

*ESTUDIO DE CARBONES OBTENIDOS DE
DISTINTAS MATERIAS PRIMAS COMO
CATALIZADORES EN LA SÍNTESIS DE
SOLKETAL*

TRABAJO FIN DE GRADO

Directora: Elisabet Pires Ezquerra

Pablo Fernández Palacio

Director: José María Fraile Dolado

Curso 2015/2016

Departamento de Química Orgánica

RESUMEN

En la química actual, destacan líneas de investigación que centran su interés en el desarrollo tanto, de productos, como de materiales o procesos que cumplan con los principios de la Química Sostenible. Uno de los campos más estudiados es el desarrollo de los biocombustibles, siendo el biodiesel, uno de los compuestos más prometedores. El biodiesel es obtenido por transesterificación de aceites vegetales, dando como subproducto glicerol en altas cantidades. El glicerol, y sus derivados han despertado gran interés y en especial su uso como disolvente es uno de los campos con mayor proyección. El solketal es probablemente uno de los derivados con mayor potencial como disolvente junto con algunos éteres y ésteres derivados de glicerol. El solketal, (2,2-dimetil-1,3 dioxolano-4-metanol), es un cetel producido por reacción de condensación de glicerol con acetona utilizando catálisis ácida.

Para la síntesis de solketal tradicionalmente se han utilizado diferentes catalizadores ácidos comerciales. En el presente trabajo Fin de Grado se ha estudiado la síntesis de nuevos catalizadores preparados a partir de materias primas renovables procedentes de la biomasa como la lignina y la celulosa con el objetivo de sustituir a los catalizadores comerciales de origen no renovable o carbones obtenidos a partir de glucosa.

Se han estudiado y descrito diferentes métodos de preparación de estos catalizadores, se han caracterizado y probado todos ellos para la reacción de síntesis de solketal, con el objetivo de determinar la actividad catalítica de los mismos.

Los resultados obtenidos muestran como la utilización de biomasa puede generar carbones que actúan como catalizadores con alta eficiencia catalítica y recuperable en varios ciclos de reacción.

SUMMARY

Nowadays chemistry is strongly focused on the development of products, as well as materials and processes, compliant with the principles of Green Chemistry. In this regard, one of the most investigated fields is that of biofuels, among which the biodiesel appears to be one of the most promising. The biodiesel is obtained by transesterification of vegetal oils, from which it is possible to produce high quantities of glycerol. Glycerol and its derivatives raised great interest and their possible applications have already been studied in many different fields; in particular, among the glycerol derivatives, solketal appears to be interesting as green solvent. Solketal, (2,2-dimethyl-1,3 dioxolan-4-methanol) is a cetel resulting from condensation of the glycerol with acetone, using acid catalysis.

Traditionally, different commercial acid catalysts have been used for solketal synthesis. The present Final Graduation Work focused in the synthesis of new solids obtained from renewable sources, as lignin or cellulose, and their use as acid catalysts for the synthesis of solketal in order to substitute commercial catalysts or carbons coming from glucose.

Several synthetic procedures have been described hereby, in order to obtain these kind of solids; all these catalysts have been characterised and tested in the solketal's synthesis reaction, for the purpose of determining the catalytic activity of the relevant materials.

The results obtained show how the use of biomass may generate recyclable materials with high catalytic efficiency in the synthesis of solketal, which may be used to substitute the commercial catalysts.

ÍNDICE

1-OBJETIVOS.....	1
2-INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.....	2
3-RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	6
3.1- Síntesis y caracterización de los catalizadores.....	6
3.2- Resultados catalíticos.....	14
3.3 Estudio de la síntesis de solketal catalizada por diferentes solidos ácidos...14	
4-PARTE EXPERIMENTAL.....	20
4.1 Síntesis y caracterización del catalizador.....	20
4.2 Reacción de glicerol con acetona.....	22
4.3 Determinación de resultados	22
4.4 Recta de calibrado.....	23
5-CONCLUSIONES.....	24
6-BIBLIOGRAFÍA.....	25
7-ANEXOS.....	26
7.1 Cromatogramas.....	26

1-OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es el estudio de diferentes carbones obtenidos a partir de materias primas renovables como catalizadores heterogéneos en la síntesis de solketal.

El trabajo está dividido en los siguientes objetivos:

- Síntesis y caracterización de los diferentes catalizadores a partir de fuentes renovables de materias primas
- Puesta a punto de la determinación de los resultados de la reacción de acetalización del glicerol y acetona mediante seguimiento por cromatografía de gases
- Ensayos de los distintos catalizadores preparados en la reacción de síntesis de solketal y comparación entre ellos.

2-INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

La posible escasez de los recursos fósiles y la creciente demanda social por una química más sostenible está revolucionando la investigación en campos tan importantes como los de materiales, disolventes, o diseño de procesos entre otros, con el objetivo fundamental de optimizar los recursos de los que disponemos y reducir al mínimo el impacto ambiental del desarrollo humano.

Uno de los campos que más interés está atrayendo es el de las materias primas renovables tanto para la producción de biocombustibles, como de productos químicos.

La necesidad del uso de materias primas renovables, se debe a los problemas medioambientales derivados del uso de fuentes de origen fósil, las desigualdades económicas existentes entre países debido a la localización de los yacimientos, así como al posible agotamiento de las mismas. Las fuentes de materias primas renovables más utilizadas son los aceites de origen vegetal y los azúcares procedentes tanto de cultivos azucareros, de almidón o de residuos lignocelulósicos. A partir de estas materias primas se pueden obtener moléculas plataforma que permiten acceder a una gran variedad de productos químicos de interés industrial.^{1, 2, 3}

Una de estas moléculas plataforma es el glicerol. El glicerol se obtiene en la actualidad como subproducto de producción de biodiesel, uno de los biocombustibles que más importancia ha ganado en los últimos años y firme candidato a sustituir al diésel, por las grandes ventajas que presenta. El biodiesel es un compuesto biodegradable y biocompatible, presenta una baja toxicidad, y es beneficioso para el medio ambiente, ya que su ciclo de vida es favorable, en cuanto a emisiones de CO₂.⁴

La producción de biodiesel se lleva a cabo mediante una reacción de transesterificación de aceites de origen vegetal con un alcohol de cadena corta, generando glicerol que representa un 10% en peso de la producción, cómo está ilustrado en la figura 1.

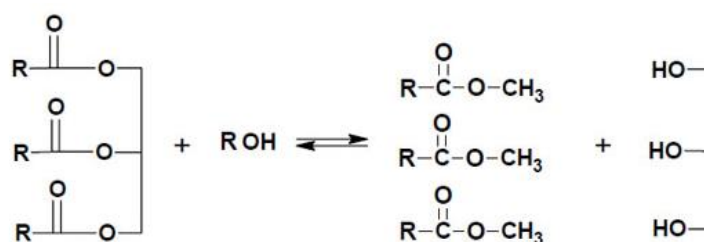


Figura 1: Reacción de transesterificación de un triglicérido.

La producción de biodiesel ha aumentado exponencialmente en los últimos años. Así para el presente año 2016 se estima una producción final de 140 billones de litros.⁵

Este hecho ha provocado la existencia de un excedente de glicerol al que hay que dar salida para garantizar la viabilidad de la producción de este biocombustible.

La preocupación por encontrar nuevos usos y derivados de glicerol ha quedado reflejado en el aumento del número de publicaciones en torno a este producto en los últimos años. (Figura 2).⁶

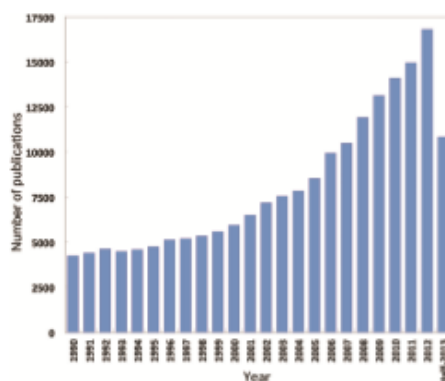


Figura 2. Evolución del número de artículos centrados en glicerol.

Principalmente, las líneas de investigación para el desarrollo de productos de mayor valor añadido a partir del glicerol centran su atención, en reacciones como la hidrogenación, deshidratación, hidrogenólisis y esterificación.⁷

Además, también son ampliamente estudiadas las reacciones de, condensación del glicerol con aldehídos y cetonas para la formación de acetales. Estos compuestos tienen interés como aditivos en gasolinas y como surfactantes, entre otras aplicaciones.^{8,9}

De hecho, la adición de estos compuestos en gasolina permite la disminución de partículas, hidrocarburos, monóxido de carbono, evitando así, su emisión a la atmósfera,^{9,10} lo que ayuda a la disminución de los problemas medioambientales comentados anteriormente.

Uno de los cetales de glicerol que más interés despierta es el solketal.

El solketal, (2,2-dimetil-1,3 dioxolano-4-metanol) es un cetal cuya estructura química se muestra en la figura 3.

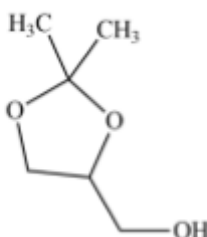


Figura 3. Estructura del solketal.

Se trata de un compuesto incoloro, inodoro y completamente soluble en agua.¹¹ Su densidad es de 1,063 g/ml y su punto de ebullición 188°C. Debido a su baja toxicidad, una de las principales ventajas que presenta este compuesto, ha sido estudiado su uso como disolvente en varias aplicaciones, entre las que se encuentran la fabricación de pinturas,¹² productos de limpieza,¹³ industria farmacéutica¹⁴ e incluso el campo de la cosmética¹⁵, entre otras.

