

UNIVERSIDAD DE GRANADA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA



TESIS DOCTORAL

**POLICARBONATO DE BISFENOL A COMO
PRECURSOR DE ADSORBENTES CARBONOSOS**

LAURA MÉNDEZ LIÑÁN

Granada, Junio de 2010

Editor: Editorial de la Universidad de Granada
Autor: Laura Méndez Liñán
D.L.: GR 3224-2010
ISBN: 978-84-693-4364-7

POLICARBONATO DE BISFENOL A COMO PRECURSOR DE ADSORBENTES CARBONOSOS

Por

LAURA MÉNDEZ LIÑÁN

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias
Sección Químicas

Fdo.: Laura Méndez Liñán
Ingeniero Químico

Los directores de Tesis

Prof. Dr. D. F. Javier López Garzón
Catedrático de Universidad
Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Granada

Prof. Dr. D. Manuel J. Pérez Mendoza
Profesor Titular de Universidad
Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Granada

*a mis padres,
a mi pequeña Claudia,
y a David*

AGRADECIMIENTOS:

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mis directores de Tesis, los profesores Dr. D. Francisco Javier López Garzón y Dr. D. Manuel José Pérez Mendoza, por darme la oportunidad de trabajar con ellos, por depositar su confianza en mi y por su buen trato a lo largo de estos años. También quiero extender este agradecimiento al resto de miembros que forman o han formado parte del grupo de investigación durante estos años: Prof. Dra. Dña. María Domingo García, Prof. Dra. Dña. Inmaculada Fernández Morales, Dra. M^a del Carmen Almazán Almazán y Eloísa Fernández López. Todos han colaborado en la realización de este trabajo. Agradezco a todos su apoyo, orientación, atención y dedicación.

A los compañeros de andadura en esto del doctorado, Sergio, M^a Ángeles, Ana, Belén, las Elsas, Carmen, Silvia y Antonio Cala (esos desayunos...) y a las demás "juventudes" del departamento (Elisa, Fátima, Antonio...). Todos han hecho muy agradable mi estancia aquí durante estos cuatro años.

A todos los miembros del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada y en especial, a los que han tutelado y compartido docencia conmigo por su trato amable y sobre todo por su paciencia. Gracias Mari Carmen por tu gran apoyo.

Quiero agradecer también a los doctores Dña. Amelia Martínez Alonso, del Instituto Nacional del Carbón (CSIC, Oviedo), y D. Manuel Melguizo Guijarro, del Departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Universidad de Jaén, y a sus colaboradores, su aportación en la elaboración de este trabajo. Gracias a ellos he conocido con más profundidad las técnicas tan interesantes con las que trabajan.

Asimismo, agradezco al Vicerrectorado de Investigación la concesión de una beca del Programa de Formación de Investigadores del Plan Propio de la Universidad de Granada, sin la cual el desarrollo de este trabajo no hubiera sido posible.

Por último, y no por ello menos importante, agradezco y dedico esta Tesis a mi familia, la cual me ha apoyado siempre en todas mi decisiones, tanto profesionales como personales. Mis padres, José M^a Méndez Alcázar y Concepción Liñán Nogueras, se han preocupado siempre de ofrecerme la mejor educación posible, depositando una gran confianza en mí y ayudándome en todo momento. También agradezco a mis tíos Felisa y Diego Javier Liñán Nogueras, los cuales llevan muchos años ligados a la Universidad de Granada, por familiarizarme con esta Institución desde pequeña y haberme animado a estudiar la carrera y el doctorado. Gracias tía Feli por estar siempre ahí. Extiendo estos agradecimientos al resto de familiares y amigos, sin olvidarme de los que ya no están con nosotros.

A David Salado Palacios tengo que agradecerle su paciencia infinita, su apoyo incondicional, su comprensión y sus sacrificios. Mil gracias por todo. Y a nuestra hija Claudia le mando un beso muy fuerte porque a veces ha demostrado tener más paciencia conmigo que yo con ella.

ÍNDICE

CONTENIDOS	vi
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
1. EL CARBÓN ACTIVADO	3
1.1. Preparación de carbones activados.....	4
1.2. Estructura física.....	7
1.3. Estructura química.....	12
2. PREPARACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DE POLÍMEROS	16
2.1. Carbones activados a partir de polímeros.....	16
2.2. El problema de los residuos plásticos.....	17
2.3. Policarbonato de bisfenol A como precursor de carbones activados.....	22
BIBLIOGRAFÍA.....	30
CAPÍTULO II. MÉTODOS EXPERIMENTALES Y TÉCNICAS	35
1. CARACTERIZACIÓN FÍSICA	38
1.1. Análisis elemental.....	38
1.2. Difracción de rayos-X.....	39
1.3. Microscopía electrónica de barrido.....	40
1.4. Microscopía de fuerzas atómicas.....	40
1.5. Porosimetría de mercurio.....	41

1.6. Caracterización mediante adsorción de N ₂ y CO ₂	42
1.6.1. Isotermas de adsorción: clasificación.....	42
1.6.2. La ecuación de B.E.T.....	46
1.6.3. Ecuación de Dubinin-Radushkevich.....	47
1.6.4. Interpretación de los datos.....	54
1.6.5. Método α_s de Sing.....	55
1.6.6. Experimental.....	59
1.7. Simulación molecular del proceso de adsorción.....	60
2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA.....	64
2.1. Análisis termogravimétrico.....	64
2.2. Espectroscopia infrarroja.....	65
2.2.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.....	65
2.2.2. Espectroscopia infrarroja con reflexión total atenuada.....	66
2.3. Valoración de grupos químicos.....	68
2.4. Desorción a temperatura programada.....	69
2.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X.....	70
2.6. Espectrometría de masas de alta resolución.....	74
2.7. Resonancia magnética nuclear de ¹³ C en estado sólido.....	76
3. TRATAMIENTO CON PLASMAS DE GASES.....	80
4. ADSORCIÓN DE GASES A ELEVADA PRESIÓN.....	85
BIBLIOGRAFÍA.....	93

CAPÍTULO III. PIRÓLISIS DEL POLICARBONATO DE BISFENOL A	97
1. ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DEL PC	99
1.1. Introducción	99
1.2. Experimental	101
1.2.1. Preparación de las muestras	101
1.2.2. Métodos experimentales	103
1.3. Resultados	105
2. OBTENCIÓN DEL CARBONIZADO MEDIANTE PIRÓLISIS DE PC	131
2.1. Introducción	131
2.2. Experimental	132
2.2.1. Preparación de la muestra	132
2.2.2. Métodos experimentales	133
2.3. Resultados	134
3. PIRÓLISIS DE PC PREVIAMENTE TRATADO CON PLASMAS	146
3.1. Introducción	146
3.2. Experimental	146
3.2.1. Preparación de las muestras	146
3.2.2. Métodos experimentales	149
3.3. Resultados	150
3.3.1. Efecto de los plasmas de oxígeno y nitrógeno en el PC	150
3.3.2. Pírolizados a partir de PC pretratado con plasmas de O ₂ y N ₂	168
4. PIRÓLISIS DE PC EN REACTOR CERRADO	173
4.1. Introducción	173

4.2. Experimental.....	174
4.2.1. Preparación de las muestras.....	174
4.2.2. Métodos experimentales.....	175
4.3. Resultados.....	176
CONCLUSIONES.....	184
BIBLIOGRAFÍA.....	188
APÉNDICE.....	193
CAPÍTULO IV. ACTIVACIÓN.....	203
1. DESARROLLO DE LA MICROPOROSIDAD.....	205
1.1. Introducción.....	205
1.2. Experimental.....	206
1.2.1. Preparación de las muestras.....	206
1.2.2. Métodos experimentales.....	210
1.3. Resultados.....	211
2. DESARROLLO DE LA MESO Y MACROPOROSIDAD.....	239
2.1. Introducción.....	239
2.2. Experimental.....	240
2.2.1. Elección de los agentes activantes.....	240
2.2.2. Preparación de las muestras.....	244
2.2.3. Métodos experimentales.....	247
2.3. Resultados.....	247
CONCLUSIONES.....	263
BIBLIOGRAFÍA.....	266

APÉNDICE.....	269
CAPÍTULO V. ADSORCIÓN DE GASES A ELEVADA PRESIÓN.....	275
1. INTRODUCCIÓN.....	277
1.1. Almacenamiento de metano.....	278
1.2. Almacenamiento de hidrógeno.....	280
2. EXPERIMENTAL.....	287
3. RESULTADOS.....	289
3.1. Adsorción de CH ₄ a 273 K.....	290
3.2. Adsorción de H ₂ a 77 y 273 K.....	300
3.3. Adsorción de CO ₂ a 273 K.....	314
CONCLUSIONES.....	320
BIBLIOGRAFÍA.....	322
APÉNDICE.....	325

CONTENIDOS

La presente Memoria propone el empleo del policarbonato de bisfenol A como precursor de carbones activados para actuar como adsorbentes selectivos en aplicaciones de adsorción, separación y almacenamiento de gases. Se persigue así, además de obtener materiales con un elevado valor añadido desde un punto de vista tecnológico a partir de un material de desecho, poder dar una solución a la acumulación de residuos de policarbonato y a los problemas de reciclaje que representa.

Se pretende alcanzar un conocimiento lo más profundo y completo posible sobre la influencia que tienen las condiciones de los tratamientos a los que el policarbonato de bisfenol A será sometido sobre las propiedades de los adsorbentes resultantes.

Esta Memoria esta estructurada en cinco Capítulos, cuyos contenidos son los siguientes:

- El Capítulo I es una introducción en la que se hace una revisión del uso de los materiales carbonosos como adsorbentes y los diferentes precursores utilizados en su preparación.
 - El Capítulo II describe los métodos experimentales empleados en la obtención de las muestras, y las técnicas utilizadas para su caracterización, tanto en el aspecto textural como en lo referente a la naturaleza química de la superficie.
 - En el Capítulo III se aborda el estudio de la pirólisis del precursor. Además de la pirólisis convencional, que incluye un estudio completo del proceso
-

de degradación térmica del polímero, se estudian otras variantes, como son el pretratamiento del polímero con plasmas de gases y la pirólisis en reactor cerrado, con objeto de mejorar tanto el rendimiento del proceso como las características de los materiales carbonosos resultantes.

