<sup>17</sup> se determinó experimentalmente, mediante valoraciones de Boehm,<sup>18</sup> el número de sitios ácidos presentes en carbones hidrotermales de glucosa sulfonados. Asimismo, a través del artículo publicado por Roldán *et al.*<sup>16</sup> también se ha podido conocer el número de sitios ácidos totales del carbón hidrotermal de glucosa calcinado a 300°C en ausencia de oxígeno. Los datos se recogen en la tabla 2.



**Figura 4:** Estructura de un carbón hidrotermal.  
Figura extraída del trabajo de García-Bordejé y col.<sup>10</sup>

**Tabla 2:** Número de los distintos sitios ácidos en los carbones sintetizados.

	Nº de sitios totales (mmol/g)	Nº de sitios carboxílicos (mmol/g)	Nº de sitios sulfónicos (mmol/g)	Nº de sitios fenólicos (mmol/g)	Otros sitios ácidos (mmol/g)
Glu_195_sulf <sup>17</sup>	4.18	1.97	0.64	0.29	1.14
Glu_195_300_sulf <sup>16</sup>	5.46	-	0.96	-	-

### 3.3.3 Intercambio de cationes metálicos

La selección de los cationes a intercambiar se basó en los datos sobre catálisis de la reacción de Diels – Alder con arcillas intercambiadas realizadas en el grupo. Como se ha mencionado anteriormente en los antecedentes de este trabajo, los sólidos que contenían hierro (III) y zinc (II) fueron los que proporcionaron los mejores resultados.<sup>12</sup> Por lo tanto, los cationes utilizados para el intercambio fueron hierro (III) y zinc (II), para ello se llevan a cabo dos tipos de procedimientos diferentes. El primer método se basa en el intercambio directo con una disolución del cloruro del catión deseado. El otro procedimiento consiste en una sucesión de dos intercambios, primero con una disolución de NaCl o NaHCO<sub>3</sub> y después, con una disolución del cloruro del catión que se desea intercambiar. Se decide llevar a cabo el método de sucesión de dos intercambios para intercambiar en primer lugar los protones de los grupos sulfónicos por sodio, en el caso de la utilización de NaCl, y los protones de los grupos sulfónicos y carboxílicos por sodio, en el caso de utilizar NaHCO<sub>3</sub> y así, facilitar el posterior intercambio con hierro y zinc. Todos los intercambios son llevados a cabo en agua, con agitación durante 24 horas.

#### ➤ **Catión intercambiado Fe<sup>3+</sup>:**

Los carbones hidrotermales de glucosa intercambiados con Fe<sup>3+</sup> se analizaron por espectrometría de emisión atómica en plasma ICP y por fluorescencia de rayos X. Los resultados se recogen en las siguientes tablas.

**Tabla 3:** Análisis de hierro y sodio por Espectrometría de Emisión Atómica en plasma ICP.

Muestras	Fe (mmol/g)	Na (mmol/g)	Relación Fe/Na
Glu_195_sulf_FeCl <sub>3</sub>	0.91	-	-
Glu_195_300_sulf_FeCl <sub>3</sub>	0.85	-	-
Glu_195_sulf_NaCl_FeCl <sub>3</sub>	1.06	0.26	4.08
Glu_195_300_sulf_NaCl_FeCl <sub>3</sub>	1.01	0.19	5.32
Glu_195_sulf_NaHCO <sub>3</sub> _FeCl <sub>3</sub>	1.13	0.41	2.76
Glu_195_300_sulf_NaHCO <sub>3</sub> _FeCl <sub>3</sub>	1.09	0.35	3.11

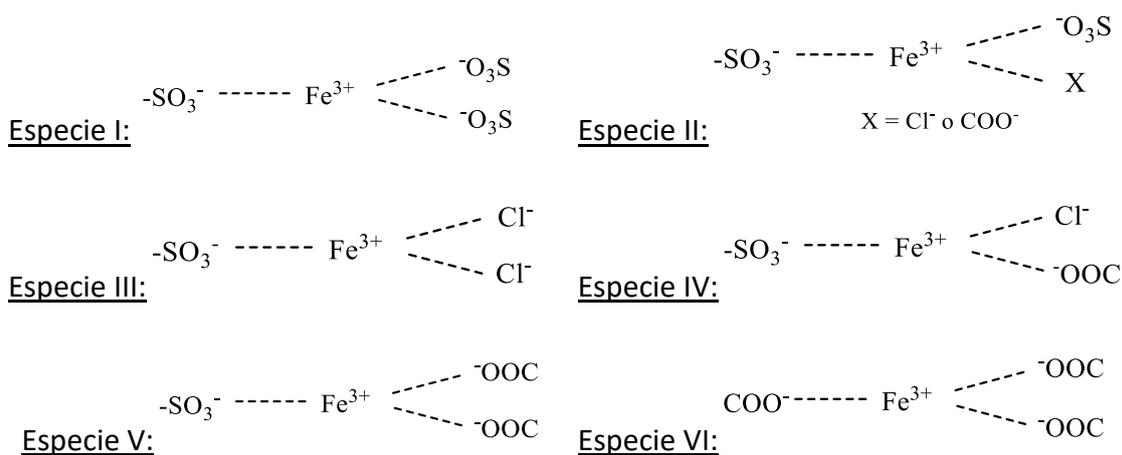
**Tabla 4:** Análisis de Fe, Cl y S mediante Fluorescencia de Rayos X.

Muestras	Relación Fe/Cl	Relación Fe/S
Glu_195_sulf_FeCl <sub>3</sub>	5.00	1.44
Glu_195_300_sulf_FeCl <sub>3</sub>	5.35	0.97
Glu_195_sulf_NaCl_FeCl <sub>3</sub>	4.98	1.43
Glu_195_300_sulf_NaCl_FeCl <sub>3</sub>	5.48	1.53
Glu_195_sulf_NaHCO <sub>3</sub> _FeCl <sub>3</sub>	5.39	2.08
Glu_195_300_sulf_NaHCO <sub>3</sub> _FeCl <sub>3</sub>	3.05	0.96

Los análisis llevados a cabo por espectrometría de emisión atómica en plasma ICP, tratándose de una técnica cuantitativa, permitieron conocer la composición de hierro y sodio de los carbones hidrotermales de glucosa intercambiados. Mientras que la fluorescencia de rayos X es una técnica semicuantitativa, de ella obtendremos información sobre la relación Fe/Cl y Fe/S.