Sin duda, la posibilidad de desarrollar disolventes, como el solketal, procedentes de materias primas renovables, es de alta importancia, debido a que la mayoría de los disolventes orgánicos

utilizados provienen de fuentes fósiles, y son, compuestos volátiles, peligrosos, tóxicos y perjudiciales para el medio ambiente.

El solketal es producido en una reacción de condensación de glicerol con acetona en presencia de catalizadores ácidos,⁶ como se muestra esquemáticamente en la figura 4.

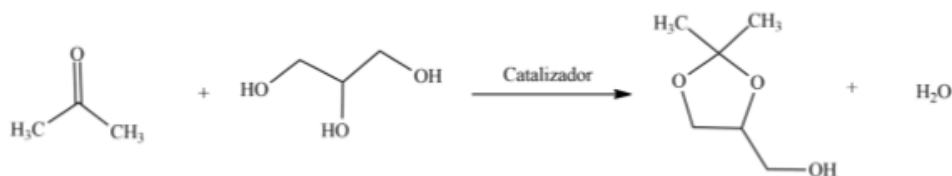


Figura 4. Reacción de síntesis de solketal.

La acetalización de cetonas y aldehídos con glicerol está típicamente catalizada mediante ácidos de Brønsted. La mayor parte de los ácidos que se han usado para este tipo de reacciones han sido inorgánicos, como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico. Sin embargo su uso está en decadencia debido a que estos ácidos son corrosivos, no recuperables y su eliminación del medio de reacción genera un gran volumen de sales.

Todas estas limitaciones plantean la necesidad de sustituir los catalizadores homogéneos por catalizadores recuperables y menos corrosivos.

Una alternativa, es el uso de sólidos que posean carácter ácido que actúen como catalizadores heterogéneos ácidos en la reacción de condensación de glicerol y acetona. La ventaja de usar este tipo de sólidos es su fácil separación del medio de reacción y su reutilización en sucesivos ciclos, aumentando así la productividad.

Entre los catalizadores heterogéneos utilizados en la reacción de síntesis de solketal, se han descrito las resinas de intercambio catiónico de tipo sulfónico como la Amberlita-15,^{9,16} zeolitas,¹⁷ heteropoliácidos,¹⁸ y óxidos de niobio (V).¹⁹ Asimismo, se ha publicado el uso de algunos sólidos inorgánicos derivados de óxido de titanio y de silicio como catalizadores para esta reacción.²⁰

En los últimos años los carbones sulfonados (CS) han surgido como una interesante alternativa a los sólidos ácidos tanto orgánicos como inorgánicos, con la ventaja principal de que pueden ser preparados a partir de biomasa.

Las ventajas, que presenta la biomasa como precursor, son su gran abundancia y su carácter completamente renovable.

Se han descrito varios procedimientos para la preparación de estos sólidos.

Algunos autores, hacen uso de carbones activos funcionalizados mediante tratamiento de ácido sulfúrico y/o ácido nítrico. Estos sólidos presentan una elevada superficie específica y una gran presencia de sitios ácidos (carboxilos, anhídridos carboxílicos, lactonas e hidroxilos fenólicos). El tratamiento con ácido sulfúrico genera una gran cantidad de grupos sulfónicos (-SO₃H) que son fuertemente ácidos. En términos de eficiencia, estos carbones han demostrado

una gran actividad catalítica, consiguiendo excelentes rendimientos (97%) cuando el carbón ha sido tratado con una disolución de sulfúrico altamente concentrada (18M).²¹

Otro método de preparación de sólidos es mediante la carbonización incompleta y posterior sulfonación con una disolución de ácido sulfúrico. Suganuma y colaboradores, sintetizaron catalizadores mediante este proceso partiendo de celulosa microcristalina. En este caso los sólidos poseen una baja superficie específica aunque una elevada actividad dada su alta funcionalización. Los autores describen un aumento del área superficial cuando el carbón se encuentra en agua.²²

En el grupo de Catálisis Heterogéneas en Síntesis Orgánicas Selectivas en colaboración con el Instituto de Carboquímica se han preparado carbones por síntesis hidrotermal partiendo de glucosa. Se trata de un proceso que utiliza unas condiciones suaves de presión y de temperatura. Se consiguen carbones altamente funcionalizados con presencia de grupos polares (hidroxilos, carbonilos). Estos carbones son posteriormente sulfonados por tratamiento con ácido sulfúrico. Se ha comprobado su alta eficiencia en reacciones de esterificación de ácidos grasos, pero presentan el inconveniente de su desactivación debido a la esterificación de los grupos sulfónicos con el alcohol a altas temperaturas.²³

Se observó una baja superficie específica para estos carbones así como la escasa presencia de poros, lo que no era coherente con la gran actividad catalítica que presentaban. Mediante estudio de adsorción con CO₂ se pudo explicar este hecho, debido a la existencia de microporos inaccesibles para el N₂ (ultramicroporos), que eran los responsables de la gran eficiencia del catalizador.²⁴

En el mismo grupo de se ha comprobado también la actividad de estos carbones hidrotermales sulfonados en reacciones tanto de esterificación de glicerol.²⁵

En el caso de la síntesis de solketal, estos carbones hidrotermales sulfonados (CHS) provenientes de glucosa presentaban mayores rendimientos que algunos catalizadores comerciales, como la Amberlita y el Deloxan, y su actividad era comparable a la de Dowex 50Wx2, obteniendo valores de TON prácticamente idénticos.²⁶

En el presente Trabajo Fin de Grado se pretende seguir con la línea de investigación marcada en el uso de catalizadores heterogéneos desarrollados a partir de materias primas renovables, y su aplicación en la síntesis en solketal. Se pretenden desarrollar catalizadores que provengan de materias primas que no compitan con la alimentación, como ligninas o celulosas.

3-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis y caracterización de los catalizadores

Con el objetivo de mejorar la sostenibilidad del proceso, se decidió estudiar la síntesis de solketal mediante el uso de catalizadores heterogéneos procedentes de materias primas renovables y que pudiesen sustituir a los carbones hidrotermales sulfonados procedentes de glucosa que habían mostrado buenos resultados.²⁶ Se intenta evitar la utilización de glucosa como materia prima, debido al uso que este material tiene en el campo de la alimentación, por ello, se eligieron materias primas sin uso alimentario.

En este trabajo se utilizaron diferentes catalizadores heterogéneos ácidos que se sintetizaron a partir de celulosa y mezclas de glucosa/lignina.

3.1.1 Ligninas

Se intentó conseguir carbones a partir de ligninas comerciales (lignina alcalina y lignosulfonato de sodio). La lignina (Figura 5) está considerada como uno de los materiales más importantes de la biomasa, debido a su gran disponibilidad, su carácter renovable, y su bajo precio²⁷, considerado habitualmente como un producto de desecho. Por ello su aprovechamiento genera gran interés.

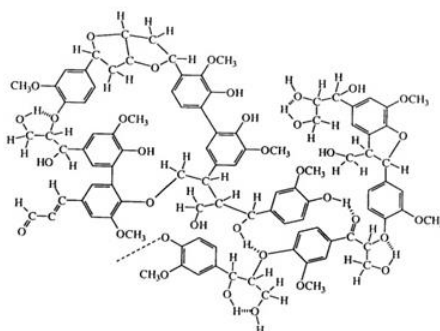


Figura 5. Estructura de lignina.

Primeramente, se intentó sintetizar carbones a partir de lignosulfonato por síntesis hidrotermal. El carbón obtenido era muy poco consistente y no era posible recuperarlo en cantidades aprovechables.

Por ello se cambió de estrategia y se decidió probar una mezcla de glucosa y lignosulfonato de sodio como material precursor.

Al utilizar esta mezcla conseguimos, por un lado reducir la cantidad de glucosa utilizada para el proceso de obtención del carbón hidrotermal y por otro lado valorizar la lignina, insertando los grupos sulfónicos directamente en el proceso hidrotermal sin necesidad de utilizar ácido sulfúrico concentrado.

El material (Glu-LigHT) se preparó mediante síntesis hidrotermal siguiendo el método descrito en la parte experimental, consistente en la mezcla de 4,5 g de glucosa y 1 g de lignosulfonato de sodio que se calienta a 195°C en un autoclave durante 19 horas.

El carbón así obtenido debería mantener los grupos sulfónicos de la lignina de partida en forma de sal sódica, por ello el siguiente paso consistió en intercambiar el catión Na^+ por H^+ . Se separaron dos fracciones, a una de ellas se le realizó el intercambio con una disolución de HCl 0,1M en agua mientras que a la otra con la disolución de HCl 0,1M en MeOH.

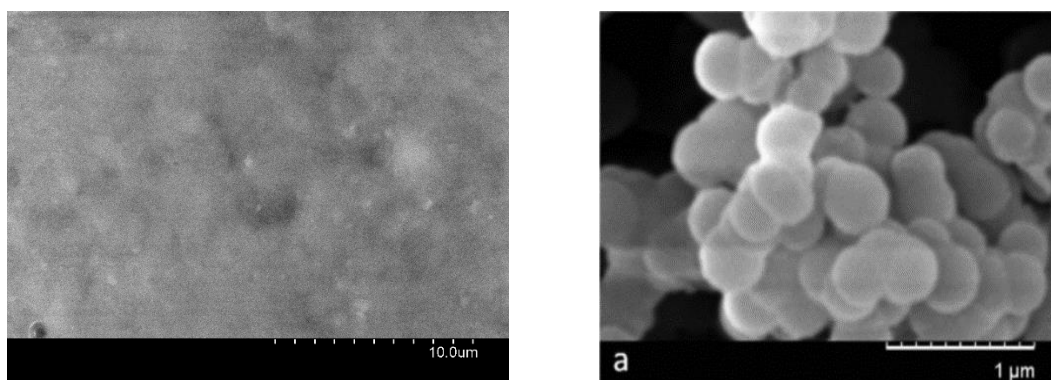
Se obtiene un rendimiento en peso del carbón del 82,7% tras el tratamiento.