- En el Capítulo IV se estudia el desarrollo de la porosidad de los materiales mediante distintos tratamientos realizados a la muestra obtenida mediante pirólisis convencional y al propio polímero de partida. En la caracterización de las muestras se presta especial atención a la determinación de la textura porosa de las diferentes muestras (cantidad de micro, meso y macroporos).
- El Capítulo V consiste en un estudio experimental, mediante procesos de adsorción a alta presión, sobre la aplicación de los materiales obtenidos en el capítulo anterior para el almacenamiento de gases de interés energético.

Algunos de los resultados recogidos en la presente memoria han sido publicados en la revista *Energy and Fuels*, de la American Chemical Society:

- *Energy and Fuels*. DOI:10.1021/ef901525b, 2010.

"Carbon Adsorbents from Polycarbonate Pyrolysis Char Residue: Hydrogen and Methane Storage Capacities"

Asimismo, dichos resultados han sido presentados en varios congresos y reuniones científicas:

- IX Reunión del Grupo Español del Carbón. Teruel, 2007.

"Preparación de Carbones Activos a Partir de Policarbonato de Bisfenol A. Análisis Textural y Químico-Superficial"

- Carbons for Energy Storage and Environmental Protection 2009 Conference (CESEP'09). Torremolinos (Málaga), 2009.

"CH₄ and H₂ Adsorption on Activated Carbons from Bisphenol A Polycarbonate"

- VI Simposio de Investigadores Jóvenes. Granada, 2009.

"Almacenamiento de Gases Energéticos en Carbones Activados Derivados de Policarbonato"

- X Reunión del Grupo Español del Carbón. Gerona, 2010.

"Pirólisis de Policarbonato para la Obtención de Carbones Activados: Estudio Mediante HRMS y ¹³C-NMR"

"Pretratamiento de Policarbonato con Plasmas: Influencia en las Características del Carbonizado"

"Carbones Activados a partir de Policarbonato: Carbonización-Activación en una Sola Etapa"

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN



EL CARBÓN ACTIVADO

PREPARACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DE POLÍMEROS

1. EL CARBÓN ACTIVADO

El carbón activado es un material carbonoso en el que se ha generado, por medio de diferentes tratamientos, un sistema poroso altamente desarrollado. Generalmente, el residuo carbonoso producto de un proceso de pirólisis, es sometido a reacción con gases oxidantes (como CO_2 o aire), con vapor de agua, o con agentes químicos (como el H_3PO_4 , ZnCl_2 , KOH , etc.), con objeto de crear/aumentar su porosidad¹. De esta manera, los carbones activados desarrollan una capacidad de adsorción extraordinariamente elevada.

Mediante el control adecuado de los procesos de carbonización y activación se puede obtener una gran variedad de carbones activados que posean diferentes distribuciones de tamaño de poros y diferentes capacidades de adsorción. Este control del proceso de activación es complejo pero fundamental ya que las características texturales desarrolladas en esta etapa, van a determinar las potenciales aplicaciones del material. Actualmente, el principal reto, más que en conseguir una elevada capacidad, se centra en desarrollar carbones activados con una porosidad altamente selectiva para aplicaciones específicas.

El carbón activado constituye uno de los adsorbentes más versátiles por su alta superficie específica (entendida esta como superficie de la interfase sólido-gas que ofrece el material a un determinado adsorbato), distribución polimodal de tamaño de poro, estructura porosa en forma de rendija y por su capacidad de presentar diferentes tipos de naturaleza química en su superficie¹. Por tanto, sus principales aplicaciones están relacionadas con su capacidad para ofrecer una elevada superficie de contacto sólido-

fluido¹ como recuperación de disolventes, control de las emisiones de vapores de gasolina, control de gases industriales, separación de gases, eliminación de olores en depuradoras de aguas residuales o soporte de catalizadores. También está ampliamente extendido su uso en fase líquida. En este sentido, las principales aplicaciones están relacionadas con el tratamiento de aguas (potables y residuales), decoloración de edulcorantes, procesos en la industria alimenticia y purificación de productos químicos y farmacéuticos.

Prácticamente cualquier material orgánico con elevado contenido en carbono es susceptible de ser utilizado como precursor de un carbón activado. Los carbones activados obtenidos industrialmente generalmente provienen de madera, residuos forestales, huesos y cáscaras de frutos, turba, brea, coque, lignito y otros carbones minerales²⁻⁹. Recientemente, también se están usando otros materiales como polímeros y fibras naturales o sintéticas como productos de partida¹⁰⁻¹⁵.

Un precursor adecuado es aquel que cuenta con: elevado contenido en carbono, buena disponibilidad y bajo coste, bajo contenido en materia mineral y en el que el carbón resultante sea susceptible de ser activado de manera efectiva para desarrollar una capacidad de adsorción adecuada.

1.1. Preparación de carbones activados

Carbonización y activación

En la carbonización, el precursor es sometido a elevadas temperaturas (generalmente superiores a los 800 °C) en atmósfera inerte para eliminar las sustancias volátiles y dejar un residuo carbonoso sólido. Durante la

eliminación de volátiles, la salida de los gases y vapores del precursor produce una porosidad “incipiente” en el carbonizado, la cual se desarrolla posteriormente cuando el residuo carbonoso se somete a la etapa de activación. Esta consiste en hacer reaccionar al agente activante con el material carbonizado de forma que se produzca una eliminación selectiva de átomos de carbono (“quemado selectivo”) que va horadando progresivamente al carbonizado, desarrollando una extensa red de poros, hasta transformarlo en un carbón activado.

En cuanto a la naturaleza del agente activante, existen dos grandes tipos de activación: la denominada activación física^{1,16} y la activación química^{1,17}:

- En la activación física, los agentes activantes que se suelen usar son gases moderadamente oxidantes. Principalmente aire, vapor de agua y CO_2 ¹⁸. Estos agentes dan lugar a reacciones químicas que eliminan selectivamente átomos de carbono (aquellos más reactivos) produciendo así la porosidad.
 - En la activación química, el precursor se hace reaccionar con un agente químico. En este tipo de activación, se hace necesaria una etapa posterior de lavado del carbón activado para eliminar los restos del agente activante. Existen numerosos compuestos que podrían ser usados como agentes activantes, sin embargo los más usados son el cloruro de zinc (ZnCl_2)⁶, el ácido fosfórico (H_3PO_4)^{8,9,14} y el hidróxido de potasio o sodio (KOH ó NaOH)^{2,7}.
-

Post-tratamientos

Además de los métodos específicos de preparación de carbones activados, hay que tener en cuenta que, en muchas ocasiones, es necesario producir variedades de carbón especiales, por lo que una vez fabricados es necesario proceder a realizar tratamientos posteriores que los modifiquen¹. Así, es bastante común (para aplicaciones como la industria farmacéutica) que se deba eliminar la mayor parte de las impurezas inorgánicas (cenizas). Para esto, se suele lavar el carbón con ácidos como el clorhídrico, lo que debe ir seguido de un lavado exhaustivo con agua². En el caso de carbones preparados a partir de materiales lignocelulósicos, este simple tratamiento puede reducir el contenido en cenizas a valores por debajo del 1%, suficiente para la mayoría de las aplicaciones. La reducción de las cenizas es más difícil en carbones preparados a partir de carbones minerales como la hulla, por el elevado contenido en compuestos inorgánicos del precursor.

Puesto que las propiedades adsorbentes del carbón activado vienen también condicionadas por la naturaleza química de su superficie, es bastante común someter el carbón a tratamientos adicionales para modificar parcialmente su superficie a nivel químico. Si la modificación implica el aumento del contenido en grupos superficiales de oxígeno, los tratamientos más importantes son la oxidación con aire, ozono, ácido nítrico, persulfato amónico o peróxido de hidrógeno¹⁹⁻²². La elección de uno u otro tratamiento estará basada en el número y tipo de grupos que se deseen introducir. En cambio, si se busca el reducir el contenido de dichos grupos, se recurre a tratamientos de desorción en helio o hidrógeno a alta temperatura para eliminar parcial o totalmente los grupos superficiales de oxígeno. Otras posibles modificaciones del carbón activado pueden estar relacionadas con la

introducción de grupos halogenados con cloro²³ o bromo²⁴, de grupos derivados del azufre con sulfuro de hidrógeno^{25,26} y de grupos nitrogenados con amoníaco²⁷⁻²⁹. Se tiene así un amplio abanico de posibilidades para poder funcionalizar el carbón activo y hacerlo más selectivo, aumentando las posibilidades de retención de compuestos específicos.

Una aproximación diferente es la impregnación del carbón activado con determinados productos químicos. Así, carbones que se han utilizado para la protección frente a gases tóxicos en guerra química, como por ejemplo el cianuro de hidrógeno o el cloruro de cianógeno, se han impregnado con sales de cromo y cobre³⁰⁻³². El carbón activado impregnado con yoduro potásico o con aminas es utilizado en los reactores nucleares para la retención de compuestos de yodo radiactivos^{33,34}. Para la purificación de agua potable es bastante normal utilizar carbones activados impregnados con pequeñas proporciones de plata, por su efecto bactericida³⁵. En el caso de la eliminación de olores de las plantas depuradoras de aguas residuales, el carbón activado suele ser impregnado con hidróxido sódico o potásico³⁶. El método de impregnación también se utiliza de cara a depositar metales en el carbón activado con vistas a su aplicación en procesos catalíticos³⁷.

1.2. Estructura física

Estructura

Basándose en análisis de difracción de rayos-X, ya en 1947 Riley³⁸ propuso dos tipos de estructura para los carbones activados, aunque hay que tener en cuenta que esta puede variar dependiendo del precursor utilizado. El primer tipo consiste en cristales elementales formados por láminas gráficas

superpuestas, diferenciándose del grafito en que estas láminas no están perfectamente orientadas respecto a su eje perpendicular más común. El desplazamiento angular de una lámina respecto de otra está dispuesto al azar y las láminas se superponen irregularmente³⁸. Otros investigadores, como Biscoe y Warren,³⁹ ya habían previamente analizado mediante la misma técnica la estructura de materiales carbonosos y acuñaron el término turbostrático para definir este tipo de ordenamiento. Las dimensiones de los cristales pueden variar ampliamente, pero generalmente están formados por al menos tres láminas gráficas paralelas⁴⁰. El espaciado entre láminas en los carbones activados es mayor que en el grafito (0.344-0.365 nm)¹⁸. Riley³⁸ describe el segundo tipo de estructura de los carbones activados como una estructura desordenada, entrecruzada. Esta estructura se estabiliza, probablemente, mediante heteroátomos.