Según los resultados obtenidos, se observan que las diferencias de composición de hierro entre los carbones son mínimas, independientemente del tipo de protocolo de intercambio que se haya llevado a cabo. Cabe señalar que los valores de mmol  $\text{Fe}^{3+}$  por gramos de sólido encontrados en el intercambio directo del carbón con  $\text{FeCl}_3$  son superiores al número de grupos sulfónicos en el sólido, lo que parece indicar que el  $\text{Fe}^{3+}$  no solo es capaz de intercambiarse con los grupos sulfónicos, sino que también en la mayoría de los grupos carboxílicos presentes en el carbón.

A priori, se podrían postular la formación de las siguientes especies de hierro intercambiado en el carbón:



**Figura 5:** Posibles entornos del  $\text{Fe}^{3+}$  en los carbones hidrotermales intercambiados.

De los resultados de análisis, se pueden descartar la formación de las especies I, II y III. Esto viene corroborado por la relación Fe/S encontrada en los sólidos, en todos los casos cercana o superior a 1, y por la relación Fe/Cl que varía entre 3,05 y 5,48, lo que indica siempre una ratio mayor de  $\text{Fe}^{3+}$ . La formación de la especie I y II podría haberse descartado a priori, ya que para formarse los grupos sulfónicos deben estar suficientemente cerca, lo que es poco probable.

En el intercambio directo con  $\text{FeCl}_3$ , la relación Fe/Cl entre el carbón tratado a  $120^\circ\text{C}$  y a  $300^\circ\text{C}$  no presenta diferencias relevantes. En cambio, en la relación Fe/S sí. El carbón tratado a  $300^\circ\text{C}$  presenta una ratio Fe/S de 0,97 menor que la ratio del carbón tratado a  $120^\circ\text{C}$  (Fe/S = 1,44). Esto puede venir motivado por la mayor funcionalización en grupos sulfónicos de carbón calcinado a  $300^\circ\text{C}$  (0,96 mmolS/g) frente al tratado a  $120^\circ\text{C}$  (0,64 mmolS/g).

Analizados los datos, para los sólidos que se han preparado por intercambio directo con  $\text{FeCl}_3$  se postula principalmente la formación de las especies IV y V, y además la especie VI para el carbón tratado a  $120^\circ\text{C}$ , avalada por la ratio Fe/S de 1,44.

Para el intercambio realizado primero con NaCl y posteriormente, con  $\text{FeCl}_3$ , se postula la formación de todas las especies detalladas previamente. Puesto que las ratios Fe/Cl y Fe/S del carbón tratado a  $120^\circ\text{C}$  y a  $300^\circ\text{C}$  no presentan diferencias relevantes respecto al sólido Glu195 intercambiado directamente.

Al realizar el intercambio con  $\text{NaHCO}_3$  y después con  $\text{FeCl}_3$ , la ratio Fe/Cl sí que se ve modificada. Así, a pesar de que no hay grandes diferencias en la funcionalización en hierro, sí que parece que las hay en las especies formadas. De este modo, el carbón calcinado en ausencia de oxígeno a  $300^\circ\text{C}$  presenta una ratio Fe/Cl menor que el tratado a  $120^\circ\text{C}$ , 5,39 y 3,05 respectivamente. Esto es debido a la mayor presencia de cloros en el carbón calcinado. Si se observa la ratio Fe/S también se observan diferencias, el carbón calcinado a  $300^\circ\text{C}$  presenta un valor menor, de nuevo a causa de la mayor funcionalización del mismo en grupos sulfónicos. Por lo que, para este tipo de intercambio se propone la formación de las especies especificadas anteriormente. Al igual que ocurría en los carbones intercambiados directamente, las especies principales son la IV y la V, y la especie VI para el carbón tratado a  $120^\circ\text{C}$  también.

➤ **Catión intercambiado  $\text{Zn}^{2+}$ :**

En segundo lugar, se han realizado intercambios con  $\text{ZnCl}_2$  a los carbones hidrotermales de glucosa, bien de forma directa o intercambiando primero  $\text{NaHCO}_3$  seguido de  $\text{ZnCl}_2$ . No se han realizado los intercambios que conllevaban un intercambio primero con  $\text{NaCl}$  y después con  $\text{ZnCl}_2$ , debido a que los resultados obtenidos siguiendo este método con  $\text{FeCl}_3$  no presentan diferencias relevantes en la cantidad de hierro intercambiado frente al intercambio directo. Por lo que, se decide que no es necesario llevarlo a cabo.

Dichos carbones intercambiados fueron analizados por espectrometría de emisión atómica en plasma ICP y fluorescencia de rayos X. Los datos obtenidos se recogen en las siguientes tablas.

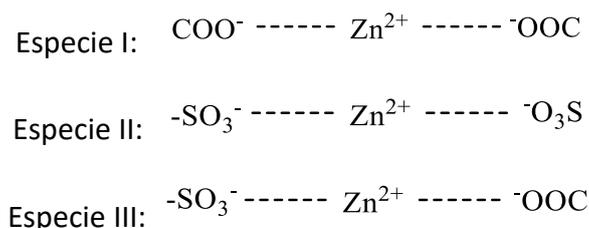
**Tabla 5:** Análisis carbones hidrotermales de glucosa intercambiados con  $\text{Zn}^{2+}$ .

Muestras	mmoles Zn <sup>a</sup>	relación Zn/Cl <sup>b</sup>	relación Zn/S <sup>b</sup>
Glu_195_sulf_ZnCl <sub>2</sub>	0.5	39.12	0.5
Glu_195_300_sulf_ZnCl <sub>2</sub>	0.5	56.80	0.5
Glu_195_sulf_NaHCO <sub>3</sub> _ZnCl <sub>2</sub>	1.2	122.02	0.8
Glu_195_300_sulf_NaHCO <sub>3</sub> _ZnCl <sub>2</sub>	1.2	16.77	2.9

<sup>a</sup> análisis espectrometría de emisión atómica en plasma ICP.

<sup>b</sup> análisis fluorescencia de rayos X.

Observando los resultados obtenidos de los análisis para los sólidos preparados por intercambio directo, la ratio Zn/S parece indicar que el catión metálico  $\text{Zn}^{2+}$ , no es capaz de intercambiarse directamente por los grupos carboxílicos. Por lo que, solo se intercambia en los grupos sulfónicos generando especies del tipo II (figura 6). Sin embargo, cuando se realiza primero el tratamiento del sólido con  $\text{NaHCO}_3$ , somos capaces de intercambiar más zinc y así, generar especies I, II y III (figura 6) en el sólido tratado a  $300^\circ\text{C}$ . En cuanto a la formación de especies de  $\text{Zn}^{2+}$  con cloruros en su entorno no se considera, debido a los valores obtenidos de las ratios Zn/Cl en el análisis de todos los sólidos.