La composición de los carbones obtenidos se recoge en la tabla 1. Al realizar el intercambio con la disolución de HCl cabría esperar un aumento significativo porcentual de azufre. Dicho aumento no es apreciable, lo que parece indicar que el intercambio de cationes no se ha producido.

Tabla 1. Composición de los carbones procedentes de la mezcla de glucosa/lignina.

Carbón	%C	%H	%S	%O	mmolS/g
Glu-LigHT	61,80	4,85	1,14	32,21	0,36
Glu-LigHT tratada con 0,1M HCl (H_2O)	64,33	5,04	1,01	29,62	0,32

Por microscopía electrónica de barrido (SEM) podemos observar la diferencia estructural entre una mezcla de glucosa/lignina y un carbón preparado a partir de glucosa sin sulfonar.



Figuras 6 y 7: Imagen SEM de una mezcla de glucosa/lignina (izq.) y un carbón hidrotermal de glucosa (dcha).

Se puede apreciar como en el caso del carbón procedente de glucosa se encuentra un material mucho más estructurado en forma de esferas, mientras que en el caso de la glucosa/lignina podemos ver un material mucho más apelmazado.

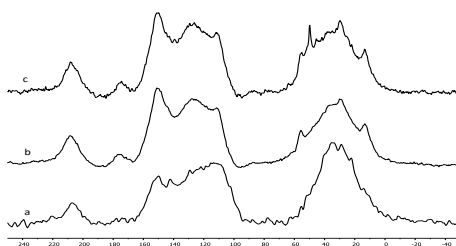


Figura 8. Espectros de ^1H - ^{13}C CP-MAS RMN de carbones hidrotermales: a) de glucosa, b) de lignosulfonato-glucosa, c) de lignosulfonato-glucosa tratado con HCl en metanol.

Se realizó un análisis mediante RMN de sólidos para determinar la naturaleza del carbón usando la tecnología de polarización cruzada con giro en ángulo mágico (^{13}C -CP-MAS-RMN). En comparación con el carbón hidrotermal de glucosa (Figura 8), se aprecian las bandas que provienen del lignosulfonato. En concreto una a 176 ppm, que debe corresponder a grupos carbonilo, señales de metilo a 56 y 14 ppm, que corresponden a grupos OMe y CMe, respectivamente, y finalmente una mayor contribución de carbonos aromáticos en la zona de 140-160 ppm, de acuerdo con la presencia de un buen número de $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-OMe}$ en el lignosulfonato. El tratamiento con HCl en MeOH no produce cambios significativos, excepto por la aparición de una señal fina a 50 ppm, que estaría de acuerdo con la formación de ésteres metílicos, tanto en los grupos carboxilato del carbón hidrotermal como en los sulfónicos del lignosulfonato. Esto estaría de acuerdo con el aumento del contenido de C e H en el carbón neutralizado.

La fuerza ácida, así como la accesibilidad de los sitios ácidos se determinó por RMN de ^{31}P de óxido de trietilfosfina (TEPO) adsorbido sobre los distintos sólidos, en una cantidad de 0.8 equivalentes respecto al contenido de azufre. De esa forma, si todos los sitios sulfónicos son accesibles, se obtendría una única señal hacia 86 ppm correspondiente a $\text{Et}_3\text{P}=\text{O}\cdots\text{HO-SO}_2\text{-Ar}$, mientras que, si no lo son, todo o parte del TEPO se adsorberá sobre sitios más débiles, normalmente carboxílicos, y obteniendo una señal hacia 64 ppm. Como se puede ver en la figura 9, el TEPO adsorbido en Glu-LigHT neutralizado en agua da una única señal a 59 ppm, indicando una interacción muy débil, probablemente con los sitios carboxílicos del sólido, demostrando que no existen sitios ácidos sulfónicos o que se encuentran inaccesibles.

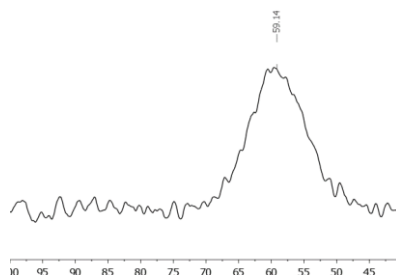


Figura 9. Espectro de ^{31}P MAS RMN de TEPO adsorbido sobre carbón de lignosulfonato-glucosa tratado con HCl en agua.

3.1.2 Celulosa

Otro material que se utilizó para la síntesis de los carbones fue la celulosa. La celulosa es un componente mayoritario de la materia vegetal sin uso alimentario, por lo que su aprovechamiento es también de gran interés en términos económicos y medioambientales.

En primer lugar se sintetizó un carbón por tratamiento de celulosa microcristalina con ácido sulfúrico concentrado a distintas temperaturas (CelMcSulf-115°C Y CelMcSulf-150°C), como queda descrito en la parte experimental de este trabajo.

La microscopía SEM de la celulosa microcristalina (Figura 10) muestra un material muy disgregado y con un pequeño tamaño de partícula.

Por el contrario, el carbón obtenido a 115°C (Figura 11) presenta un aspecto aglomerado, mientras el material tratado a 150°C (Figura 12) parece tener un menor tamaño de partícula y mayor disgregación respecto al material de partida.

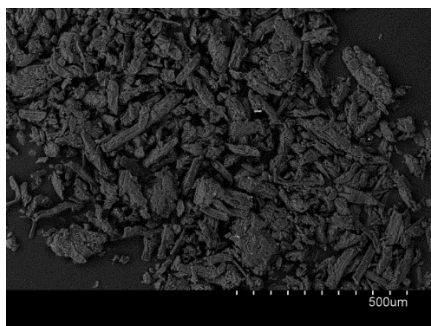
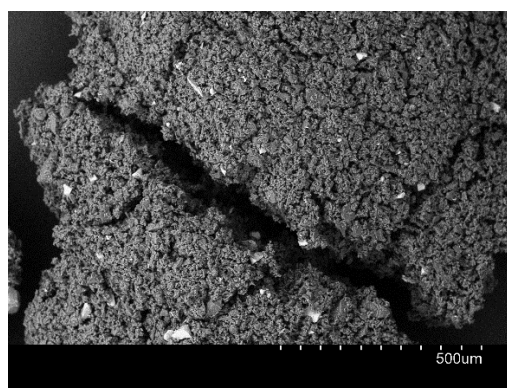
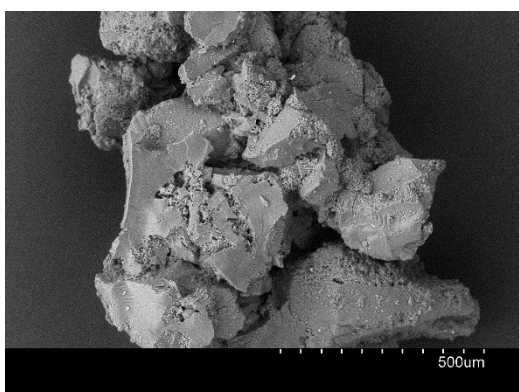


Figura 10. Imagen SEM de celulosa microcristalina.



Figuras 11 y 12. Imagen SEM de carbón sulfonado a 115°C (izq.) y a 150°C. (Dcha).

Se realizaron determinaciones de áreas superficiales mediante adsorción de CO₂.

En la siguiente tabla se recogen los datos de áreas superficiales:

Tabla 2. Área superficial de carbones a partir de celulosas microcristalinas sulfonadas a diferentes temperaturas

Carbón	Área superficial
CelMcSulf-115°C	40,1 m ² /g
CelMcSulf-150°C	179,2 m ² /g

Se puede observar el incremento sustancial del área específica cuando cambiamos la temperatura del proceso. La celulosa sulfonada a mayor temperatura presenta un área específica mucho mayor que la sulfonada a 115°C. Estos datos y la imagen de SEM nos decidieron a continuar el estudio con la celulosa sulfonada a 150°C.

Se separó la CelMcSulf-150°C en tres fracciones, realizando el secado de las mismas en diferentes condiciones de tiempo y de temperatura para estudiar la estabilidad del material.

Los carbones presentaron la siguiente composición:

Tabla 3. Composición de los carbones de celulosa sulfonada secado a diferentes temperaturas

Carbón	%C	%H	%S	%O	mmolS/g
CelMcSulf secada a temperatura ambiente	54,24	3,23	2,17	40,36	0,68
CelMcSulf secada a 120°C (20h)	59,51	2,18	2,21	36,10	0,69
CelMcSulf secada a 120°C (15días)	58,11	2,18	2,39	37,32	0,75

En la composición de los carbones no se aprecian diferencias significativas a pesar de las diferentes condiciones de secado de las tres fracciones.

Los rendimientos en peso tras los procesos de sulfonación y secado fueron los siguientes.

Para el carbón secado a temperatura ambiente se obtuvo un rendimiento del 74,7%. Para el carbón secado a 120°C durante 20 horas el rendimiento del proceso fue de un 53,4%, mientras que después de 15 días a 120°C se obtuvo un rendimiento de carbón muy bajo.