Una investigación similar de diferentes carbones permitió a Franklin⁴¹, en 1950, clasificar los materiales carbonosos en dos grupos: grafitizables (si tras un tratamiento térmico la estructura se "ordena" de manera similar a la del grafito) y no grafitizables (Figura 1¹⁸). Se ha observado⁴² que los precursores ricos en oxígeno inhiben la grafitización mientras que precursores con alto porcentaje C-H favorecen la formación de estructuras gráficas tridimensionales con un escaso desarrollo de la estructura porosa.

La estructura descrita anteriormente se desarrolla durante el proceso de carbonización, en el que la mayoría de los heteroátomos se eliminan mediante la descomposición pirolítica del precursor. El producto carbonizado posee así una estructura porosa muy poco desarrollada. Durante el proceso de activación, los espacios entre los cristales elementales se despejan, eliminándose los compuestos carbonosos menos organizados (más reactivos)

al igual que algunos átomos de carbono¹⁸. Por tanto, una oxidación selectiva del material intermicrocristalino y de los planos de los microcristales puede desarrollar un extenso sistema poroso. Los canales resultantes a través de las regiones gráficas y los espacios entre los microcristales del carbón activado, junto con las fisuras internas y paralelas a los planos gráficos, constituyen la estructura porosa, con una gran superficie específica que le confiere una elevada capacidad adsorbente¹⁸.

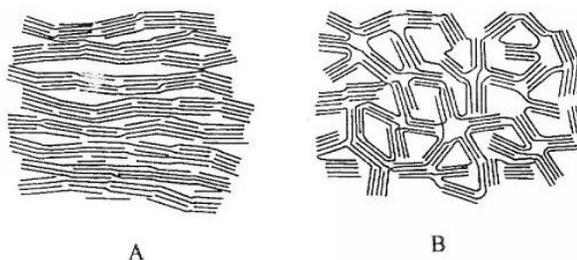


Figura 1.- (A) estructura de un carbón no grafitizable, (B) estructura de un carbón grafitizable.

Porosidad

De acuerdo con la IUPAC, la porosidad se puede clasificar, en función del tamaño de los poros, en tres grupos^{1,43,44}, los cuales quedan representados en la Figura 2. El tamaño de los poros en el que se basa esta clasificación hace referencia a la distancia entre las paredes del poro en el caso de que estos sean de tipo rendija, que es la situación más común en el caso de los carbones activados, o bien al radio equivalente del poro cuando éste es cilíndrico¹.

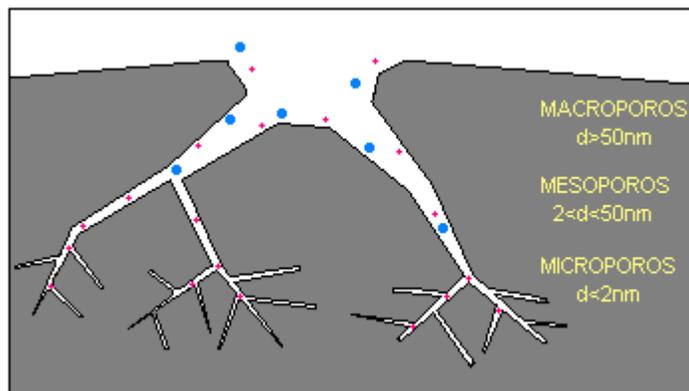


Figura 2.- Representación esquemática del sistema poroso de un carbón y clasificación de los poros según su tamaño (d = dimensión característica del poro). Los círculos representan las moléculas del adsorbato.

- Microporos: la anchura (distancia entre las paredes del poro en forma de rendija) no sobrepasa los 2 nm. Una clasificación más precisa distingue dos tipos de microporos: estrechos o ultramicroporos (hasta 0.7 nm) y anchos o supermicroporos (de 0.7 a 2.0 nm). Entre el 90 y 95% de la superficie total de un carbón activado puede corresponder a los microporos y, por tanto, la mayoría de la adsorción tiene lugar en ellos. Como consecuencia de la superposición de los potenciales de adsorción de las paredes opuestas al poro, el llenado de la microporosidad ocurre a muy bajas presiones relativas.
- Mesoporos: poros con anchuras comprendidas entre 2.0 y 50 nm. La superficie de los mesoporos es relativamente pequeña (en comparación con la de los microporos) en la mayoría de los carbones activados. En estos poros es en los que puede tener lugar el fenómeno de condensación capilar.
- Macroporos: con anchuras mayores de 50 nm. Pueden actuar como caminos por los que el adsorbato llega a los microporos. No son importantes desde el

punto de vista de la adsorción puesto que el área superficial correspondiente es pequeña, pero si que pueden afectar a la velocidad de difusión del adsorbato en la red de poros del carbón.

El área superficial y el volumen de poros pueden variar ampliamente de un tipo a otro de carbón activado. La conveniencia de un adsorbente para una aplicación concreta depende de la proporción en que se encuentran los poros del tamaño adecuado. Aunque, como ya se ha comentado, la mayor parte de la adsorción tiene lugar en los microporos, los mesoporos y los macroporos tienen un papel fundamental porque controlan el acceso del adsorbato a los primeros, ya que éstos casi siempre se sitúan en la superficie más interna de la partícula^{18,45}.

En principio, cabría pensar que a mayor superficie específica mejores serán las características como adsorbente del carbón activado, puesto que esto significa la existencia de un mayor número de centros de adsorción. Sin embargo, esto no siempre es cierto, ya que se ha de tener en cuenta la accesibilidad de la red porosa. Así, dependiendo del tamaño de las moléculas del adsorbato, puede suceder que éstas sean mayores que algunos de los poros y que por tanto no toda la superficie sea accesible a dichas moléculas⁴⁵. En general, un carbón principalmente microporoso podría ser adecuado para la adsorción de gases y vapores y para la separación de ciertos adsorbatos, mientras que la mesoporosidad y la macroporosidad bien desarrolladas son requeridas para la adsorción de solutos en disolución¹⁸. Por otro lado también hay que tener en cuenta tanto la geometría del poro como la del adsorbato. Así, por ejemplo, determinadas moléculas pueden penetrar en poros con geometría tipo rendija y no hacerlo en poros de dimensiones similares y geometría cilíndrica. Todo esto incide en la capacidad que pueden tener

algunos carbones para discriminar entre unos adsorbatos u otros, produciendo lo que se denomina adsorción selectiva. Muchas veces es interesante desarrollar materiales de este tipo, altamente selectivos hacia adsorbatos determinados, aunque posean menor superficie específica y más limitada capacidad total de adsorción.

Forma física

Las formas físicas más comunes en las que se presentan los carbones activados son de dos tipos: en polvo y granular¹. Los primeros presentan tamaños menores de 0.1 mm y los segundos presentan tamaños medios entre 1 y 5 mm. Los carbones activados granulares pueden dividirse en troceados, obtenidos por molienda de trozos de mayor tamaño, y conformados, obtenidos por peletización o extrusión de carbón en polvo. Existen además otros materiales carbonosos, como las fibras de carbón activadas, las telas y los fieltros de carbón activados, las estructuras monolíticas o las membranas de carbón.

1.3. Estructura química

La superficie de los materiales carbonosos, en particular los átomos de carbono de los bordes de los planos basales, pueden encontrarse combinados en proporción variable con otros átomos distintos al carbono (heteroátomos), dando lugar a lo que se conoce como grupos superficiales. Estos heteroátomos son principalmente oxígeno e hidrógeno y, o bien están presentes en el material original, o se incorporan a él durante el proceso de activación o los post-tratamientos¹. La superficie también puede contener

diferentes compuestos inorgánicos, que constituyen la materia inorgánica del carbón activado.

La superficie de un carbón activado está constituida básicamente por los planos basales de microcristales gráfiticos y por los bordes de estos planos que constituyen los lados de los microcristales^{17,46}. Si bien los planos basales son de naturaleza uniforme y no se espera la formación de grupos funcionales sobre los mismos, los bordes de los planos llevan asociada la presencia de átomos de carbono insaturados que actúan como grupos activos para la fijación de grupos funcionales. Dislocaciones y otros defectos, que generalmente se acumulan en el borde de los cristales gráfiticos, son también centros activos para la formación de grupos químicos sobre la superficie del carbón¹⁸. Estos grupos funcionales son de gran importancia puesto que condicionan la interacción con los diferentes adsorbatos y determinan el comportamiento químico del carbón.

Identificar y cuantificar los grupos químicos presentes en la superficie de los materiales carbonosos no es fácil y es necesario recurrir a diferentes técnicas que suelen ser complementarias¹. Entre ellas se pueden citar métodos potenciométricos, termométricos, polarografía, espectroscopia de infrarrojo y espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X. Como resultado general de estos estudios, se ha llegado a la conclusión de que sobre la superficie del carbón existen grupos de naturaleza ácida como pueden ser carboxilos, fenoles, lactonas, y otros que se recogen esquemáticamente en la Figura 3, así como grupos de naturaleza básica¹ como pironas, cromenos y óxidos. La mayoría de los grupos superficiales están, por tanto, relacionados con la presencia de funcionalidades de oxígeno. La naturaleza y cantidad de grupos oxigenados superficiales vienen determinadas por varios factores

como el área superficial, el tamaño de partícula, el contenido en materia inorgánica del carbón y el grado de activación del mismo¹. Normalmente el contenido en oxígeno disminuye al aumentar la temperatura de activación¹, debido a la inestabilidad de algunos de estos grupos a elevadas temperaturas.

Por otro lado, los átomos de carbono de los planos basales, poseen orbitales p que dan lugar a interacción π en la que los electrones están parcialmente deslocalizados dentro de estos planos basales, pudiendo actuar como grupos básicos de Lewis^{47,48}.