**Figura 6:** Posibles entornos del  $\text{Zn}^{2+}$  en los carbones hidrotermales intercambiados.

### 3.2 Estudio de la actividad de los carbones en la reacción Diels – Alder

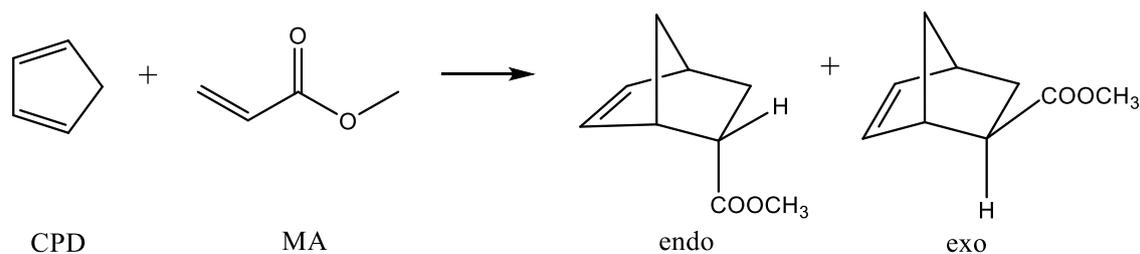
La reacción Diels – Alder es una herramienta muy útil en química orgánica. Como se ha mencionado, se trata de una reacción catalizada por ácidos y ha sido muy utilizada como reacción modelo para evaluar la actividad de catalizadores heterogéneos ácidos. Por ello, se ha escogido esta reacción para llevar a cabo el estudio de la actividad de los carbones hidrotermales de glucosa preparados.

Previamente, se ha decidido realizar dos reacciones catalizadas por arcillas intercambiadas con hierro descritas en la bibliografía.<sup>19</sup> Ello posibilita por un lado, tener la referencia de una reacción catalizada de resultados conocidos y descritos en la literatura y por el otro, obtener aductos a mayor escala, para posteriormente purificarlos y poder realizar el calibrado que permitirá poner a punto la determinación de resultados por cromatografía de gases, tal y como se describe en la parte experimental de este trabajo.

Ambas reacciones se realizaron en las mismas condiciones, utilizando como catalizador una arcilla K10 montmorillonita intercambiada con  $\text{Fe}^{3+}$  tanto seca a 125°C como calcinada a 500°C, en diclorometano como disolvente y usando un exceso de dieno/filodieno 3:1. Los rendimientos y la proporción endo/exo a las 24 horas de reacción fueron 40% y 5.8 para la arcilla secada a 125°C y 90% y 11.8 para la arcilla calcinada.

Como se ha mencionado en los antecedentes, la proporción endo/exo se ve afectada por el tipo de catálisis ácida (Brönsted o Lewis) y es un indicador del papel como catalizador de los sólidos utilizados. Si la reacción se ve catalizada convenientemente, se obtendrán valores más elevados de la relación endo/exo frente a los obtenidos en disolución. Esto explica, por ejemplo, la diferencia en la relación de aductos endo/exo que observamos en la arcilla seca a 125°C y en la calcinada a 500°C. En esta última se ha eliminado la acidez de Brönsted e incrementado la acidez de Lewis, observando un incremento notable en la relación endo/exo.

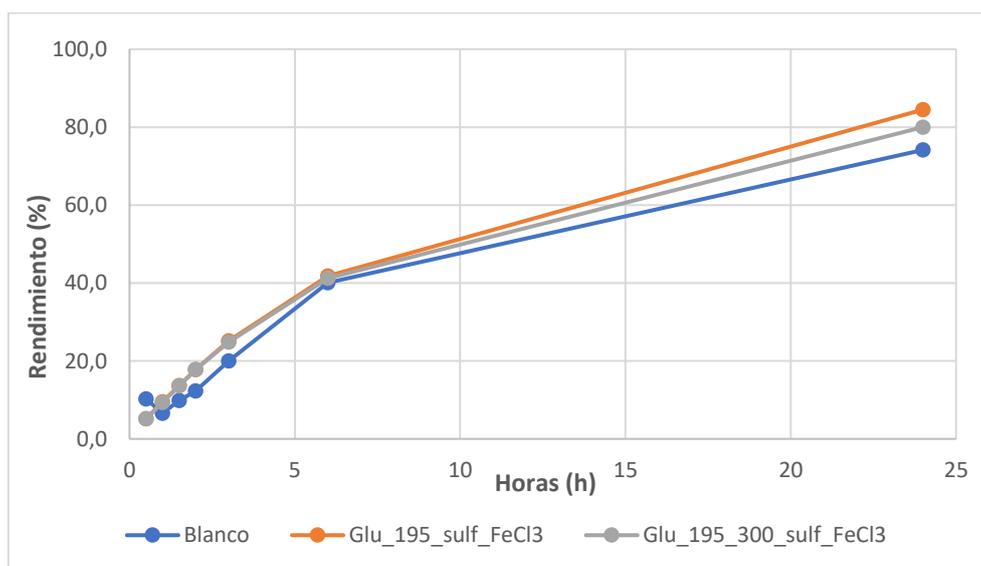
A continuación, se procede a describir los resultados obtenidos con los distintos catalizadores preparados, en la reacción Diels – Alder entre acrilato de metilo y ciclopentadieno (figura 7).



**Figura 7:** Reacción Diels – Alder entre ciclopentadieno y acrilato de metilo.

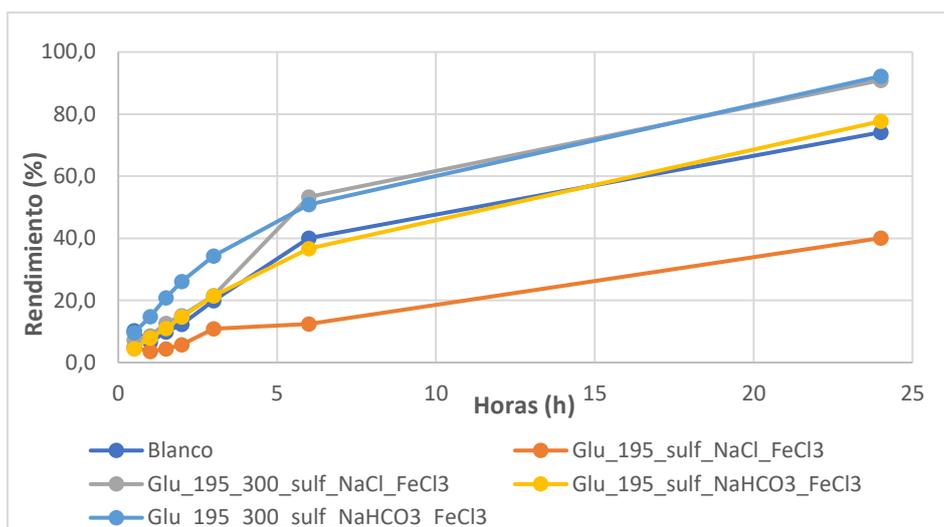
Las reacciones se llevaron a cabo a 25°C y utilizando diclorometano como disolvente, por ser el disolvente que mejores resultados había proporcionado con arcillas intercambiadas. Previamente, se realizó un blanco de reacción, en las mismas condiciones y en ausencia de catalizador para poder obtener resultados comparativos.