Otro proceso para la síntesis de carbones sulfonados es el tratamiento de celulosa microcristalina a alta temperatura en corriente de argón para su calcinación, tal y como está descrito en la bibliografía,²² y su posterior sulfonación con ácido sulfúrico a 150°C. Se realizó este procedimiento a una muestra de celulosa microcristalina obteniendo un carbón (CelCarSulf) como queda descrito en la parte experimental. El rendimiento del proceso fue de apenas un 14%.

El análisis de los carbones obtenidos por calcinación y posterior sulfonación se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 4. Composición de los carbones de celulosa carbonizada y sulfonada

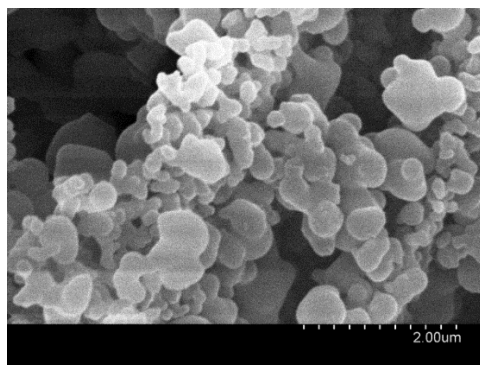
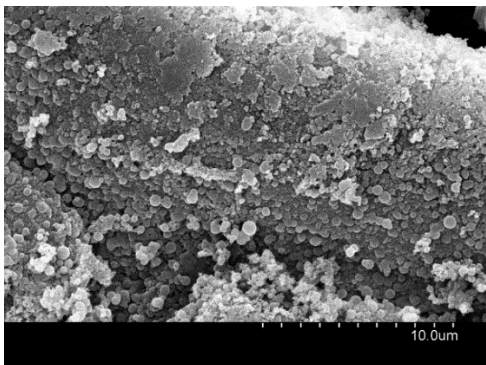
Carbón	%C	%H	%S	%O	mmolS/g
CelCar	75,52	2,76	-	21,72	-
CelCarSulf	61,67	3,15	2,64	32,54	0,83

Podemos observar como el proceso de calcinación produce un carbón con menor cantidad de oxígeno, por tanto más gráfico, pero la sulfonación posterior conduce a valores muy similares a los obtenidos en la sulfonación directa de celulosa microcristalina.

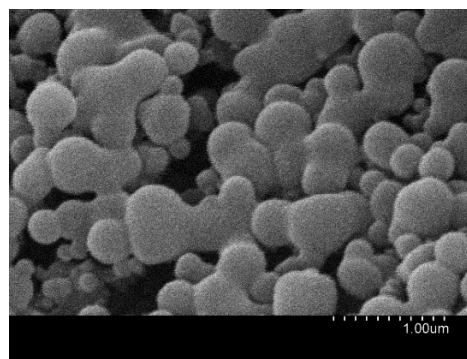
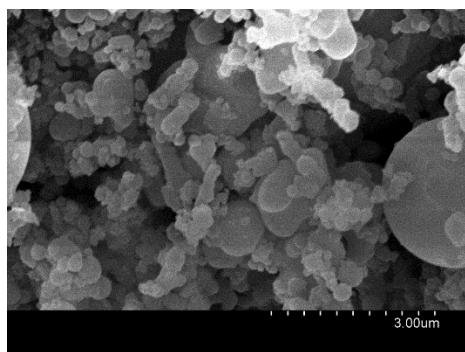
Por último, se utilizó el método hidrotermal para la síntesis de carbones a partir de celulosa (CelHT). En este caso, se utilizó tanto una disolución de celulosa en agua como disoluciones de celulosas en HCl 2M y 5M para favorecer la hidrólisis de las fibras del material de partida.

En las imágenes SEM podemos observar como en ausencia de HCl (Fig. 13 y 14) el uso de una mayor temperatura permite una mejor ruptura de las fibras de la celulosa y la formación de micro esferas.

En presencia de HCl 2M y a una temperatura de 195°C (Figura 15) se consigue un material de similar textura que en ausencia de HCl a 215°C. Se podría pensar que el uso del ácido permite una mejor ruptura de las fibras a temperaturas menores. Por último, podemos decir que el aumento de la concentración de ácido hasta 5M provoca la sinterización de las esferas, obteniéndose un material con mayor tamaño de partícula (Fig. 16)



Figuras 13 y 14. Imágenes SEM celulosa hidrotermal 195°C (20h) (izq.) y 215°C (20h) (dcha.).



Figuras 15 y 16. Imágenes SEM celulosa hidrotermal con HCl 2M (izq.) y 5M (dcha.) 195°C (40h).

Se determinó el área superficial de los sólidos preparados por adsorción con CO₂, cuyos datos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 5. Área específica de las celulosas hidrotermales sulfonadas en diferentes condiciones de reacción.

Carbones	Área específica
CelHT. 195°C (20h)	188,3 m ² /g
CelHT. 215°C (20h)	194,0 m ² /g
CelHT. 195°C HCl 2M (20h)	189,7 m ² /g
CelHT. 195°C HCl 2M (40h)	295,8 m ² /g
CelHT. 215°C HCl 2M (20h)	248,1 m ² /g
CelHT. 195°C HCl 5M (20h)	212,2 m ² /g

Se puede apreciar que tanto la temperatura como el tiempo de reacción tienen un importante efecto en el área superficial del material, así como la presencia de ácido y su concentración.

Los rendimientos de los carbones tras el proceso hidrotermal fueron los siguientes

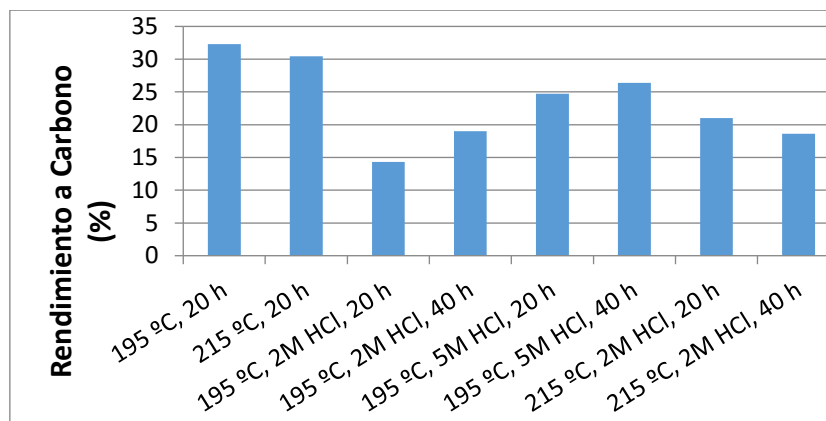


Figura 17. Rendimientos de preparación de las celulosas hidrotermales.

Se puede observar que los rendimientos a carbón no son muy altos alcanzando valores máximos en torno al 30%.

De todos los carbones sintetizados se decidió ensayar únicamente tres por falta de tiempo, estos carbones fueron escogidos con la intención de analizar la influencia de diversos factores en la preparación del carbón, como la presencia o no de ácido, su concentración y la temperatura y tiempo a la que fue realizada la preparación.

A estos materiales se les realizó un tratamiento de sulfonación con ácido sulfúrico concentrado a 150°C durante 15 horas, como está descrito en la parte experimental. La composición resultante de los carbones escogidos queda recogida en la siguiente tabla:

Tabla 6. Composición de los carbones a partir de celulosas hidrotermales sulfonadas

Carbón	%C	%H	%S	%O	mmols/g
CelHTSulf. 215°C (20h)	53,68	3,47	2,58	40,27	0,81
CelHTSulf. HCl 2M, 195°C (40h)	59,82	3,34	2,79	34,05	0,87
CelHTSulf. HCl 5M, 195°C (40h)	59,25	3,94	4,28	32,53	1,34

Se puede observar que el carbón obtenido por tratamiento hidrotermal con ácido clorhídrico 5M presentaba una funcionalización bastante más alta en comparación de los otros carbones.

En el análisis ^{13}C -CP-MAS-RMN de los sólidos preparados a partir de celulosa antes de la sulfonación (Figura 18 izda.) se observa como la calcinación directa de la celulosa a 400°C da un carbón mas grafitizado, sin parte alifática significativa y muy poca contribución de los aromáticos unidos a oxígeno, a diferencia de los carbones preparados por síntesis hidrotermal. En comparación con el carbón hidrotermal de glucosa, la síntesis hidrotermal con celulosa produce un carbón con una proporción ligeramente mayor de carbonos aromáticos unidos a oxígeno

(140-160 ppm) y una contribución ligeramente menor de carbonos alifáticos. Al emplear HCl en el medio hidrotermal, se debería producir una hidrólisis parcial de la celulosa, dando lugar a un carbón más similar al de glucosa, pero el resultado no confirma esta hipótesis. Al aumentar la concentración de HCl se reduce la cantidad de aromáticos unidos a oxígeno y también la cantidad de alifáticos. Además, aparece una señal diferenciada hacia 15 ppm que debería corresponder a metilos alifáticos y que no aparecía en el carbón de glucosa.