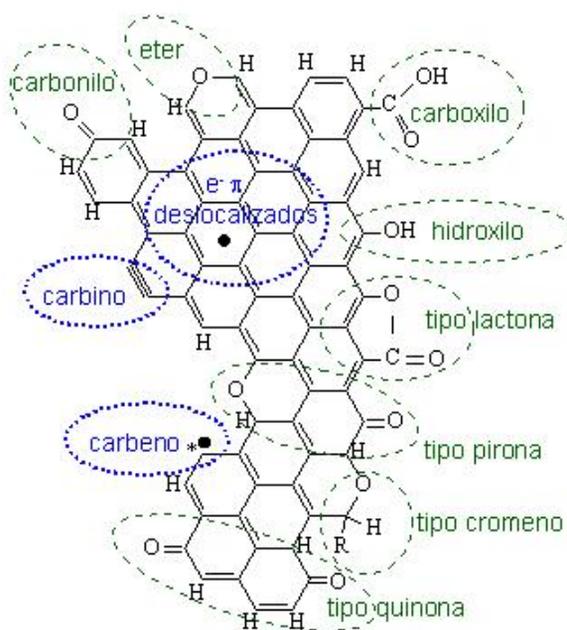


Figura 3.- Representación esquemática de los principales grupos superficiales oxigenados que pueden encontrarse en un carbón⁴⁹.

Por tanto, en la superficie del carbón se encuentran funciones tanto de carácter ácido como básico. Esto genera unas características superficiales anfóteras por lo que un carbón será globalmente ácido o básico dependiendo tanto de la concentración de estos grupos como de la fuerza como ácido o base de los mismos⁵⁰. La interacción química y la carga superficial del carbón dependerán también del pH del medio en el que se encuentre. Así, medios ácidos favorecerán la protonación de los centros de carácter básico produciendo un exceso de cargas positivas en la superficie del carbón mientras medios básicos producen la desprotonación de los grupos oxigenados, dejando un resto de carga negativa superficial.

2. PREPARACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DE POLÍMEROS

2.1. Carbones activados a partir de polímeros

Las propiedades y el comportamiento como adsorbente de un carbón activado están, fundamentalmente, condicionados por su estructura porosa y su química superficial, las cuales, a su vez, dependen del precursor utilizado y del método de preparación.

En lo que respecta al precursor, son ampliamente utilizados polímeros naturales lignocelulósicos³⁻⁹ como cáscara de almendra, hueso de aceituna o melocotón, madera de olivo y jara, pulpa de manzana, entre otros. El proceso de pirólisis y activación de estos precursores produce carbones activos con una porosidad bien desarrollada y una distribución de microporos, generalmente, polimodal¹⁸. Los carbones así obtenidos se comportan como buenos adsorbentes, pero la selectividad que presentan en la mayoría de las ocasiones es muy baja. Raramente pueden obtenerse distribuciones de poros tales que los carbones activados, así preparados, se comporten como tamices moleculares o como adsorbentes selectivos. El factor que determina en estos casos que la estructura porosa final sea polimodal puede relacionarse con la propia estructura irregular del polímero natural de partida. Es por ello por lo que utilizar un precursor con una estructura molecular regular puede constituir un adecuado punto de partida para la obtención de carbones activos con una distribución de microporos estrecha (unimodal) y, por tanto, con una elevada selectividad como adsorbentes.

Los polímeros orgánicos sintéticos como PVC¹⁰, PET¹¹, Saran⁵¹, polivinilacetileno¹², resinas fenólicas¹³ y resinas de alcohol polifurfurílico^{52,53} han sido ya utilizados como precursores de carbones activados debido al elevado contenido en carbono de su estructura. Los materiales preparados a partir de ellos presentan estrechas distribuciones de microporos, habiéndose comprobado el comportamiento como tamiz molecular de algunos de los carbones preparados^{11,15}. Estas estrechas distribuciones de poros son el reflejo de la estructura ordenada de dichos polímeros. Además, otra ventaja que poseen los polímeros orgánicos como precursores es su naturaleza química perfectamente definida, que genera materiales carbonosos sin contenido en materia inorgánica ni otro tipo de impurezas. Por tanto, este tipo de polímeros orgánicos pueden ser considerados como precursores adecuados de carbones activados en los que se desea mantener cierto control sobre la textura porosa generada, con objeto de incrementar su selectividad en los procesos de adsorción.

2.2. El problema de los residuos plásticos

La característica común a todos los materiales plásticos es que poseen una naturaleza polimérica. Los polímeros están formados por la unión repetitiva de unidades pequeñas de agrupaciones atómicas, denominadas monómeros, generando moléculas de gran tamaño (macromoléculas). En general, su estructura se puede considerar basada en esqueletos de tipo C-C que forman largas cadenas, como consecuencia de la gran capacidad que tiene el átomo de carbono para enlazarse consigo mismo. Asimismo, se encuentran presentes otros elementos, como el hidrógeno (H), oxígeno (O), cloro (Cl), azufre (S), silicio (Si) y fósforo (P)⁵⁴. Cuando a un material

polimérico se le incorporan ciertas sustancias, denominadas aditivos, para modificar sus propiedades, facilitar su transformación y mejorar su resistencia, el producto obtenido se denomina plástico⁵⁴.

El uso de estos plásticos se ha generalizado de manera extraordinaria en la sociedad moderna y su incorporación a la vida cotidiana se ha incrementado enormemente en los últimos cincuenta años. El problema reside en que, una vez que los plásticos han cumplido la misión para la que fueron creados, en la mayor parte de los casos pasan a formar parte del conjunto de residuos. Si bien hay una concienciación creciente hacia el reciclaje de este tipo de plásticos, en los países industrializados y con un alto nivel de desarrollo, el volumen de los residuos sólidos plásticos ha aumentado de tal manera que la situación ha llegado a ser crítica, representando este tipo de residuos un capítulo más de la problemática de la degradación ambiental. La acumulación de residuos se debe fundamentalmente a dos causas. La primera, al excesivo consumismo introducido por la cultura de "usar y tirar", y la segunda, a la aparición de productos de síntesis que la naturaleza no puede degradar con la celeridad que sería necesario de modo que algunos de ellos nunca desaparecerán por este solo efecto. Precisamente los plásticos, al ser productos de síntesis, son materiales muy resistentes y prácticamente inalterables a las condiciones medioambientales por lo que presentan larga vida y, aún en el caso de estar depositados en vertederos, su permanencia en ellos es superior a la de otros materiales⁵⁴.

Los residuos sólidos urbanos (RSU) son los que contienen el mayor porcentaje de la producción total de plásticos, pues es el sector del envase el que consume más cantidad de estos materiales. Dentro de los RSU, los

plásticos tan solo aportan el 7% en peso (Figura 4) aunque si se considera en volumen, su contribución llega a ser el 20% del total de los residuos.

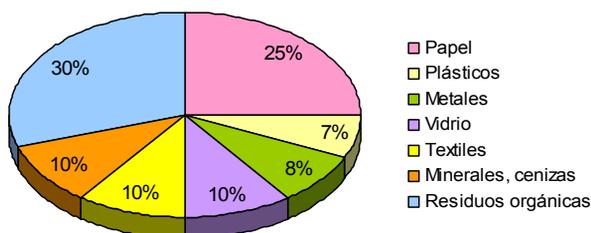


Figura 4.- Distribución por materiales de los residuos sólidos urbanos⁵⁴.

La reducción de los espacios disponibles para su uso como vertederos y el aumento de la conciencia medioambiental, junto con los cambios en las políticas medioambientales en los países industrializados, han dirigido la atención de los investigadores hacia el desarrollo de procesos de reciclaje adecuados y económicamente viables. Por lo tanto, el desarrollo de tecnologías de recuperación y reciclado y la participación de todos los estamentos implicados (industrias, gobiernos y ciudadanos) se considera actualmente una prioridad^{55,56} ya que, salvo algunas excepciones, estas tecnologías permanecen aún en fase experimental.

Como en cualquier otro material, en los plásticos también se aplica la norma de las tres erres típicas (RRR) para solucionar el problema de los residuos: reducir, reutilizar y reciclar. Para facilitar el proceso de reciclado es conveniente diseñar para reciclar, es decir, utilizar la mínima variedad de

plásticos en la fabricación de cualquier producto. La industria automovilística representa un ejemplo de esta situación.

A continuación se esquematizan⁵⁴ los diferentes procedimientos desarrollados para la disminución de los residuos plásticos:



Los distintos procesos de reciclado de los residuos sólidos plásticos se pueden agrupar en varias categorías^{54,57}: reciclado directo o mecánico, reciclado químico, la recuperación de monómeros o productos petroquímicos, y la recuperación de la energía que lleva asociada (valorización energética).

Recientemente, la atención se ha centrado en el reciclado para la obtención de monómeros con el objetivo de recuperar el valor económico y energético, como consecuencia del alto valor añadido que presentan los plásticos, frente a la materia prima de la que proceden: el petróleo. De acuerdo con Perugini y colaboradores⁵⁷, este tipo de reciclado consiste en una serie de procesos avanzados que conllevan la rotura de las cadenas poliméricas proporcionando una fuente de monómeros y moléculas pequeñas (líquidas o gaseosas) que pueden ser usadas como materia prima en la síntesis de nuevos productos petroquímicos. De esta manera se reduciría, en una parte

importante, la utilización del petróleo tanto para fines de síntesis como energéticos. Además de reducir el consumo de este recurso no renovable, se simplificarían de manera notable las operaciones de producción y transformación, con la consiguiente reducción de aporte energético, que a la vez va asociada a una menor contaminación medioambiental.

Estos procesos de reciclado que permiten recuperar moléculas de valor añadido conllevan el uso de elevadas temperaturas con objeto de romper los enlaces en la cadena polimérica y, dependiendo de las condiciones, son: pirólisis (“cracking” térmico en atmósfera inerte), gasificación (en atmósfera de oxígeno controlada) e hidrocracking (a elevada presión parcial de hidrógeno).

Entre ellos, la pirólisis surge como un método prometedor debido a que los cambios estructurales sufridos durante el tratamiento térmico transforman el alto contenido en hidrógeno y carbono del polímero en gases y líquidos combustibles limpios y con un elevado poder calorífico. Además, se puede aplicar a un amplio rango de residuos sólidos plásticos y la recuperación de estos gases reduce el efecto invernadero y las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera. Sin embargo, aparte de los gases y líquidos generados, es inevitable la obtención de un residuo sólido compuesto de carbón y materia mineral procedente del material de partida y que en muchos casos se emplea como carbón para combustión⁵⁵. No obstante, la manipulación de este residuo carbonoso constituye el mayor inconveniente de los procesos de reciclado basados en la pirólisis⁵⁸. Uno de los propósitos de este trabajo consiste en el estudio de la transformación de este residuo en carbones activados con elevada capacidad de adsorción.