Las reacciones realizadas con carbones intercambiados directamente con  $\text{FeCl}_3$  mostraron una cinética inicial muy similar, así como unos rendimientos sin diferencias considerables. Al presentar una cinética inicial tan parecida tanto las reacciones catalizadas como el blanco, se plantea que los reactivos no son capaces de llegar al catión para llevar a cabo la catálisis.



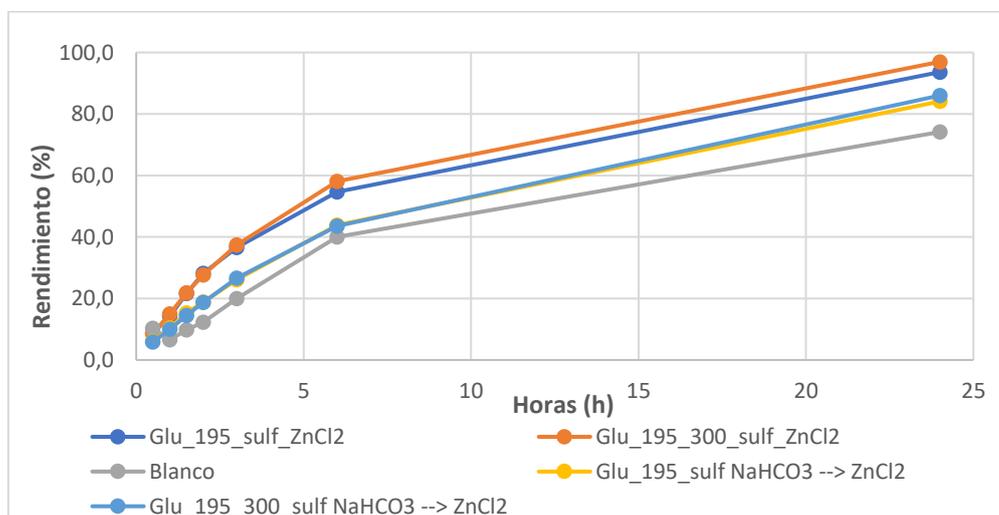
**Gráfica 1:** Rendimientos reacciones catalizadas con carbones intercambiados directamente con  $\text{FeCl}_3$ .

Si se decide comparar las reacciones catalizadas por carbones que primero han sido intercambiados con  $\text{NaCl}$  o  $\text{NaHCO}_3$ , seguidos de  $\text{FeCl}_3$ , no se observan resultados mucho mejores respecto al blanco de reacción. Por lo que, en esta ocasión también se puede suponer que los reactivos no son capaces de acceder al catión.



**Gráfica 2:** Rendimientos reacciones catalizadas con carbones intercambiados con NaCl o  $\text{NaHCO}_3$  y  $\text{FeCl}_3$ .

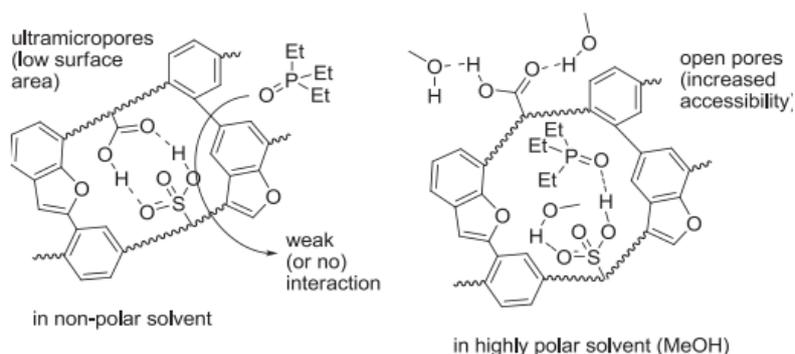
También se han llevado a cabo las reacciones con los carbones intercambiados con  $\text{Zn}^{2+}$ . Las reacciones catalizadas presentan mejores rendimientos que el blanco, concretamente las que utilizan como catalizador el carbón tratado térmicamente a  $300^\circ\text{C}$ . Pese a ello, las diferencias entre el uso o no de catalizador no son muy notables, por lo que en este tipo de catalizadores es muy posible que los reactivos tampoco estén accediendo al sitio activo del catalizador.



**Gráfica 3:** Rendimientos reacciones catalizadas con carbones intercambiados con  $\text{ZnCl}_2$ .

Además, de no observar diferencias claras entre utilizar o no, o un tipo u otro de catalizador, la evidencia clara de que las reacciones no están siendo catalizadas se obtiene de la proporción endo/exo. Como se ha mencionado anteriormente, se trata de un valor clave para conocer el papel del catalizador. En todas las reacciones se obtiene una proporción endo/exo con un valor aproximadamente de 4 idéntico al obtenido en el blanco de reacción. Lo que nos indica y confirma que la catálisis no se está llevando a cabo, como bien se predecía observando los rendimientos obtenidos.

Tal y como se ha planteado anteriormente, los reactivos no son capaces de llegar al catión, es decir, a los sitios activos catalíticamente. Este hecho podría atribuirse a la naturaleza del carbón, altamente hidrofílica y con un entrecruzamiento por enlaces de hidrógeno que no podrían romperse si no es en un medio prótico. Este hecho ya fue descrito por Fraile y col.<sup>20</sup> en los estudios de caracterización de carbones hidrotermales con óxido de trietilfosfina (TEPO). En ese caso, se observaba como el uso de hexano no permitía la coordinación de TEPO al sitio sulfónico, mientras que el uso de metanol permitía romper la red interna de enlaces de hidrógeno proporcionando un acceso adecuado a los sitios ácidos.