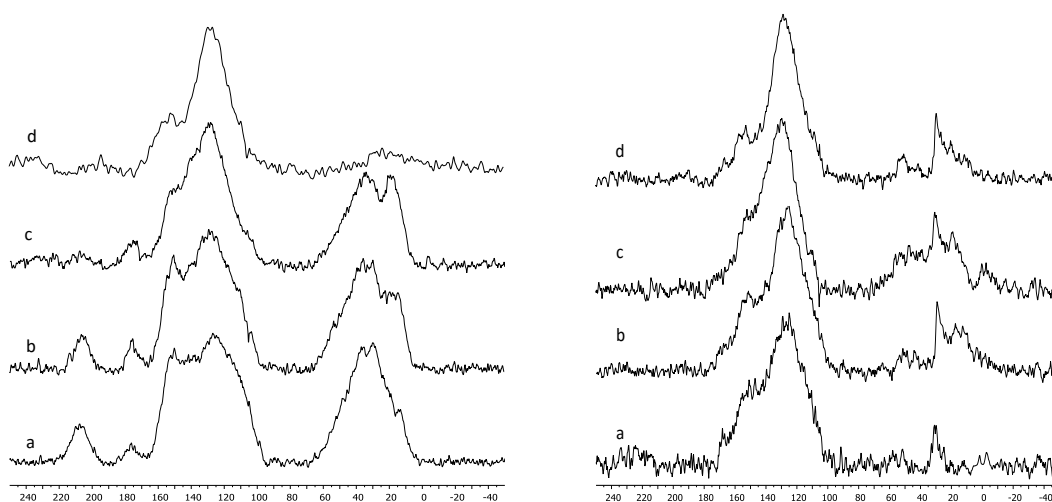


Figura 18. Espectros de ^1H - ^{13}C CP-MAS RMN de carbonos preparados a partir de celulosa: a) síntesis hidrotermal a 215°C, b) síntesis hidrotermal a 195°C en HCl 2 M, c) síntesis hidrotermal a 195°C en HCl 5M, d) calcinación a 400°C.

Al tratar los sólidos con ácido sulfúrico (Figura 18 dcha.) se observa en todos los casos una reducción de la cantidad de carbonos alifáticos y una variación en la distribución de las señales debidas a carbonos aromáticos.

El análisis por TEPO de estos carbonos (Figura 19) muestra que los carbonos obtenidos por síntesis hidrotermal de celulosa dan una única señal hacia 59 ppm (en la figura se ha presentado únicamente un espectro, pero los otros dos son totalmente análogos), lo que está de acuerdo con la presencia únicamente de sitios carboxílicos en estos sólidos. La sulfonación produce señales anchas, que corresponden a contribuciones de varios sitios, por lo que se ha procedido a su deconvolución para un mejor análisis. En todos los casos la señal se puede simular con la contribución de 3 bandas. Una de ellas aparece en la zona de 60-63 ppm, correspondiente a los centros carboxílicos, y otra en el rango 82-85 ppm, típica de sitios arilsulfónicos. Sin embargo, sorprendentemente, en todos los casos se obtiene una banda importante, incluso muy mayoritaria como en el caso del carbón obtenido por síntesis hidrotermal a 215°C, en el rango 70-73 ppm, que es típico de sitios alquilsulfónicos, como se ha demostrado en el caso de sólidos con grupos propilsulfónicos en los que la señal de TEPO adsorbido aparece a 74-76 ppm. Esto plantea entonces el interrogante de si, pese a la mínima cantidad de carbonos alifáticos observables en RMN (según se aprecia en la figura 18 dcha.), estos soportan la mayoría de los grupos sulfónicos, que serán por tanto de menor fuerza ácida que los arilsulfónicos

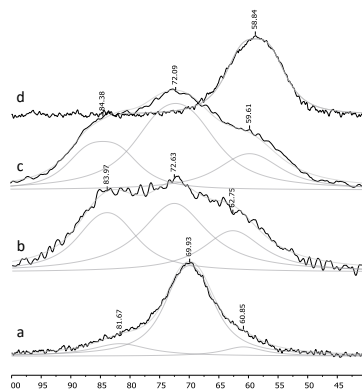


Figura 19. Espectros de ^{31}P MAS RMN de TEPO adsorbido sobre carbones preparados a partir de celulosa: a) síntesis hidrotermal a 215°C y sulfonado, b) síntesis hidrotermal a 195°C en HCl 2 M y sulfonado, c) síntesis hidrotermal a 195°C en HCl 5M y sulfonado, d) síntesis hidrotermal a 215°C.

3.2 Resultados catalíticos

El glicerol y el solketal son productos comerciales. Tanto las condiciones de reacción como la determinación de resultados quedan descritas en la parte experimental del presente trabajo.

El seguimiento de la reacción se realizó mediante cromatografía de gases debido a que se trata de una técnica de seguimiento rápida, precisa y asequible.

3.2.1 Calibrado

Para la calibración se prepararon disoluciones con distintas proporciones de solketal y de patrón. Como patrón interno, se utilizó el 1-metilnaftaleno, por tratarse de un compuesto inerte y que posee distinto tiempo de retención que los compuestos implicados en las reacciones ensayadas.

Para la preparación de las disoluciones, se mantuvo fija la cantidad de patrón interno (30mg) y se añadieron distintas cantidades de solketal, comprendidas entre 25 y 500 mg para representar entre un 0 y un 100% de rendimiento.

Los resultados de esta calibración se incluyeron en la parte experimental de la presente memoria.

3.3 Estudio de la síntesis de solketal catalizada por diferentes solidos ácidos

Para el estudio de la reacción entre glicerol y acetona catalizada por los catalizadores ácidos anteriormente descritos, se llevaron a cabo una serie de experimentos a una temperatura de 25°C, con una relación molar acetona/glicerol 9:1, y un 1% en peso del catalizador respecto al glicerol.

La elección de estas cantidades se basa en experimentos anteriores llevados a cabo con otros catalizadores en el seno del grupo de investigación donde se desarrolla el presente trabajo.²⁶

En primer lugar, se ensayan los carbones obtenidos por tratamiento hidrotérmal a partir de mezclas de glucosa/lignina y posteriormente tratada con HCl.

En la siguiente tabla vemos las características de los carbones utilizados.

Tabla 7. Características de los carbones a partir de mezcla glucosa/lignina en la síntesis de solketal

Catalizador	Funcionalización (mmolS/g cat)	Masa (mg)	mmol SO ₃ H
Glu-LigHT (H ₂ O)	0,32	90,2	0,028
Glu-LigHT (MeOH)	0,32	91,2	0,029

En la siguiente gráfica se presentan los datos de rendimiento en la síntesis de solketal con estos carbones:

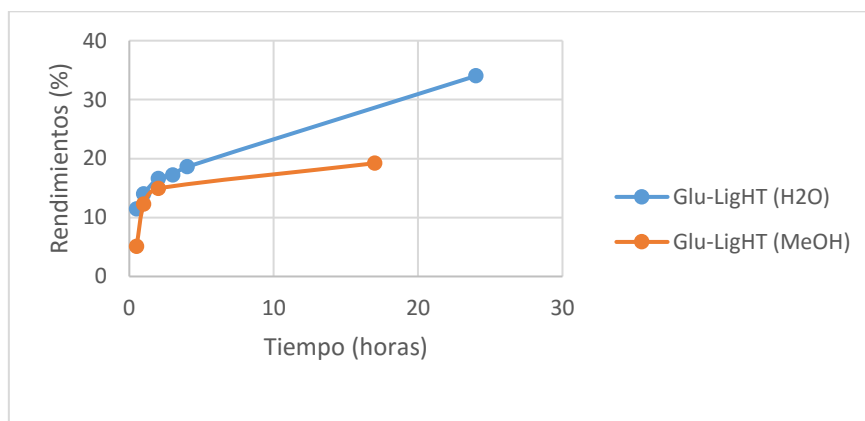


Figura 20. Seguimiento de la reacción de síntesis de solketal catalizada por (Glu-LigHT).

Podemos decir que el sólido obtenido a partir de glucosa/lignina por síntesis hidrotérmal no tiene alta actividad como catalizador, los rendimientos alcanzados no superan el 40% en 24 horas, además cuando se procedió al filtrado para sus posteriores utilidades, el material se degradaba haciendo imposible su recuperación. Estos resultados son coherentes con lo observado en la caracterización de estos sólidos, en los cuales se podía observar la baja funcionalización de los mismos y la probable falta de neutralización de los sulfonatos en forma sódica, lo que explica los bajos rendimientos.

En segundo lugar se ensayaron los carbones obtenidos por tratamiento directo de celulosas con ácido sulfúrico concentrado (CeIMcSulf) a 150°C. Un parámetro a tener en cuenta, es la influencia que pueden tener las condiciones de temperatura y tiempo de secado de estos carbones.

Se ensayaron en la síntesis de solketal los sólidos secados a temperatura ambiente y 120°C a diferentes tiempos.

Los sólidos ensayados y sus características se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 8. Características de los carbones a partir de celulosa microcristalina sulfonada utilizados en la síntesis de solketal

Catalizador	Funcionalización (mmolS/g cat)	Masa (mg)	mmol SO ₃ H
CelMcSulf seca a T.A	0,68	45.1	0,030
CelMcSulf seca a 120°C (14días)	0,75	44,5	0,033
CelMcSulf seca a 120°C (20h)	0,69	44,7	0,031
CelCarSulf	0,83	45,2	0,037

En la siguiente figura se muestra la evolución de la reacción de la síntesis de solketal con los carbones arriba descritos:

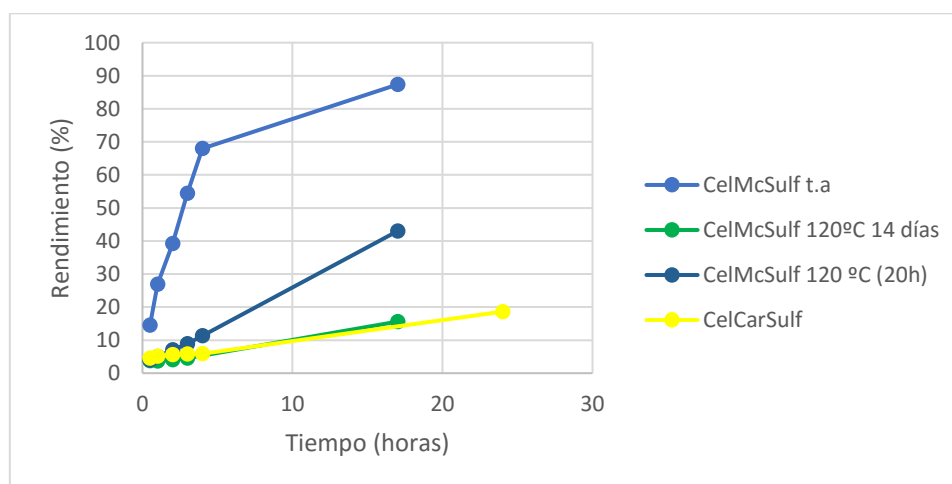


Figura 21. Seguimiento de la reacción de síntesis de solketal catalizada por carbones de celulosa sulfonados.