2.3. Policarbonato de bisfenol A como precursor de carbones activados

El policarbonato de bisfenol A (comúnmente conocido como policarbonato) es un poliéster, con una estructura química repetitiva de moléculas de Bisfenol A unidas por grupos carbonato (-O-CO-O-) dando lugar a una cadena indefinida (Figura 5).

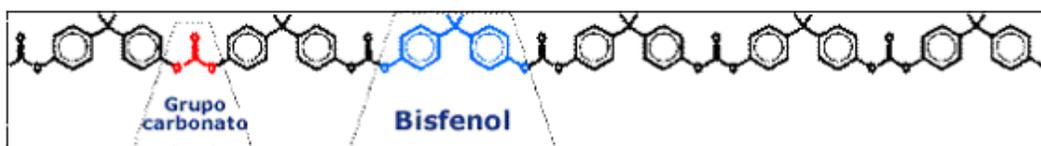


Figura 5.- Cadena de policarbonato.

El policarbonato toma su nombre de los grupos carbonato en su cadena principal (Figura 6).

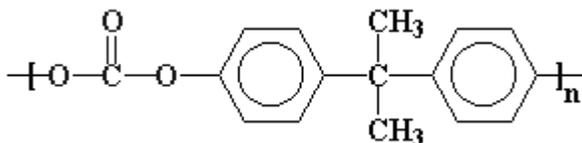


Figura 6.- Monómero del policarbonato de bisfenol A.

Pertenece al grupo de los denominados termoplásticos, que reciben tal nombre porque reblandecen llegando a fluir cuando se someten a calentamiento y vuelven a ser sólidos y rígidos cuando baja la temperatura. La estructura macromolecular de estos polímeros se puede representar como

una serie de cadenas poliméricas más o menos entrelazadas entre sí. Es este entrecruzamiento el que proporciona rigidez al polímero⁵⁴. Así, cuanto más largas sean las cadenas más fácilmente se entrelazarán unas alrededor de otras dificultando el movimiento de las mismas y provocando mayor rigidez.

Una propiedad interesante de este tipo de polímeros es que existe una temperatura característica a la que las cadenas adquieren suficiente energía como para desplazarse unas respecto a otras. A esta temperatura se le denomina temperatura de transición vítrea (Tg). A efectos termodinámicos tal transición puede representarse como un cambio de fase en la que la temperatura del polímero permanece constante ante un aporte de calor. La temperatura de transición vítrea es una temperatura clave y decisiva para cada polímero. Por debajo de ella el polímero es un sólido rígido, vítreo, como consecuencia de la congelación de movimientos de las cadenas poliméricas. A temperaturas superiores a la de transición vítrea, la movilidad de las cadenas hace que el polímero sea deformable con comportamiento plástico o elástico⁵⁴.

Finalmente, conviene destacar que los polímeros termoplásticos pueden presentar un determinado porcentaje de cristalinidad, es decir, que en determinadas zonas las moléculas del polímero no están distribuidas al azar sino que presentan cierto orden. Este grado de cristalinidad es importante pues informa del modo en que ha sido procesado el polímero así como la presencia de aditivos en el mismo⁵⁴.

Degradación térmica

Existen estudios sobre la degradación térmica del policarbonato de bisfenol A⁵⁹⁻⁶¹ que son interesantes para conocer los procesos que pueden verse involucrados cuando se somete el polímero a un proceso de pirólisis. Cuando la carbonización ocurre en atmósfera de nitrógeno, hay una primera etapa en la cual se produce una gran pérdida de peso que supone casi el 50% del total. Desaparecen fundamentalmente los grupos carbonato e isopropilideno, así como los átomos de hidrógeno de los anillos bencénicos en forma de dióxido de carbono, agua, metano, hidrógeno, etileno y acetona. Esta es la etapa principal de la degradación térmica y conlleva la descarboxilación, la dealquilación y la deshidrogenación. La temperatura a la que se produce varía mucho dependiendo de parámetros tales como velocidad de calentamiento, atmósfera (nitrógeno, aire o vacío) y flujo de gas (en el caso de nitrógeno y aire). Por debajo de 300 °C no aparece una pérdida de peso significativa, pero a partir de este punto se puede producir el descenso drástico de peso ocurriendo generalmente entre 400 y 500 °C. Posteriormente a esta etapa, se produce la degradación de los enlaces entre los átomos carbono de los anillos aromáticos.

Propiedades físicas

El policarbonato es un material amorfo, muy transparente, duro y resistente. Asimismo, presenta gran rigidez como consecuencia de la presencia de anillos aromáticos en la cadena principal. Presenta un aislamiento eléctrico medio. Es estable a ácidos diluidos, oxidantes y sales, pero no a las bases y se afecta por un gran número de disolventes orgánicos. Sufre tensofisuración (cuarteamiento por tensiones) con vapores orgánicos y

con detergentes. Presenta buena resistencia a la intemperie y al envejecimiento térmico. Sin embargo, se degrada por acción de la luz ultravioleta⁵⁴.

En concreto, el policarbonato de bisfenol A utilizado en este estudio ha sido suministrado por ALDRICH® y posee las siguientes propiedades físicas:

- Índice de fusión: 7 g/10 min. (300 °C/1.2 kg)
- Fuerza de impacto: 908 J/m (Izod, ASTM D 256, 22.7 °C)
- Constante dieléctrica: 2.96 (ASTM D 1501 MHz)
- Dureza: 118 (Rockwell R, ASTM D 785)
- Índice refractivo: 1.586
- Temperatura de transición vítrea: T_g (DSC) 149 °C
- Punto de reblandecimiento: 154 °C (Vicat, rate B, ASTM D 1525)
- Solubilidad en disolventes clorados: soluble
- Densidad: 1.2 g/ml a 25 °C

Aplicaciones

Esta combinación de características y propiedades ha conducido a que este polímero se utilice en muchas aplicaciones, algunas de las cuales se mencionan a continuación. El porcentaje que cada una de estas aplicaciones representa con respecto al uso total está recogido en el diagrama de sectores de la Figura 7.

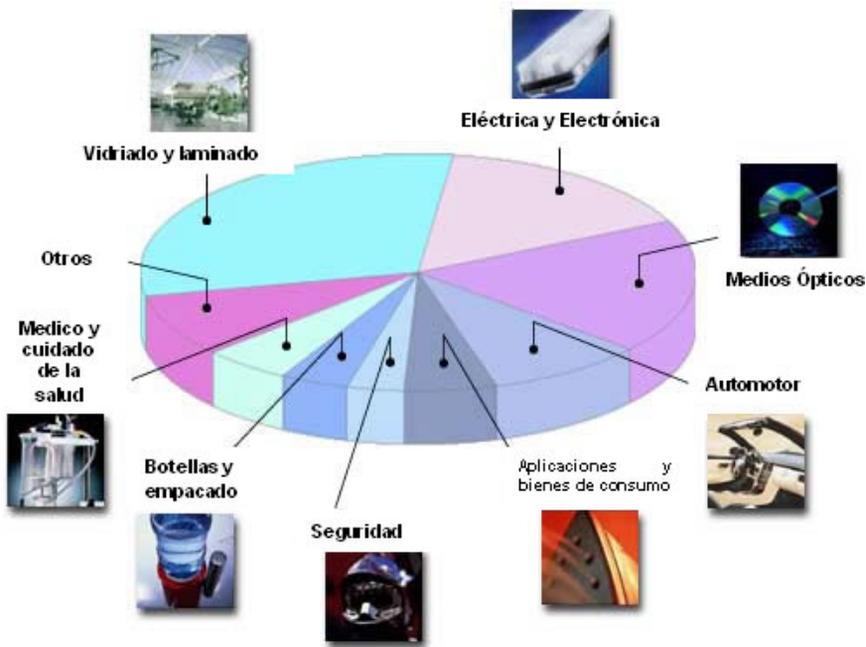


Figura 7.- Aplicaciones del policarbonato.

- Electricidad y electrónica: teléfonos móviles, ordenadores, máquinas de fax, cajas de fusibles, interruptores de seguridad, enchufes, enchufes de alto voltaje.
- Medios ópticos: discos compactos (CD's), DVD's y CD-Rom.
- Automotor: cubiertas del espejo, luces traseras, direccionales, luces de niebla y faros.
- Aplicaciones y bienes de consumo: calderas eléctricas, refrigeradores, licuadoras, máquinas de afeitar eléctricas y secadores de pelo.

- Tiempo libre y seguridad: cascos de protección personal ligeros, gafas de sol, gafas deportivas, visores resistentes, cubiertas de brújulas, lentes de uso común, luces de barcos y hebillas de botas de esquí.
- Botellas y envases: biberones, botellas de agua y leche, recipientes para microondas.
- Aplicaciones médicas y cuidado de la salud: incubadoras plásticas, dializadores de riñón, oxigenadores de sangre, conexiones para tubos, unidades de infusión, lentes para una visión correcta, tubos respiradores, utensilios esterilizables.
- Vidrios y láminas: cristales de seguridad, escudos de policías, láminas de esmaltado para invernaderos y estadios.

Producción

Otro modo de evaluar la importancia de este plástico en la sociedad actual, y como su uso se ha extendido de manera generalizada, consiste en analizar algunos de los datos de los sectores relacionados con la producción del policarbonato. Así, antes de 1999, todo el policarbonato consumido en nuestro país era importado. Sin embargo, la producción en España comenzó con la inauguración de la planta de Cartagena de la firma General Electric Plastics, fabricante de la resina Lexan. Esta planta cuenta con una capacidad de producción de 130000 toneladas anuales de policarbonato. En la base de datos del Instituto Nacional de Estadística se pueden encontrar datos más recientes. Los últimos publicados corresponden al año 2007. En la Encuesta Industrial de Productos se puede encontrar el policarbonato incluido en varios sectores:

- Sector 39: primeras materias plásticas y caucho sintético en formas primarias. El policarbonato aparece en este sector con el código 241604000. La producción total (ventas+existencias+reutilización) de 2007 esta cifrada en 261977 toneladas con un valor de 529 millones de euros.
- Sector 46: productos de materias plásticas. El policarbonato aparece dentro del grupo correspondiente a “planchas, placas, hojas, películas, cintas y tiras de materiales plásticos, sin reforzar ni combinar con otros materiales” con código 2521306100, producción total de 1781 toneladas y valor de 7.9 millones de euros.