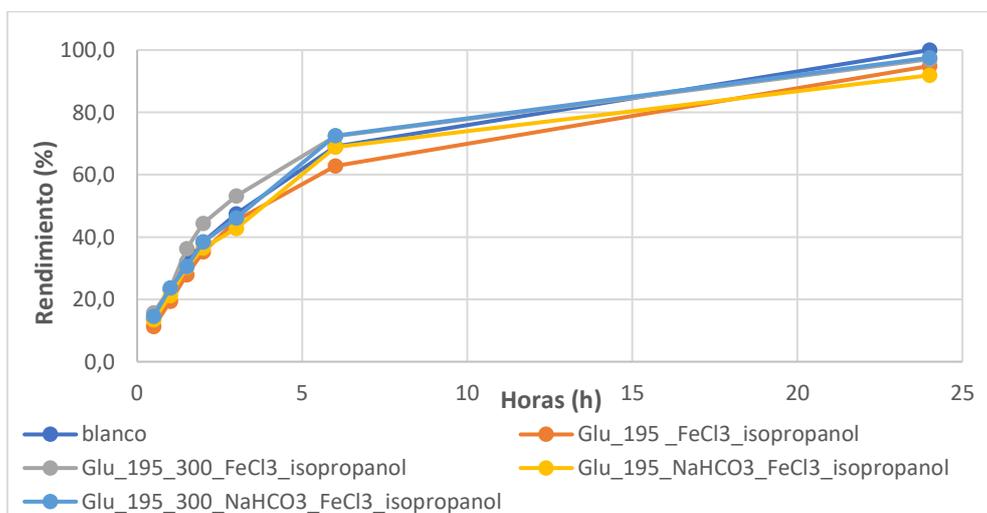


**Figura 8:** Hipótesis sobre la naturaleza de los ultramicroporos y el mecanismo de apertura en metanol.

*Figura extraída del trabajo de Fraile y col.<sup>20</sup>*

Por ello, se propone utilizar como disolvente un alcohol, en concreto isopropanol, en que sean miscibles los dos reactivos.

Las reacciones realizadas con isopropanol como disolvente se han llevado a cabo manteniendo el resto de las condiciones iguales. Los sistemas catalíticos elegidos para llevar a cabo estos ensayos han sido los compuestos por carbón hidrotermal a partir de glucosa intercambiado directamente con  $\text{FeCl}_3$  e intercambiado primero con  $\text{NaHCO}_3$  seguido de  $\text{FeCl}_3$ .

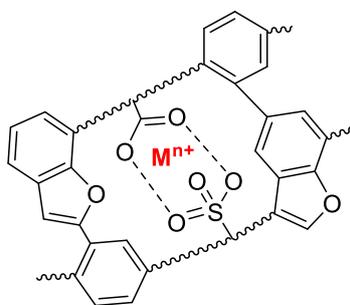


**Gráfica 4:** Rendimientos reacciones en isopropanol catalizadas por carbones intercambiados con  $\text{Fe}^{3+}$ .

Como se observa en la gráfica 4, los resultados obtenidos utilizando isopropanol como disolvente son similares a los obtenidos anteriormente. No se observan diferencias entre las reacciones catalizadas y el blanco de reacción. Teniendo en cuenta la proporción endo/exo vuelven a obtenerse valores en torno a 4, por lo que la reacción no está siendo catalizada.

Se ha realizado un ensayo con un MOF (metal organic framework) derivado de carbón y dopado con zinc, puesto que presenta una estructura mas abierta que los carbones hidrotermales. Aún así, los resultados obtenidos han sido los mismos que se han explicado anteriormente, los reactivos no son capaces de acceder al catión.

Finalmente, después de estudiar todos los resultados obtenidos y observando que el cambio de disolvente no aporta una mejoría en la catálisis. Se puede concluir que los cationes presentes en el carbón son inaccesibles para los reactivos, por lo que se puede postular que se encuentran coordinados o quelados y los reactivos no son capaces de acceder (figura 9).



**Figura 9:** Estructura propuesta para el carbón intercambiado.

Hay que destacar que, los buenos resultados en los intercambios de cationes se deben a que se realizan en agua. Mientras que las reacciones se llevan a cabo en disolventes orgánicos, para que los reactivos sean solubles, no mostrando en ellos acidez de Lewis los carbones intercambiados.

Como alternativa, para intentar su uso en catálisis, se propone llevar a cabo un tratamiento térmico de los carbones hidrotermales de glucosa a mayores temperaturas. Con el objetivo de intentar obtener una estructura más grafitica e hidrófoba, por eliminación de grupos oxigenados en la estructura, que permita un mejor acceso de los reactivos a los sitios catalíticos creados.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Preparación de los carbones

#### 4.1.1 Síntesis de los carbones hidrotermales

En un vaso de precipitados se introducen 4,5 g de glucosa y 10 mL de agua destilada, se agita hasta obtener una disolución homogénea. La disolución obtenida se lleva a un autoclave y permanece durante 19 horas a 195°C en una estufa. Pasado ese tiempo, se obtiene una suspensión de un sólido de color negruzco, se filtra y se lava con agua y etanol. Se obtienen en torno a 1,5 g de carbón hidrotermal en polvo.

Para la calcinación del carbón, se toman 1,5 g de carbón hidrotermal y se someten a un tratamiento térmico a 300°C en ausencia de oxígeno, en corriente de nitrógeno durante 1 hora.

#### 4.1.2 Sulfonación de los carbones hidrotermales

En un matraz seco de dos bocas se añade el carbón hidrotermal en polvo y 20 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (concentrado) por cada gramo de carbón. La mezcla se calienta durante 15 horas a 150°C, con agitación y bajo atmósfera de argón. Una vez terminada la sulfonación, el catalizador se filtra sobre una placa filtrante y se lava con agua desionizada a 90°C hasta conseguir un pH neutro de las aguas madres. El último lavado se realiza con acetona y se seca en la estufa a 125°C durante 24 horas.

#### 4.1.3 Intercambio de cationes metálicos

Para llevar a cabo el intercambio de cationes metálicos se preparan disoluciones 1M de las correspondientes sales (FeCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, NaCl y NaHCO<sub>3</sub>). Se toman 200 mg de carbón hidrotermal sulfonado y se añaden 5 mL de la disolución escogida. La suspensión resultante permanece con agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. Tras este tiempo, los carbones se lavan repetidamente con agua desionizada hasta eliminar los aniones correspondientes. En el caso del anión cloruro se realiza un ensayo con AgNO<sub>3</sub> para comprobar que se ha eliminado completamente. Finalmente, a los carbones intercambiados se les realizan dos lavados finales con etanol y acetona, respectivamente y se terminan de secar en la estufa.

## 4.2 Caracterización de los carbones

La caracterización de los carbones ha sido llevada a cabo por tres técnicas distintas:

- Análisis elemental:

El análisis elemental se lleva a cabo por combustión en un analizador elemental ThermoFlash 1112 equipado con un detector TCD, determinando C, H, N y S en el rango de 0.05% y 99.95%.