Como se puede observar, la temperatura a la que es secado el carbón, afecta de manera significativa a la actividad del mismo. Una mayor temperatura de secado reduce drásticamente la actividad del carbón, como puede comprobarse en los resultados a tiempos cortos, mientras que si ese secado es por un tiempo más largo, todavía se reduce más la eficiencia catalítica. La carbonización a 400°C de la celulosa previa a la sulfonación no permite obtener un catalizador más activo que las celulosas sin carbonizar.

Se recuperó el carbón secado a temperatura ambiente en un 40% en peso. Los otros carbones no se recuperaron debido a su baja eficiencia en la primera reacción.

Por último se comparó la actividad de los materiales preparados a partir de celulosa por tratamiento hidrotermal.

La siguiente tabla recoge los sólidos ensayados y su funcionalización. Se han seleccionado únicamente tres celulosas preparadas con tratamiento hidrotermal. Como ya se ha comentado anteriormente, por falta de tiempo, únicamente se estudió la influencia de la presencia de ácido

clorhídrico y su concentración en la síntesis de los sólidos quedando pendiente para estudios posteriores la influencia de la temperatura y tiempo en los sólidos obtenidos.

Tabla 9. Características de los carbones a partir de celulosas hidrotermales sulfonadas en la reacción de síntesis de solketal

Catalizador	Funcionalización (mmolS/g cat)	Masa (mg)	mmol SO ₃ H
CelHTSulf 215°C (20h)	0,81	45,6	0,037
CelHTSulf HCL 2M 195°C (40h)	0,87	46,8	0,040
CelHTSulf HCL 5M 195°C (40h)	1,34	44,9	0,060

Como se puede ver la presencia de ácido y su concentración tienen una influencia notable en la composición de los carbones, dando una alta funcionalización para el sólido preparado en presencia de ácido clorhídrico 5M.

La gráfica muestra los rendimientos obtenidos en la síntesis de solketal catalizada por los carbones hidrotermales de celulosa sulfonados seleccionados

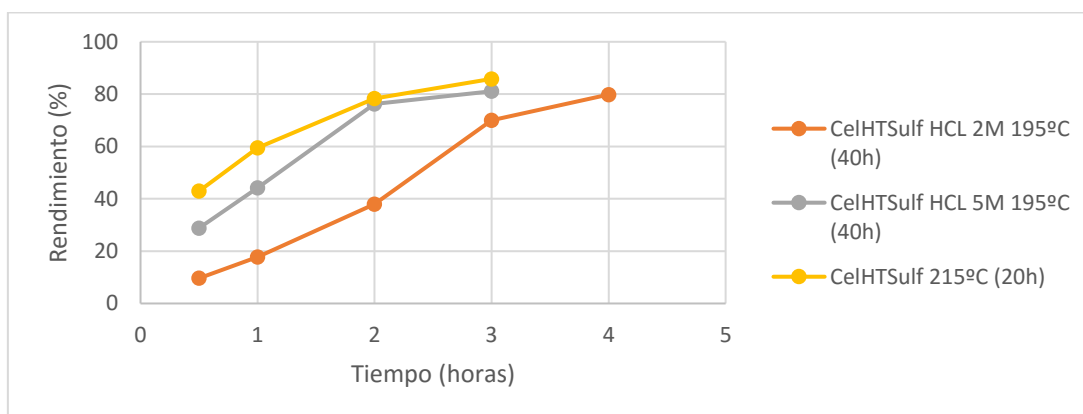


Figura 22. Seguimiento de la reacción de síntesis de solketal catalizada por carbones hidrotermales de celulosa sulfonados.

Como podemos observar, el tratamiento hidrotermal produce unos carbones con mayor actividad catalítica respecto a los preparados por carbonización o sulfonación directa de la celulosa. Al cabo de 4 horas los carbones hidrotermales procedentes de la celulosa alcanzan rendimientos en torno al 80%, por lo que se filtraron y lavaron para su uso en reacciones posteriores. Este resultado es similar al alcanzado en las mismas condiciones de reacción con carbones hidrotermales sulfonados procedentes de glucosa.²⁶

Dada la distinta funcionalización de las celulosas hidrotermales, se presentan también los resultados en términos de TON (Turnover Number), número de moléculas de glicerol convertidas por número de sitios activos, para una comparación más clara de la actividad de los carbones.

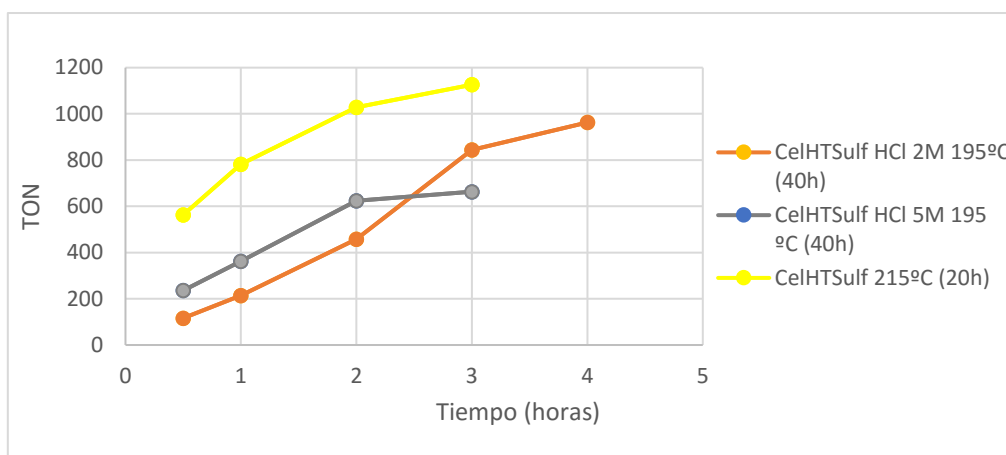


Figura 23. Seguimiento de la reacción de síntesis de solketal (TON) catalizada por carbones hidrotermales de celulosa sulfonados.

En términos de TON podemos observar que el que mayor eficiencia catalítica presenta es el carbón preparado a 215°C en ausencia de ácido clorhídrico, con una diferencia mucho más significativa que en la comparación de rendimientos.

La siguiente gráfica recoge los resultados con los materiales sintetizados que han proporcionado una actividad razonable en la síntesis de solketal.

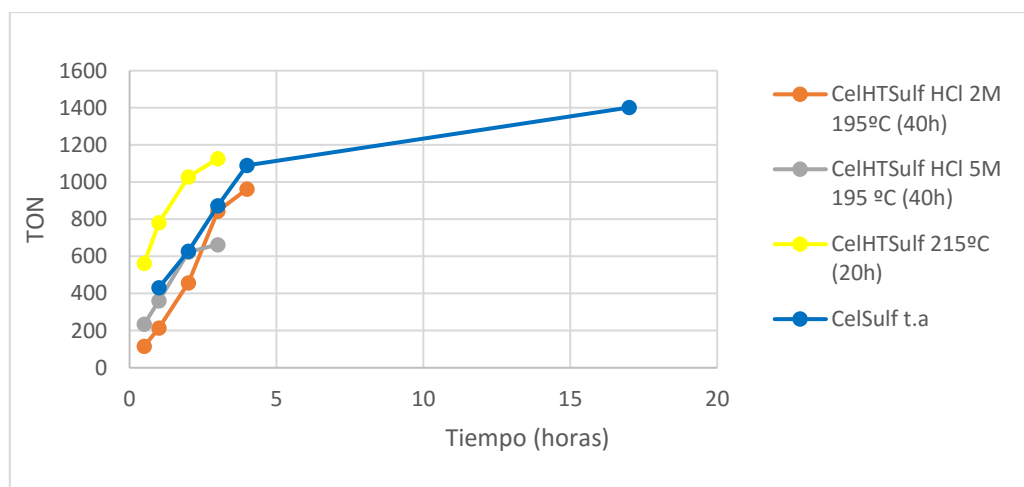


Figura 24. Seguimiento de la reacción de síntesis de solketal (TON) con los catalizadores con mayor actividad.

A la vista de todos los resultados, podemos decir que los carbones preparados por el método hidrotermal son los más efectivos en esta reacción.

Además, estos sólidos fueron filtrados, recuperados y reutilizados en dos ciclos sucesivos más.

En el siguiente gráfico se muestra la primera recuperación de los carbones.