Dentro de estos sectores el policarbonato se encuentra incluido en muchos otros apartados, sin especificar que tipos de polímeros se incluyen y de los que no es posible aportar cifras exactas. Lo que es evidente es que, como en todos los países industrializados, el policarbonato se encuentra totalmente incorporado a nuestra vida diaria (como el resto de plásticos) y representa un producto de consumo elevado, con niveles de producción y negocio importantes.

Reciclado

El policarbonato de bisfenol A es un material que, una vez utilizado, es desechado. Aunque, según se ha comentado, se han propuesto diversos caminos para el reciclado de estos residuos plásticos (despolimerización, pirólisis o combustión), la cantidad reciclada es mínima. Además, uno de los inconvenientes que presenta el reciclaje mediante pirólisis de este tipo de polímeros para recuperar productos moleculares, como pueden ser metano, etileno o acetona, es el residuo sólido carbonoso que se genera tras el

proceso⁵⁵⁻⁵⁸. La masa de este residuo sólido llega a ser del orden del 25% de la masa del polímero de partida. Sin embargo, este residuo carbonizado puede ser un interesante punto de partida para generar carbones activados, por todas las razones expuestas anteriormente. Por ello, el objeto de este trabajo se centra en estudiar la posibilidad de producir carbones activados a partir del residuo de pirólisis del policarbonato de bisfenol A. Esto puede servir para generar nuevas vías de optimización de los procesos de reciclaje de plásticos de desecho, disminuyendo así su acumulación en vertederos y depósitos urbanos.

BIBLIOGRAFÍA

1. Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli F. **Active Carbon**. Marcel Dekker, New York, 1988.
 2. Lozano-Castello D., Lillo-Rodenas M.A., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. *Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I. Activation by KOH*. **Carbon** 2001, 39 (5), 741-749.
 3. Stavropoulos G.G., Zabaniotou A.A. *Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue*. **Microporous and Mesoporous Materials** 2005, 82 (1-2), 79-85.
 4. Rodriguez-Reinoso F., Martin-Martinez J.M., Molina-Sabio M., Perez-Lledo I., Prado-Burguete C. *A comparison of the porous texture of 2 CO₂ activated botanical materials*. **Carbon** 1985, 23 (1), 19-24.
 5. Molina-Sabio M., Munecas M.A., Rodriguez-Reinoso F., McEnaney B. *Adsorption of CO₂ and SO₂ on activated carbons with a wide range of micropore size distribution*. **Carbon** 1995, 33 (12), 1777-1782.
 6. Olivares-Marin M., Fernandez-Gonzalez C., Macias-Garcia A., Gomez-Serrano V. *Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl₂*. **Applied Surface Science** 2006, 252 (17), 5967-5971.
 7. Olivares-Marin M., Fernandez-Gonzalez C., Macias-Garcia A., Gomez-Serrano V. *Preparation of activated carbons from cherry stones by activation with potassium hydroxide*. **Applied Surface Science** 2006, 252 (17), 5980-5983.
 8. Corcho-Corral B., Olivares-Marin M., Fernandez-Gonzalez C., Gomez-Serrano V., Macias-Garcia A. *Preparation and textural characterisation of activated carbon from vine shoots (Vitis vinifera) by H₃PO₄ - Chemical activation*. **Applied Surface Science** 2006, 252 (17), 5961-5966.
 9. Guo J., Lua A.C. *Textural and chemical properties of adsorbent prepared from palm shell by phosphoric acid activation*. **Materials Chemistry and Physics** 2003, 80 (1), 114-119.
 10. Qiao W.M., Yoon S.H., Korai Y., Mochida I., Inoue S., Sakurai T., Shimohara T. *Preparation of activated carbon fibers from polyvinyl chloride*. **Carbon** 2004, 42 (7), 1327-1331.
 11. Fernandez-Morales I., Almazan-Almazan M.C., Perez-Mendoza M., Domingo-Garcia M., Lopez-Garzon F.J. *PET as precursor of microporous carbons: preparation and characterization*. **Microporous and Mesoporous Materials** 2005, 80 (1-3), 107-115.
 12. Mavinkurve A., Visser S., Pennings A.J. *An initial evaluation of poly(vinylacetylene) as a carbon-fiber precursor*. **Carbon** 1995, 33 (6), 757-761.
 13. Tennison S.R. *Phenolic-resin-derived activated carbons*. **Applied Catalysis A-General** 1998, 173 (2), 289-311.
 14. Suarez-Garcia F., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D. *Nomex polyaramid as a precursor for activated carbon fibres by phosphoric acid activation. Temperature and time effects*. **Microporous and Mesoporous Materials** 2004, 75 (1-2), 73-80.
 15. Villar-Rodil S., Suarez-Garcia F., Paredes J.I., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D. *Activated carbon materials of uniform porosity from polyaramid fibers*. **Chemistry of Materials** 2005, 17 (24), 5893-5908.
 16. Hassler J.W. **Activated Carbon**. Chemical Publishing, New York, 1963.
 17. **Introduction to Carbon Technologies**. In: Marsh H., Heintz E.A., Rodriguez-Reinoso F., editors. Secretariado de Publicaciones, Universidad de Alicante, Alicante, 1997.
-

18. Rodríguez-Reinoso F., Linares-Solano A. *Microporous structure of activated carbons as revealed by adsorption methods*. In: Thrower P.A., editor. **Chemistry and Physics of Carbon**, vol 21, Marcel Dekker, New York, 1989.
 19. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M. *Modification of the surface chemistry of activated carbons*. **Carbon** 1999, 37 (9), 1379-1389.
 20. Moreno-Castilla C., Ferro-García M.A., Joly J.P., Bautista-Toledo I., Carrasco-Marín F. *Activated carbon surface modifications by nitric acid, hydrogen peroxide, and ammonium peroxydisulfate treatments*. **Langmuir** 1995, 11, 4386-4392.
 21. López-Garzon F.J., Domingo-García M., Pérez-Mendoza M., Álvarez P.M., Gómez-Serrano V. *Textural and chemical surface modifications produced by some oxidation treatments of a glassy carbon*. **Langmuir** 2003, 19 (7), 2838-2844.
 22. Domingo-García M., López-Garzon F.J., Pérez-Mendoza M. *Effect of some oxidation treatments on the textural characteristics and surface chemical nature of an activated carbon*. **Journal of Colloid and Interface Science** 2000, 222 (2), 233-240.
 23. Pérez-Cadenas A.F., Maldonado-Hodar F.J., Moreno-Castilla C. *On the nature of surface acid sites of chlorinated activated carbons*. **Carbon** 2003, 41 (3), 473-478.
 24. Hutson N.D., Attwood B.C., Scheckel K.G. *XAS and XPS characterization of mercury binding on brominated activated carbon*. **Environmental Science & Technology** 2007, 41 (5), 1747-1752.
 25. Korpíel J.A., Vidic R.D. *Effect of sulfur impregnation method on activated carbon uptake of gas-phase mercury*. **Environmental Science & Technology** 1997, 31 (8), 2319-2325.
 26. Hsi H.C., Rood M.J., Rostam-Abadi M., Chen S.G., Chang R. *Effects of sulfur impregnation temperature on the properties and mercury adsorption capacities of activated carbon fibers (ACFs)*. **Environmental Science & Technology** 2001, 35 (13), 2785-2791.
 27. Zawadzki J. *IR spectroscopy investigations of acidic character of carbonaceous films oxidized with HNO₃ solution*. **Carbon** 1981, 19 (1), 19-25.
 28. Xu L., Guo J., Jin F., Zeng H.C. *Removal of SO₂ from O₂-containing flue gas by activated carbon fiber (ACF) impregnated with NH₃*. **Chemosphere** 2006, 62 (5), 823-826.
 29. Cheng W., Dastgheib S.A., Karanfil T. *Adsorption of dissolved natural organic matter by modified activated carbons*. **Water Research** 2005, 39 (11), 2281-2290.
 30. Barnir Z., Aharoni C. *Adsorption of cyanogen chloride on impregnated active carbon*. **Carbon** 1975, 13 (5), 363-366.
 31. Chiou C.T., Reucroft P.J. *Adsorption of phosgene and chloroform by activated and impregnated carbons*. **Carbon** 1977, 15 (2), 49-53.
 32. Reucroft P.J., Chiou C.T. *Adsorption of cyanogen chloride and hydrogen-cyanide by activated and impregnated carbons*. **Carbon** 1977, 15 (5), 285-290.
 33. Billinge B.H.M., Docherty J.B., Bevan M.J. *The desorption of chemisorbed oxygen from activated carbons and its relationship to aging and methyl-iodide retention efficiency*. **Carbon** 1984, 22 (1), 83-89.
 34. Nacapricha D., Taylor C.G. *Quality control of nuclear charcoals: Particle size effect and trapping mechanism*. **Carbon** 1996, 34 (2), 155-163.
 35. Park S.J., Jang Y.S. *Preparation and characterization of activated carbon fibers supported with silver metal for antibacterial behavior*. **Journal of Colloid and Interface Science** 2003, 261 (2), 238-243.
-