- Espectrometría de Emisión Atómica en plasma ICP:

La disolución de la muestra se lleva a cabo mediante una digestión ácida asistida por microondas. El análisis se realiza utilizando un plasma óptico en posición radial para el análisis de hierro y en posición axial para el análisis de zinc. El equipo utilizado pertenece a la casa comercial Thermo Scientific, modelo iCAP PRO.

- Fluorescencia de rayos X:

El análisis se realiza en un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos X de la casa comercial Thermo Electron, serie PERFORM. Utiliza un tubo de rayos X de Rodio (Rh) y se ha utilizado el programa UNIQUANT para el análisis semicuantitativo sin patrones (análisis secuencial desde el Na al U).

### 4.3 Reacción de Diels – Alder

El ciclopentadieno se destila previamente a realizar la reacción mediante una destilación fraccionada utilizando una columna Vigreux a 200°C, y se recoge el destilado en un matraz con cloruro de calcio.

A un matraz de dos bocas seco provisto de un agitador y acoplado a un refrigerante se añaden 5 mL del disolvente seco y 100 mg del catalizador, o en caso del blanco de reacción no se añade catalizador. A continuación, se coloca un borboteador, se pasa una corriente de argón para trabajar en atmósfera inerte y se cierra el matraz con un *septum*, los reactivos se añaden mediante una jeringa. La suspensión resultante se agita durante 15 minutos y transcurrido ese tiempo se añaden 215 mg de acrilato de metilo (2.5 mmol). Tras otros 15 minutos de agitación se añaden 495 mg de ciclopentadieno (7.5 mmol) destilado previamente. La reacción se mantiene con agitación durante 24 horas y se van tomando muestras con jeringa a los tiempos establecidos para su análisis mediante cromatografía de gases.

Terminada la reacción a las 24 horas, el crudo de reacción se filtra en una placa filtrante para separar el catalizador, este se lava varias veces con el disolvente utilizado en la reacción. Finalmente, el carbón se guarda para ciclos catalíticos posteriores.

### 4.4 Determinación de resultados

#### 4.4.1 Preparación de los aductos

La arcilla K10 – Fe fue secada a 125°C en una estufa o calcinada en un horno tubular de la casa comercial Carbolite Gero, serie TF con una corriente de aire seco 25 -30 mL/min según el siguiente programa de temperaturas:

**Tabla 6:** Condiciones horno de calcinación.

<b>Programa de temperaturas para la calcinación:</b>
○ 1ª rampa: desde temperatura ambiente 8°C/min hasta 120°C.
○ 2ª rampa: 1°C/min hasta 500°C.
○ Isoterma: 500°C durante 5 horas.
○ 3ª rampa: 1°C/min hasta 40°C.

A un matraz de dos bocas seco y conectado a un refrigerante se introducen 1.25 g de arcilla K10 – Fe calcinada y 15 mL de diclorometano seco (0.24 mmoles y  $d = 1.33$  g/mL). Se coloca un borboteador, se pasa una corriente de argón y se cierra el sistema con un *septum*. Sucidos 15 minutos se añadirán los reactivos mediante una jeringa, primero 645 mg de acrilato de metilo (7.5 mmoles) y trascurridos 15 minutos más, 1.5 g de ciclopentadieno (22.7 mmoles). La reacción se lleva a cabo en atmósfera inerte de argón, con agitación, a temperatura ambiente y durante 24 horas.

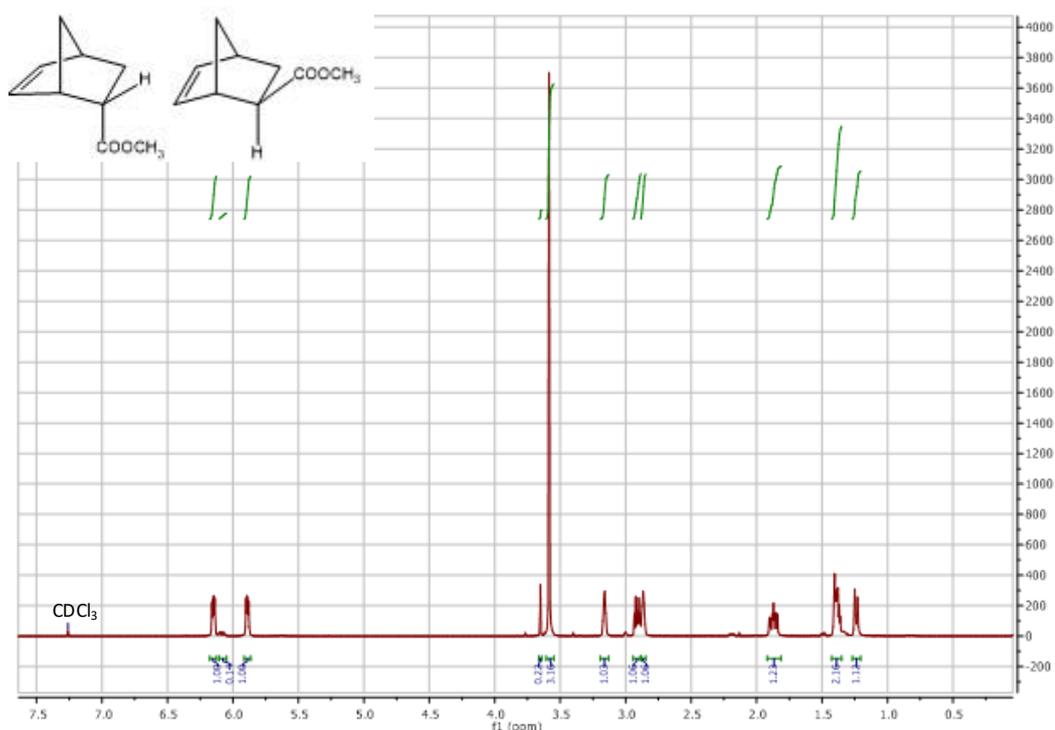
Una vez finalizada la reacción, se filtra en una placa filtrante y se lava el catalizador con diclorometano. El crudo de reacción obtenido se lleva al rotavapor para eliminar el disolvente a presión reducida.

Para la purificación de los aductos se realiza una cromatografía en columna en gel de sílice empleando como eluyente hexano/diclorometano (1:1). La columna se sigue mediante cromatografía de capa fina y se utiliza  $I_2$  como revelador.