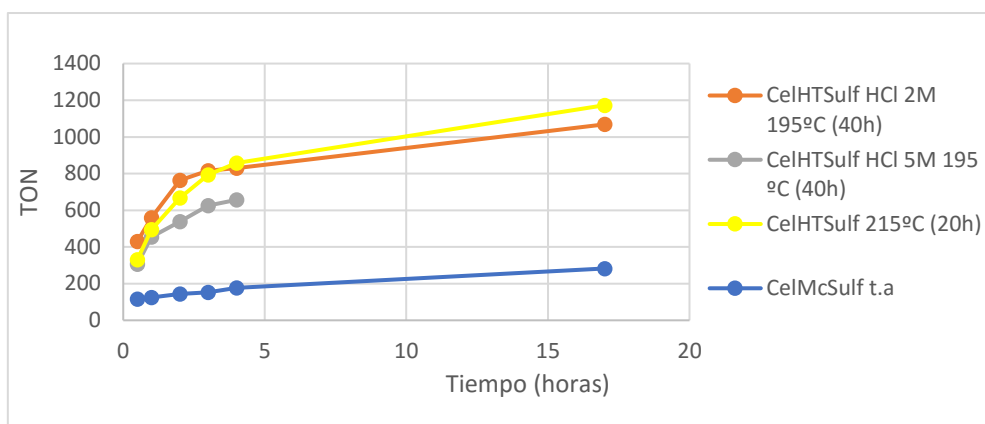


Figura 25. Seguimiento de la reacción de síntesis de solketal (TON) con catalizadores con mayor actividad en el segundo ciclo.

En esta primera recuperación es apreciable como los carbones sintetizados por el método hidrotermal siguen siendo activos, presentando valores de TON similares a los que se obtuvo en la primera reacción, mientras que el carbón obtenido mediante sulfonación directa de celulosa microcristalina cae en rendimiento en la segunda reacción y además no se pudo filtrar debido a que el material se disgregaba con facilidad.

Con los carbones hidrotermales se realizó un tercer ciclo de reacción para comprar su actividad.

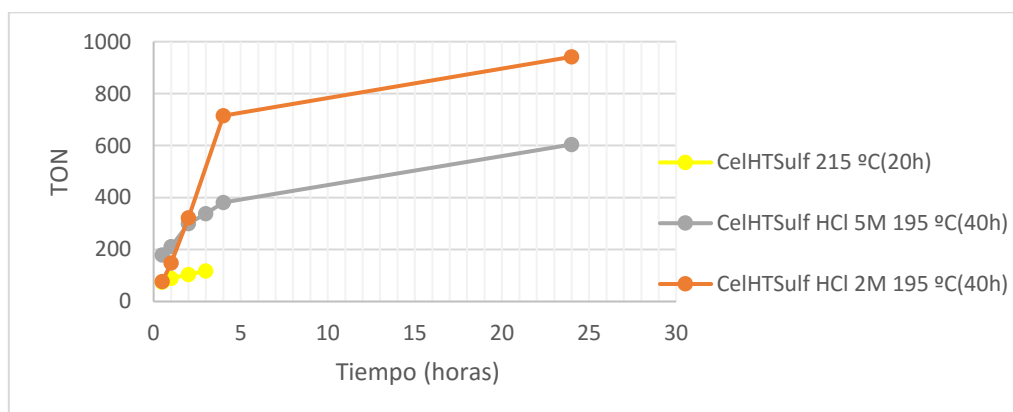


Figura 26. Seguimiento de la reacción de síntesis de solketal (TON) con catalizadores de mayor actividad en el tercer ciclo.

En esta reacción los carbones hidrotermales tratados con ácido clorhídrico mantenían una actividad significativa, mientras que el preparado en ausencia de ácido pierde prácticamente toda la actividad catalítica en la tercera reacción.

Tras este tercer ciclo se intentaron filtrar los carbones, pero el material perdía consistencia y fue imposible una cuarta reacción.

4-PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Síntesis y caracterización del catalizador

4.1.1 Síntesis de carbón sulfonado a partir de celulosa carbonizada (CelCarSulf)

Se tomaron 2 g. de celulosa microcristalina y se procedió a su calcinación en un horno tubular a 400°C durante 1 hora en corriente de argón. Posteriormente se sacó del horno y se puso a reaccionar en un matraz con ácido sulfúrico concentrado, 15ml por cada gramo de celulosa, a una temperatura de 150°C durante 15 horas.

Una vez pasadas las 15 horas se procedió a filtrar la disolución y a lavar repetidas veces hasta llegar a neutralidad con agua desionizada a 90°C. Una vez se llevó a neutralidad se realizó el último lavado con 50 ml de acetona y se llevó a un desecador a 50°C y vacío.

4.1.2 Carbón sulfonado a partir de Celulosa microcristalina (CelMcSulf)

En un matraz de fondo redondo se pesó 1 g. de celulosa microcristalina (CelMc) y se añaden 15 ml de ácido sulfúrico concentrado.

Se separaron dos fracciones:

1) La mezcla se calentó a 150°C durante 15 horas en atmósfera de argón y se lavó posteriormente con agua desionizada a una temperatura de 90°C hasta llevarlo a neutralidad, aproximadamente 2L, realizando el último lavado con acetona.

Este carbón se separó en tres fracciones diferentes:

- a) Una parte se dejó secar a temperatura ambiente.
- b) La segunda fracción se secó 120°C durante 20 horas.
- c) La tercera fracción se mantuvo en la estufa a 120°C durante 15 días.

2) Se realizó el mismo procedimiento que en el caso anterior pero a una temperatura de 115°C.

4.1.3 Síntesis de carbones hidrotermales sulfonados a partir de celulosa (CelHTSulf)

a) En un primer ensayo se tomaron 2 g. de celulosa microcristalina, se añadieron 10 ml de agua y se trataron a 195°C durante 20 horas en un autoclave.

El carbón hidrotermal obtenido se lavó repetidamente con agua y finalmente con acetona para eliminar las fracciones solubles.

Posteriormente se tomaron 300 mg. del carbón en un matraz de 25 ml y se trató con 5 ml de ácido sulfúrico concentrado a 150°C durante 15 horas en atmósfera de argón. Tras ese tiempo, el carbón se filtró, se lavó en repetidas ocasiones con agua desionizada caliente (90°C) hasta neutralidad. Cuando llegó a neutralidad se hizo un último lavado con acetona. El carbón así obtenido se dejó secando a 50°C y vacío hasta su uso.

b) Se preparó un segundo carbón hidrotermal mediante tratamiento de 2 g. de celulosa microcristalina con 10 ml de una disolución de HCl 5M, en un autoclave a 215°C durante 40 horas

Se realizó el mismo proceso de lavado, sulfonación y secado que para el carbón anterior.

c) Se preparó un tercer carbón hidrotermal mediante tratamiento de 2 g. de la celulosa microcristalina con 10 ml de una disolución de HCl 2M en un autoclave durante 40 horas a la temperatura de 215°C.

Posteriormente se realizó el mismo procedimiento seguido anteriormente para el lavado la sulfonación y secado del carbón.

4.1.4 Carbón por tratamiento hidrotermal de una mezcla glucosa-lignina (Glu-ligHT)

Se preparó una mezcla de 4,5 g. de glucosa y 1 g. de ligninosulfonato de sodio al que se le aplicó un tratamiento hidrotermal descrito en los apartados anteriores.

Para la activación del carbón preparado se tomaron dos fracciones y se llevaron a cabo dos tratamientos diferentes.

a) Se tomaron 10 ml de una disolución 0,1M de HCl en agua y se mezclaron con 0,5 g del carbón, dejando la mezcla durante 24 horas a temperatura ambiente.

b) Se tomaron 10 ml de una disolución 0,1M de HCl en metanol y se mezclaron con 0,5 g del carbón, dejando la mezcla durante 24 horas a temperatura ambiente.

4.1.5 Caracterización de los carbones

El área superficial se determinó mediante adsorción de CO₂ (Dubinin-Radushkevich) a 273K usando un equipo Micromeritics ASAP 2020. Generalmente se usan 0,2 g de sólido para la medida. Antes de la adsorción, las muestras fueron desgasificadas 4h a 423K.

Los análisis de C, H y S se llevaron a cabo mediante combustión en un analizador elemental ThermoFlash 1112 equipado con un detector TCD.

Los espectros de RMN de sólidos se registraron en un espectrómetro Bruker Avance III WB400 con rotores de zirconia de 4 mm, girando en ángulo mágico (MAS) a 10 kHz.

Los espectros de ¹³C se midieron por el método de polarización cruzada (CP) con un pulso $\pi/2$ de ¹H de 2.45 μ s, con un tiempo de contacto de 2 ms, y desacoplamiento de protón con la secuencia spinal64 y 4.6 μ s de pulso.

La preparación de las muestras para la caracterización por espectroscopia ³¹P se realizó mediante una disolución de 45 mg de óxido de trietilfosfina (TEPO), pesados en caja seca, en 25 ml de MeOH seco. Una vez realizada la disolución, se pesó cada carbón, aproximadamente 30 mg, y se añadió el correspondiente volumen de la disolución de TEPO en MeOH previamente preparada, que contenga 0,8 equivalentes de TEPO, en función de la funcionalización del carbón.

Las suspensiones se agitaron durante media hora, y posteriormente se evaporó el disolvente en el rotavapor.

Los espectros de ^{31}P de óxido de trietilfosfina (TEPO) se registraron por polarización directa usando un pulso $\pi/2$ de ^{31}P de 4,3 μs sin desacoplamiento de protón y con un tiempo de repetición de 30 s.

4.2 Reacción de glicerol con acetona

En un matraz de dos bocas de 50 ml, se pesan aproximadamente 4,5 g de glicerol y la cantidad correspondiente de catalizador, dependiendo de la funcionalización de este, previamente secado a 50°C y vacío. Se añaden 25 ml de acetona y 675 mg de 1-metilnaftaleno que actuará como patrón interno.