36. Turk A., Mahmood K., Mozaffari J. *Activated carbon for air purification in New-York-City sewage-treatment plants*. **Water Science and Technology** 1993, 27 (7-8), 121-126.
 37. Maldonado-Hodar F.J., Moreno-Castilla C., Perez-Cadenas A.F. *Catalytic combustion of toluene on platinum-containing monolithic carbon aerogels*. **Applied Catalysis B-Environmental** 2004, 54 (4), 217-224.
 38. Riley H.L. *Amorphous carbon and graphite*. **Quarterly Reviews** 1947, 1 (1), 59-72.
 39. Biscoe J., Warren B.E. *An X-ray study of carbon black*. **Journal of Applied Physics** 1942, 13 (6), 364-371.
 40. Smisek M., Cerny S. **Active Carbon: Manufacture, Properties and Applications**. Elsevier, New York, 1970.
 41. Franklin R.E. *The interpretation of diffuse X-ray diagrams of carbon*. **Acta Crystallographica** 1950, 3 (2), 107-121.
 42. Smith T.D. *Amorphous carbon*. **Journal of the Chemical Society** 1952, (MAR), 923-927.
 43. **IUPAC-Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units**. In: Butterworths, editor. London, 1972.
 44. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T. *Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (recommendations 1984)*. **Pure and Applied Chemistry** 1985, 57 (4), 603-619.
 45. Martin-Martinez J.M. **Adsorción Física de Gases y Vapores por Carbones**. Universidad de Alicante, Alicante, 1988.
 46. Rodriguez-Reinoso F. *The role of carbon materials in heterogeneous catalysis*. **Carbon** 1998, 36 (3), 159-175.
 47. Menendez J.A., Phillips J., Xia B., Radovic L.R. *On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: In the search of carbons with stable basic properties*. **Langmuir** 1996, 12 (18), 4404-4410.
 48. Montes-Moran M.A., Menendez J.A., Fuente E., Suarez D. *Contribution of the basal planes to carbon basicity: an ab initio study of the H_3O^+ -p interaction in cluster models*. **Journal of Physical Chemistry B** 1998, 102 (29), 5595-5601.
 49. Página web: www.oviedo.es/personales/carbon/cactivo/qcasf.htm
 50. Mattson J.S., Mark H.B. **Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution**. Marcel Dekker, New York, 1971.
 51. Fernandez-Morales I., Guerrero-Ruiz A., Lopez-Garzon J., Rodriguez-Ramos I., Moreno-Castilla C. *Changes in the adsorption capacity of Saran carbons for some hydrocarbons by gas-chromatography*. **Carbon** 1984, 22 (2), 222.
 52. Perez-Mendoza M., Domingo-Garcia M., Lopez-Garzon F.J. *Modifications produced by O_2 and CO_2 plasma treatments on a glassy carbon: comparison with molecular gases*. **Carbon** 1999, 37 (9), 1463-1474.
 53. Perez-Mendoza M., Schumacher C., Suarez-Garcia F., Almazan-Almazan M.C., Domingo-Garcia M., Lopez-Garzon F.J., Seaton N.A. *Analysis of the microporous texture of a glassy carbon by adsorption measurements and Monte Carlo simulation. Evolution with chemical and physical activation*. **Carbon** 2006, 44 (4), 638-645.
-

54. Gomez-Anton M.R., Gil-Bercero J.R. **Los Plásticos y el Tratamiento de sus Residuos**. UNED, Madrid, 1997.
 55. Al-Salem S.M., Lettieri P., Baeyens J. *Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review*. **Waste Management** 2009, 29 (10), 2625-2643.
 56. Scheirs J. **Polymer Recycling: Science, Technology and Application**. Wiley, New York, 1998.
 57. Perugini F., Mastellone M.L., Arena U. *Life cycle assessment of mechanical and feedstock recycling options for management of plastic packaging wastes*. **Environmental Progress** 2005, 24 (2), 137-154.
 58. Ciliz N.K., Ekinci E., Snape C.E. *Pyrolysis of virgin and waste polypropylene and its mixtures with waste polyethylene and polystyrene*. **Waste Management** 2004, 24 (2), 173-181.
 59. Li X.G., Huang M.R. *Thermal degradation of bisphenol A polycarbonate by high-resolution thermogravimetry*. **Polymer International** 1999, 48 (5), 387-391.
 60. Jang B.N., Wilkie C.A. *The thermal degradation of bisphenol A polycarbonate in air*. **Thermochemica Acta** 2005, 426 (1-2), 73-84.
 61. Rivaton A., Mailhot B., Soulestin J., Varghese H., Gardette J.L. *Comparison of the photochemical and thermal degradation of bisphenol-A polycarbonate and trimethylcyclohexane-polycarbonate*. **Polymer Degradation and Stability** 2002, 75 (1), 17-33.
-

CAPÍTULO II

MÉTODOS EXPERIMENTALES Y TÉCNICAS



CARACTERIZACIÓN FÍSICA

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

TRATAMIENTO CON PLASMAS DE GASES

ADSORCIÓN DE GASES A ELEVADA PRESIÓN

En el segundo Capítulo de esta Memoria se van a describir las diferentes técnicas y métodos experimentales que se han usado para el desarrollo de esta Tesis Doctoral. En primer lugar, se incluyen las técnicas experimentales empleadas en la caracterización física de las diferentes muestras, prestando especial atención a la caracterización de la textura porosa mediante adsorción y simulación molecular, y haciendo una breve introducción a las diferentes teorías, modelos y ecuaciones empleados. En segundo lugar, se enumeran las técnicas empleadas para caracterizar la naturaleza química de los carbones activados y del carbonizado, describiendo con mayor detalle la espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) y la resonancia magnética nuclear de ^{13}C en estado sólido, por la importancia que poseen y por ser menos conocidas que el resto. La técnica de ^{13}C -NMR en estado sólido se ha usado en este trabajo para seguir, junto con la espectrometría de masas de alta resolución, la evolución de los productos y transformaciones del residuo sólido en la pirólisis del policarbonato de bisfenol A (que se estudia en profundidad en el tercer Capítulo de esta Memoria). También se hace en este Capítulo una descripción somera de lo que son los plasmas de gases y de cómo se pueden utilizar para modificar las superficies de sólidos, especialmente los plasmas fríos, así como de los sistemas experimentales en los que se pueden llevar a cabo dichos tratamientos. Por último, se hace una descripción del sistema experimental volumétrico utilizado para medir la adsorción de gases a elevada presión, y que se ha construido a tal efecto en el Laboratorio de Sólidos Porosos de la Universidad de Granada, enumerando las ecuaciones empleadas para calcular la cantidad adsorbida y corrigiendo los efectos del comportamiento no ideal de los gases a esas presiones.

1. CARACTERIZACIÓN FÍSICA

El comportamiento de todos los adsorbentes y, en particular, de los carbones activados, viene determinado principalmente por sus características físicas y texturales, es decir, por las características de su porosidad. Por tanto, es de gran importancia el conocer, de forma lo más detallada posible, los parámetros texturales que caracterizan cada una de las muestras preparadas. Así, para la caracterización física de las muestras se han empleado las siguientes técnicas: Análisis Elemental, Difracción de Rayos-X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM) y Porosimetría de Mercurio. La determinación de los parámetros texturales se realizó a partir de las isothermas de adsorción de N₂ y CO₂ y mediante estudios de simulación molecular. Todos los procedimientos experimentales utilizados se detallan a continuación.

1.1. Análisis Elemental

El contenido de las muestras en carbono, hidrógeno y nitrógeno fue determinado mediante análisis elemental. El equipo utilizado estaba compuesto por una microbalanza de precisión METTLER M-3 y un analizador elemental FISIONS CARLO ERBA EA CHNS O. Las muestras, una vez pesadas y encapsuladas, se introdujeron por medio de un automuestrador en el horno donde tuvo lugar la combustión a 1020 °C. Los gases generados en dicha combustión se hacen pasar por una columna cromatográfica, que separa cada uno de los elementos (N, C, H y S), y un sistema TCD (detector de conductividad térmica) se encarga de registrar la señal eléctrica, expresada en μV , producida por la muestra.

1.2. Difracción de Rayos-X (XRD)

La estructura de un sólido, especialmente si es cristalina, se puede estudiar mediante Difracción de Rayos-X. En esta técnica se utiliza una muestra en polvo, un material policristalino formado por diminutos cristales, con el fin de que se produzca una orientación al azar de muchos cristales que asegure que alguna de las partículas esté orientada en el haz de rayos-X para satisfacer las condiciones de difracción de la ley de Bragg:

$$\lambda = 2d_{(h,k,l)} \cdot \text{sen } \theta \quad [1]$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es la distancia entre los planos de reflexión que poseen índices de Miller (h,k,l) y θ es el ángulo de incidencia.

Los difractómetros de rayos-X constan de un contador de radiación para detectar el ángulo y la intensidad del haz difractado. Un registrador representa automáticamente la intensidad del haz difractado mientras el contador se mueve a lo largo de un goniómetro que está sincronizado con la muestra sobre un rango de valores de 2θ .

En concreto, para estudiar la cristalinidad de las muestras mediante difracción de rayos-X, el equipo utilizado fue un difractómetro de polvo BRUKER D8 ADVANCE (Figura 1). Las medidas se tomaron cada 0.02 grados en intervalos de tiempo de 0.5 segundos partiendo de un ángulo de inicio de 3° hasta un ángulo final de 80° .



Figura 1.- Fotografía del equipo empleado para difracción de rayos-X (CIC, Ugr).

1.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El aspecto superficial de algunas muestras fue analizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Esta técnica aporta información morfológica y topográfica de la superficie de un sólido. Para obtener una imagen de la superficie, ésta es barrida con un haz de electrones muy fino y de alta energía que origina diversos tipos de señales, como electrones retrodispersados o electrones secundarios, empleadas para analizar la superficie.

Las micrografías se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido ZEISS DSM 950. Las muestras se fijaron previamente con carbono.

1.4. Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM)

Algunas de las muestras obtenidas, en concreto aquellas sometidos a pretratamientos con plasmas de gases, se han estudiado mediante la técnica de AFM.

Las imágenes se obtuvieron mediante un Microscopio de fuerza atómica y efecto túnel (VEECO Instruments, Nanoscope IIIa). Se emplearon "cantilevers" rectangulares de silicio con una constante de fuerza de $40 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ y unas frecuencias de resonancia de 250 kHz. Los radios de curvatura de las puntas eran de 5 a 10 nm, ya que son las más adecuadas para el estudio morfológico de las muestras^{1,2}. Para evitar perturbaciones se utilizó el modo "tapping" en aire, haciendo oscilar libremente la punta integrada en el "cantilever"³.

1.5. Porosimetría de Mercurio

La técnica de porosimetría de mercurio permite conocer el volumen de poros y la distribución del tamaño de estos de un material mediante la determinación del volumen de mercurio introducido bajo presión. Así, a medida que aumenta la presión, el mercurio penetra en los poros de mayor a menor tamaño hasta alcanzar un valor límite, dependiendo del sistema y la presión aplicada. Esta presión externa que se aplica se relaciona con el tamaño del poro mediante la ecuación desarrollada por Washburn^{4,5}, según la cual el radio de poro (suponiendo poros cilíndricos) que se ha llenado de mercurio es inversamente proporcional a la presión ejercida siguiendo la expresión:

$$r = \frac{-2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{P} \quad [2]$$

donde P es la presión total aplicada al mercurio, σ es la tensión superficial del mercurio en el poro, θ es el ángulo de contacto del mercurio con las paredes del poro y r es el radio del poro.