#### 4.4.2 Caracterización de los aductos

Los aductos obtenidos se han caracterizado por Resonancia Magnética Nuclear ( $^1H$ -RMN), utilizando un espectrómetro Bruker AV-400 (400.16 MHz) y como disolvente  $CDCl_3$  (los desplazamientos químicos  $\delta$  se obtienen en ppm).

A continuación, se presentan los datos obtenidos del espectro de  $^1H$ -RMN:



**Figura 10:**  $^1H$ -RMN de los aductos.

$^1H$ -RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  6.15 (dd,  $1H_{endo}$ ,  $J = 5.6$  Hz,  $J = 3.1$  Hz), 6.08 (m,  $1H_{exo}$ ), 5.89 (dd,  $1H_{endo}$ ,  $J = 5.6$  Hz,  $J = 2.8$  Hz), 3.65 (s,  $3H_{exo}$ ), 3.59 (s,  $3H_{endo}$ ), 3.16 (m, 1H), 2.91 (m, 1H), 2.87 (sa, 1H), 1.87 (m, 1H), 1.36 (m, 2H), 1.24 (m, 1H).

#### 4.4.3 Determinación de resultados mediante cromatografía de gases

Las reacciones de Diels – Alder entre el acrilato de metilo y el ciclopentadieno en el blanco de reacción y en los diferentes sistemas catalíticos se siguen mediante cromatografía de gases.

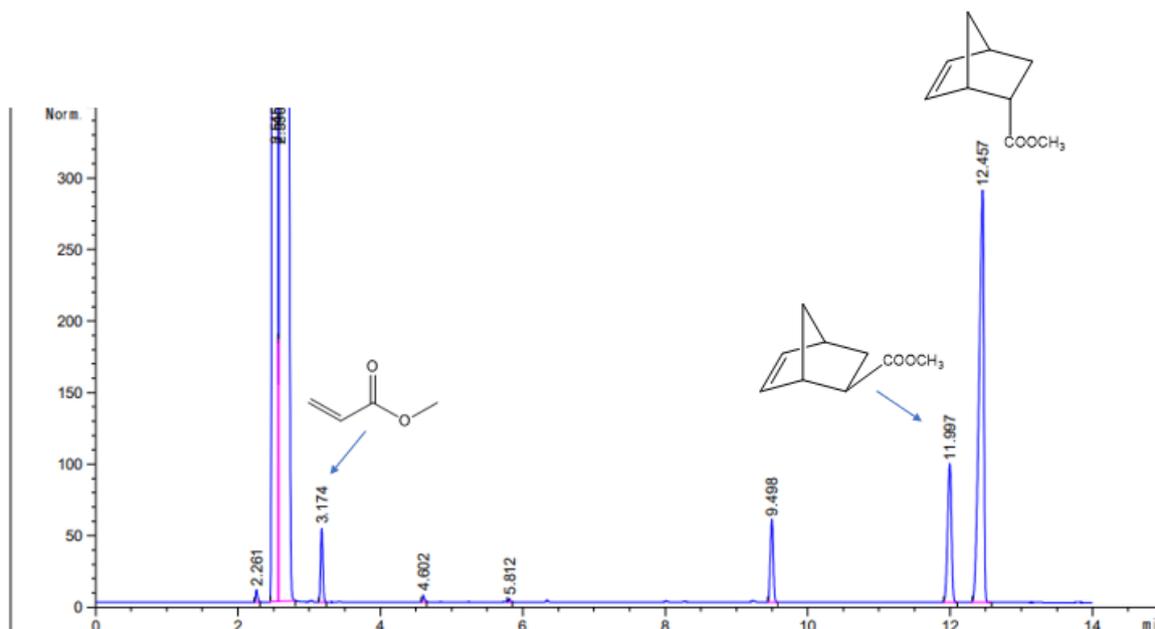
El equipo utilizado es un cromatógrafo de gases 7890A acoplado con un Autosampler 7693A ambos de la casa comercial Agilent Technologies con una columna inferno ZB-5HT de 30m x 250  $\mu m$  x 0,25  $\mu m$ .

**Tabla 7:** Condiciones de cromatografía de gases.

<b>Temperatura del inyector</b>	230°C
<b>Temperatura del detector</b>	300°C
<b>Gas portador</b>	Helio
<b>Flujo</b>	0.7 mL/min
<b>Presión</b>	11.604 psi
<b>Programa de temperaturas:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 50°C durante 3 minutos.</li> <li>○ 1ª rampa: 25°C/min hasta 100°C.</li> <li>○ Isotherma 100°C durante 9 minutos.</li> </ul>

**Tabla 8:** Tiempos de retención.

Compuesto químico	Tiempo de retención (min)
Acrilato de metilo	3.1
Aducto exo	11.9
Aducto endo	12.4

**Figura 11:** Cromatograma típico de la reacción Diels – Alder.

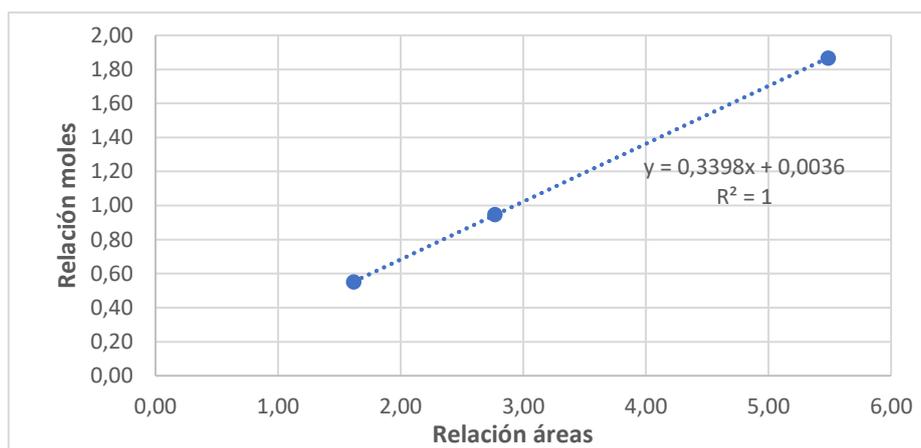
Los picos no identificados en el cromatograma corresponden a dímeros de ciclopentadieno.

#### 4.4.4 Calibrado

Se realiza un calibrado de aductos frente acrilato de metilo para la cuantificación de reactivos y productos a partir de los datos obtenidos por cromatografía de gases.