En los tiempos de análisis requeridos, se tomaron muestras de la reacción que una vez diluidas en metanol, se analizan mediante cromatografía de gases.

Una vez acabada la reacción se filtra el catalizador, se lava con abundante metanol, y un último lavado con acetona, se guarda en vacío y a una temperatura de 50°C para un estudio posterior de recuperación.

4.3 Determinación de resultados

El análisis de la reacción entre el glicerol y acetona para la síntesis de solketal se llevó a cabo mediante cromatografía de gases por el siguiente método:

-Cromatógrafo: Agilent Technologies 7890 A

-Columna: Inferno ZB-5HT

-Temperatura del detector (FID): 250°C

-Temperatura del inyector: 250°C

-Gas portador: Helio

-Flujo: 2.47 ml/min

-Presión en la cabeza de columna: 27,425 psi

Se trabajó con un programa de temperaturas descrito a continuación:

- $T_0 = 80^\circ\text{C}$

- $t_0 = 3 \text{ min}$

- $v_1 = 20^\circ\text{C} / \text{min}$

- $T_1 = 220^\circ\text{C}$

- $t_1 = 10 \text{ min}$

Utilizando este método se han obtenido los siguientes tiempos de retención:

-Glicerol: 3,5-5 min (pico muy ancho)

-Solketal: 3,0 min

-1-metilnaftaleno: 7,1 min

4.4 Recta de calibrado

La calibración se realizó mediante cromatografía de gases a partir de solketal puro, utilizando como patrón interno el 1-metil naftaleno

Se pesaron las cantidades correspondientes para la realización de la recta de calibrado, y posteriormente se disolvieron en 15ml de MeOH.

Los pesos de solketal y patrón para las disoluciones de calibrado se muestran a continuación:

Tabla 10. *Cantidades de solketal y patrón para las disoluciones de calibrado*

Masa Solketal (g)	27,8	59,6	102,5	202,6	312,9	352,1	401,0	506,3
Masa de patrón (g)	31,4	36,4	29,9	32,6	32,4	35,1	37,9	46,3

La recta de calibrado presenta la siguiente forma:

$$\frac{\text{Masa solketal}}{\text{Masa patrón}} = 2.5991 * \frac{\text{Área solketal}}{\text{Área patrón}} + 0.3295 \quad R^2 = 0.999$$

Para el cálculo del rendimiento de la reacción, utilizamos la siguiente fórmula:

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{\text{Moles Solketal}}{\text{Moles Glicerol}} * 100$$

Para conocer los moles de solketal, calculamos la masa del solketal a través de la ecuación de la recta de calibrado y dividimos para su peso molecular (132,158). Para la obtención de los moles de glicerol, dividimos la masa pesada en la balanza entre su peso molecular (92,09).

5-CONCLUSIONES

Tras la síntesis y estudio de los carbones procedentes de materias primas renovables como catalizadores en la síntesis de solketal, se puede concluir que:

- El uso de lignina como material de partida no ha permitido la obtención de carbones que hayan podido ser utilizados como catalizadores en la reacción elegida, siendo necesaria su mezcla con glucosa para la síntesis de propiedades adecuadas.

-La celulosa parece ser un firme candidato a sustituir a la glucosa como materia prima para la obtención de carbones hidrotermales sulfonados y su posterior utilización como catalizadores heterogéneos ácidos.

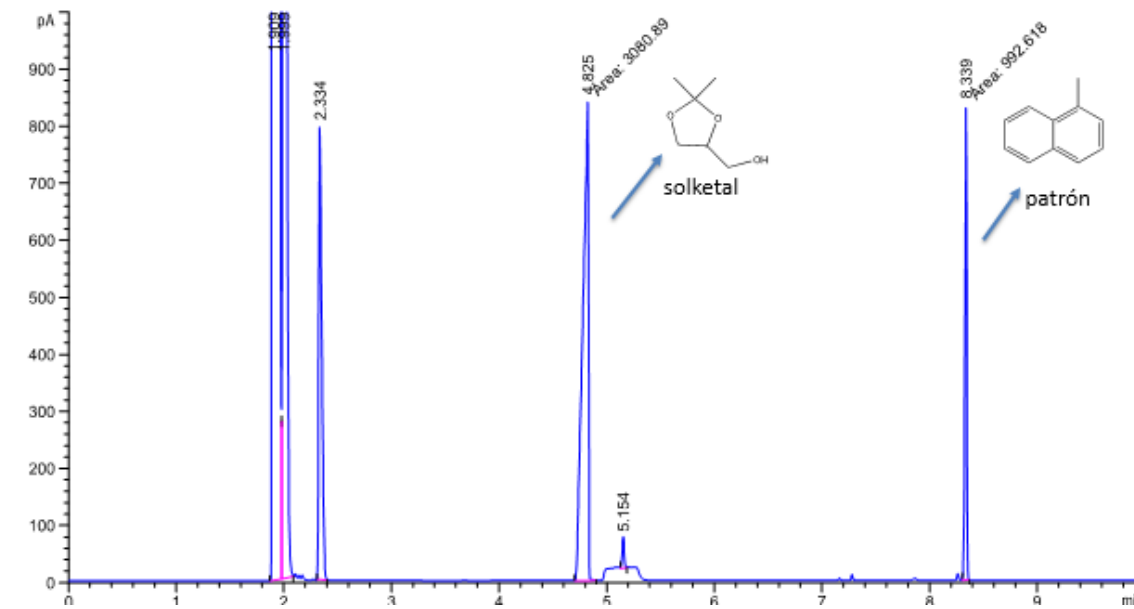
- De todos los sólidos ensayados, los obtenidos por tratamiento hidrotermal de celulosa y posterior sulfonación son los que ha mostrado un mejor comportamiento como catalizadores en la síntesis de solketal, proporcionando unos rendimientos, en torno al 85%, y siendo recuperables en varios ciclos de reacción.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. Gallezot. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 1538-1558.
- [2] A. Corma, S. Iborra, A. Velty. *Chem. Rev.* 2007, 107, 2411-2502.
- [3] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra. *Green Chem.* 2014, 16, 516-547.
- [4] <http://biodiesel.com.ar/propiedades-y-beneficios-del-biodiesel>. Junio 2016.
- [5] <http://www.infinita.eu/biodiesel.php>. Junio 2016.
- [6] J.I. García, H. García-Marín, E. Pires. *Green Chem.* 2014, 16, 1007.
- [7] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner. *Green Chem.* 2008, 10, 13-30.
- [8] C.X.A da Silva, L.C. Gonçalves, C.J.A. Mota. *Green Chem.* 2009, 11, 38.
- [9] G. Vicente, J.A. Melero, G. Morales, M. Paniagua, E. Martín. *Green Chem.* 2010, 12, 899-907.
- [10] B. Delfort, I. Durand, A. Jacker, T. Lacombe, X. Montagne, F. Paille. *U.S Pat.*, 2005, 6890364.
- [11] H. García, J.I. García, J.M. Fraile, J.A. Mayoral. *Chimica Oggi*, 2009, 26 (3), 10-12.
- [12] V. Millot. *US Pat.*, 2005, 6896986.
- [13] R.G. Henry. *US. Pat.*, 1998, 5801136.
- [14] F. Mottu, A. Laurent et al. *J Pharm Sci. Technol.* 2000, 54, 456-469.
- [15] A.R. Kambuhapura, R. Roelandts et al. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 1999, 53, 110-114.
- [16] J.R. Dodson, T. d C.M. Leite, N.S. Pontes, B.P. Pinto, C.J.A. Mota. *ChemSusChem*, 2014, 7, 2728-2734.
- [17] P. Manjunathan, S.P. Maradur, A.B. Halgeri, G.V Shanbhag. *J. Mol. Catal. A*, 2015, 396, 47-54.
- [18] B. Mallesham, P. Sudarsanam, G. Raju, M Reddy. *Green Chem.* 2013, 15, 478.
- [19] G.S Nair, E. Adrijanto, A. Alsame, I.V. Kozhevnikov, D.J. Cooke, D.R. Brown, N.R. Shiju. *Catal. Sci. Technol.*, 2012, 2, 1173-1179.
- [20] C-N. Fan, C-H. Xu, C-Q. Liu, Z-Y. Huang, J-Y. Liu, Z-X. Ye. *React. Kinet. Mech. Catal.*, 2012, 107, 189-202.
- [21] R. Rodrigues, M. Gonçalves, D. Mandelli, P.P. Pescarmona, W.A. Carvalho. *Catal. Sci. Technol.* 2014, 4, 2293.
- [22] S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara. *Solid State Sci.* 2010, 12, 1029-1034
- [23] J.M. Fraile, E. García-Bordejé, L. Roldán. *J. Catal.*, 2012, 289, 73-79.
- [24] J.M. Fraile, E. García-Bordejé, E. Pires, L. Roldán. *Carbon.* 2014, 77, 1157-1161.
- [25] C. De la Calle, J.M. Fraile, E. García-Bordejé, E. Pirés, L. Roldán. *Catal. Sci. Technol.*, 2015, 5, 2897-2903
- [26] Trabajo Fin de Grado. Raúl Grima Lechón. *Biorrefinería: Obtención de productos de valor añadido.* 2015.
- [27] K. Tekin, F.D. Pileidis, M.K. Akalin, S. Karagöz. *Clean Techn Environ Policy*, 2016, 18, 331-338.

7-ANEXOS

7.1 Cromatogramas



Reacción test de síntesis de solketal catalizada por carbón hidrotermal 215°C (20h)