**Tabla 9:** Datos calibrado aductos frente acrilato de metilo.

	Moles acrilato de metilo	Moles aductos	Relación moles	Relación áreas
<b>Punto A</b>	1.08	1.02	0.95	2.77
<b>Punto B</b>	1.81	1.00	0.55	1.62
<b>Punto C</b>	1.07	2.00	1.87	5.49



**Gráfica 5:** Recta de calibrado.

Finalmente, para la obtención de resultados cuantitativos se realiza el cálculo del rendimiento mediante la ecuación descrita a continuación:

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{\text{moles de aductos}}{\text{moles de acrilato de melito}} * 100$$

## 5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Tras la realización de este trabajo fin de máster, las conclusiones obtenidas son:

- El procedimiento para la preparación de carbones hidrotermales intercambiados propuesto permite la obtención de carbones funcionalizados con  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ . La naturaleza del carbón hidrotermal determina en cierta medida la naturaleza de las especies metálicas en el carbón.
- Los carbones preparados y ensayados como catalizadores en la reacción Diels – Alder entre acrilato de metilo y ciclopentadieno no han ofrecido resultados satisfactorios, probablemente por la falta de acceso a los sitios activos por parte de los reactivos. Se postula que los iones metálicos se encuentran quelados y no posibilitan el acceso de nuestros reactivos al catión para efectuar la catálisis. Por lo que, los resultados obtenidos nos permiten concluir que no son aptos como catalizadores en las condiciones ensayadas.

Aunque los carbones diseñados no se presentan como una buena opción para su uso en catálisis, sí que se podrían plantear otros usos para ellos. La eficacia en el intercambio iónico permite postular su uso como material para quelar metales pudiéndose utilizar en procesos de descontaminación de aguas, por ejemplo.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press, **1998**.
- (2) Anastas, P. T.; Kirchhoff, M. M.; Williamson, T. C. Catalysis as a Foundational Pillar of Green Chemistry. *Appl. Catal. Gen.* **2001**, *221* (1), 3–13. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00793-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00793-1).
- (3) Zhou, C.H. An Overview on Strategies towards Clay-Based Designer Catalysts for Green and Sustainable Catalysis. *Appl. Clay Sci.* **2011**, *53* (2), 87–96. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.04.016>.
- (4) Derbe, T.; Temesgen, S.; Bitew, M. A Short Review on Synthesis, Characterization, and Applications of Zeolites. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2021**, *2021*, 1–17. <https://doi.org/10.1155/2021/6637898>.
- (5) Di Girolamo, M.; Marchionna, M. Acidic and Basic Ion Exchange Resins for Industrial Applications. *J. Mol. Catal. Chem.* **2001**, *177* (1), 33–40. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00307-7](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00307-7).
- (6) Sadjadi, S. *Emerging Carbon Materials for Catalysis*; Ed.; Elsevier: Amsterdam, Netherlands; Cambridge, MA, United States, **2021**.
- (7) Fraile, J. M.; García-Bordejé, E.; Pires, E.; Roldán, L. Catalytic Performance and Deactivation of Sulfonated Hydrothermal Carbon in the Esterification of Fatty Acids: Comparison with Sulfonic Solids of Different Nature. *J. Catal.* **2015**, *324*, 107–118. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.12.032>.
- (8) Fernández; Fraile; García-Bordejé; Pires. Sulfonated Hydrothermal Carbons from Cellulose and Glucose as Catalysts for Glycerol Ketalization. *Catalysts* **2019**, *9* (10), 804. <https://doi.org/10.3390/catal9100804>.
- (9) Fraile, J. M.; García-Bordejé, E.; Roldán, L. Deactivation of Sulfonated Hydrothermal Carbons in the Presence of Alcohols: Evidences for Sulfonic Esters Formation. *J. Catal.* **2012**, *289*, 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.01.017>.
- (10) García-Bordejé, E.; Pires, E.; Fraile, J. M. Parametric study of the hydrothermal carbonization of cellulose and effect of acidic conditions. *Carbon* **2017**, *123*, 421–432. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.07.085>.
- (11) Diels, O.; Alder, K. Synthesen in Der Hydroaromatischen Reihe. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *460* (1), 98–122. <https://doi.org/10.1002/jlac.19284600106>.
- (12) Cativiela, C. Factors Influencing the K10 Montmorillonite-Catalyzed Diels-Alder Reaction between Methyl Acrylate and Cyclopentadiene. *J. Catal.* **1992**, *137* (2), 394–407. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(92\)90167-G](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90167-G).
- (13) Cativiela, C.; Figueras, F.; Fraile, J. M.; Garcia, J. I.; Mayoral, J. A.; de Ménorval, L. C.; Pires, E. Comparison of the Catalytic Properties of Protonic Zeolites and Exchanged Clays for Diels-Alder Synthesis. *Appl. Catal. Gen.* **1993**, *101*, 253–267
- (14) Bueno, M. P.; Cativiela, C.; Mayoral, J. A.; Avenoza, A.; Charro, P.; Roy, M. A.; Andres, J. M. Natural Amino Acids as Chiral Auxiliaries in Asymmetric Diels–Alder

- Reactions. *Can. J. Chem.* **1988**, *66* (11), 2826–2829. <https://doi.org/10.1139/v88-437>.
- (15) Settle, A. E.; Berstis, L.; Rorrer, N. A.; Roman-Leshkóv, Y.; Beckham, G. T.; Richards, R. M.; Vardon, D. R. Heterogeneous Diels–Alder catalysis for biomass-derived aromatic compounds. *Green Chem.* **2017**, *19* (15), 3468–3492. <https://doi.org/10.1039/C7GC00992E>.
- (16) Roldán, L.; Pires, E.; Fraile, J. M.; García-Bordejé, E. Impact of Sulfonated Hydrothermal Carbon Texture and Surface Chemistry on Its Catalytic Performance in Esterification Reaction. *Catal. Today* **2015**, *249*, 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.10.008>.
- (17) Frías, M. Estudio de carbones hidrotermales sulfonados derivados de celulosa soportados sobre fieltros como catalizadores en reacciones de esterificación de ácidos grasos. Trabajo Fin de Máster. Universidad de Zaragoza. **2021**.
- (18) Schönherr, J.; Buchheim, J.; Scholz, P.; Adelhelm, P. Boehm Titration Revisited (Part I): Practical Aspects for Achieving a High Precision in Quantifying Oxygen-Containing Surface Groups on Carbon Materials. *C* **2018**, *4* (2), 21. <https://doi.org/10.3390/c4020021>.
- (19) Fraile, J. M. Catálisis Heterogénea de Reacciones de Diels - Alder Asimétricas. Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza. **1992**.
- (20) Fraile, J. M.; García-Bordejé, E.; Pires, E.; Roldán, L. New insights into the strength and accessibility of acid sites of sulfonated hydrothermal carbon. *Carbon* **2014**, *77*, 1157–1167. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.06.059>.