El mercurio es un líquido que no moja la superficie de los poros, con un ángulo de contacto de aproximadamente 140° , aunque puede oscilar entre 135° y 150° , dependiendo del sólido. Los valores de tensión superficial y ángulo de contacto más recomendados para las medidas a temperatura ambiente son $480 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ y 140° respectivamente. De esta forma, la ecuación [2] queda solo en función de la presión, en $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$, de la siguiente forma:

$$r = \frac{7500}{P} \quad [3]$$

Las medidas se han realizado empleando como equipo experimental un porosímetro de mercurio Pore Master de Quantachrome.

1.6. Caracterización mediante adsorción de N_2 y CO_2

Debido a la importancia que posee la técnica de adsorción de gases para caracterizar las propiedades texturales de los materiales preparados, se recoge a continuación un breve resumen de los principios teóricos, así como una introducción a las ecuaciones generales empleadas para derivar los principales parámetros texturales.

1.6.1. Isotermas de adsorción: clasificación

La caracterización textural de los materiales carbonosos supone, principalmente, la determinación de su área superficial y de los parámetros de su porosidad a partir de los datos de adsorción física de gases y vapores, entendiéndose este proceso como el fenómeno mediante el cual dos fases

(sólido y fluido) se ponen en contacto y, debido a las interacciones entre ambas, se produce una transferencia de moléculas de fluido hacia la superficie del sólido, aumentando la concentración de dichas moléculas en la interfase en relación a la concentración en el seno del fluido.

Una de las principales maneras de determinar dichos parámetros es a partir de la interpretación cuantitativa de las isothermas de adsorción. Es evidente que la cantidad adsorbida de un gas por un sólido depende de la temperatura y la presión, así como de la naturaleza del gas y del sólido. Por tanto, para un sistema dado y a una temperatura constante, la variación de la cantidad adsorbida con la presión constituye lo que se denomina una isoterma de adsorción.

Brunauer, Deming, Deming y Teller^{4,6,7} clasificaron las isothermas de adsorción en seis tipos, representados en la Figura 2:

- Tipo I o de Langmuir: Característica de procesos en los que se produce el llenado de microporos. Es el caso típico de los carbones activados. Su interpretación se contempla fundamentalmente desde el punto de vista de la teoría del potencial de Dubinin.
 - Tipo II: Propia de procesos de adsorción en sólidos no porosos o macroporosos. Representa el caso de adsorción en mono-multicapa, cuyo estudio queda perfectamente definido mediante el conocido modelo de BET (Brunauer, Emmett y Teller). Es característico el llamado punto B, que indica el momento en el que se completa la monocapa. Un ejemplo típico de este grupo lo constituyen los grafitos no porosos y muchos negros de carbón ("carbon blacks").
-

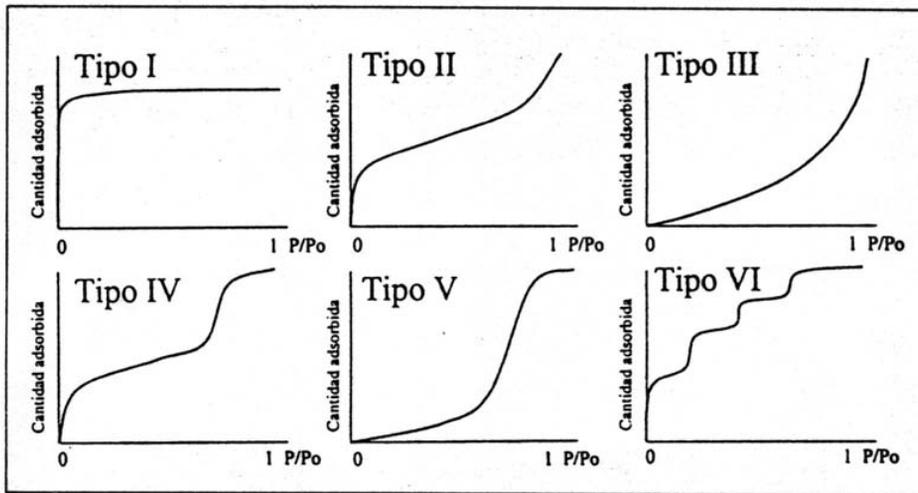


Figura 2.- Clasificación BDDT de las isothermas de adsorción.

- Tipo III: Característica de procesos de adsorción en sólidos no porosos en los que la interacción adsorbente-adsorbato es débil, por lo que no se forma el codo de las isothermas tipo II, ni se puede definir el punto B. El estudio de estos procesos es bastante difícil, debido a que prácticamente no existe una interacción superficial sólido-gas. Ejemplos típicos son muchos sólidos metálicos.
- Tipo IV: Se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis. Su parte inicial es semejante a la de la isoterma tipo II, pero a presiones medias comienza la condensación capilar en mesoporos. A partir de la rama de desorción de estas isothermas se puede determinar la distribución de tamaño de los poros en el rango de los mesoporos (modelo BJH⁸). Las sílices y alúminas son ejemplos representativos.

- Tipo V: Son poco comunes y las de más difícil interpretación. La afinidad del adsorbente (poroso en este caso, en contraste con el tipo III) por el adsorbato es baja y la histéresis enlaza con el llenado de los poros; además, nunca se obtienen superficies específicas ni distribuciones de tamaño de poro que sean fiables. Es típica de la adsorción de vapor de agua a temperaturas cercanas a la ambiente.
- Tipo VI: Describe la adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies altamente uniformes. Cada una de las primeras capas se adsorbe dentro de un cierto rango de presiones, correspondiendo cada escalón al llenado de una monocapa, hasta un total de 2 o 3 capas. Se trata de procesos de adsorción cooperativos que contribuyen a que cada capa actúe positivamente a la formación de la siguiente mediante interacciones laterales de las propias moléculas.

Cuando la adsorción tiene lugar en un material eminentemente microporoso, las isothermas son de tipo I, tal y como ya se ha mencionado. Estas isothermas presentan una rama de adsorción creciente a bajas presiones relativas y un "plateau" más o menos paralelo al eje de abscisas que se prolonga hasta altas presiones relativas, como en algunos de los diagramas de la Figura 3⁷.

Rodríguez Reinoso y colaboradores⁷ recogen la siguiente interpretación para las distintas formas de las isothermas tipo I (de acuerdo con la Figura 3):

- Las isothermas del tipo (a) corresponden a carbones que son exclusivamente microporosos, con microporos muy estrechos. Una vez que estos microporos
-

se han llenado a presiones relativas bajas, la cantidad adsorbida no aumenta aunque aumente la presión relativa.

- Las isothermas del tipo (b) corresponden a un carbón con una distribución de microporos más amplia que la anterior. La rama lineal se alcanza gradualmente. En este caso habrá un sistema de microporos estrechos responsables del paso inicial y microporos más anchos o supermicroporos en los que la adsorción tiene lugar a presiones relativas mayores.
- Las isothermas del tipo (c) se presentan cuando en el carbón hay mesoporos estrechos además de microporos.

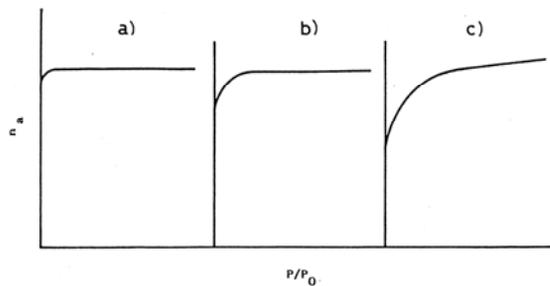


Figura 3.- Isothermas tipo I.

1.6.2. La ecuación de B.E.T.

El modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET)^{4,7} está basado en un tratamiento cinético del proceso de adsorción que originalmente fue propuesto por Langmuir. El fundamento físico considera que las moléculas se adsorben sobre la superficie del sólido, no teniendo en cuenta las interacciones laterales entre moléculas de adsorbato. Al formarse una capa de moléculas sobre el

adsorbente, se impide la evaporación de las capas subyacentes. Estas condiciones se cumplen para presiones relativas inferiores a 0.35. La ecuación en forma lineal correspondiente a este modelo se puede expresar como:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad [4]$$

En esta ecuación, P indica la presión final de equilibrio a la cual se ha adsorbido sobre el sólido un volumen de gas V , P_0 la presión de saturación, V_m se refiere al volumen de gas necesario para formar una monocapa que recubra toda la superficie del adsorbente empleado y C es una constante adimensional relacionada con la energía de adsorción.

Aunque este modelo fue propuesto inicialmente para interpretar la adsorción en sólidos no porosos, se ha generalizado su uso, con limitaciones, a la interpretación de las isothermas de tipo I, sobre todo a las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K para obtener el volumen de monocapa y, mediante la ecuación [5], el área superficial del sólido, una vez conocida el área ocupada por una molécula de adsorbato.

$$A_S = N_A \cdot n_{monocapa} \cdot a_{molécula} \quad [5]$$

1.6.3. La ecuación de Dubinin-Radushkevich

El fundamento teórico del llenado de microporos se encuentra recogido en la teoría del potencial de Polanyi⁷, en la que el campo de fuerza de adsorción que emana de una superficie se considera similar al campo

gravitatorio. Este campo se caracteriza por un potencial de adsorción, Φ , definido como el trabajo isoterma invertido en transportar una molécula de adsorbato desde la fase gaseosa hasta un punto sobre la superficie. El espacio de adsorción se considera como una serie de superficies equipotenciales, cada una con un potencial Φ_i (y un volumen V_i), que disminuye al aumentar la distancia a la superficie hasta un límite igual a cero. El espacio límite, V_0 , está acotado por la superficie del adsorbente mediante la curva característica. Polanyi⁷ asume que esta curva debería ser la misma a cualquier temperatura existiendo una única curva característica para cada sistema sólido-gas.

Cuando la temperatura de adsorción está por debajo de la temperatura crítica del adsorbato, se asume que el potencial de adsorción es lo suficientemente alto como para comprimir el adsorbato desde su presión de equilibrio en la fase gaseosa hasta un estado cercano al líquido. En este caso el potencial de adsorción se define como:

$$\Phi = R \cdot T \cdot \ln(P_0 / P) \quad [6]$$

donde Φ es la energía libre diferencial de adsorción ($-\Delta G$).

En el caso de sólidos fundamentalmente microporosos, como la mayoría de los carbones activados, Dubinin^{4,7,9} señala que el "plateau" de la isoterma no representa la finalización de la monocapa, sino el llenado de los poros con el adsorbato en estado líquido. El mecanismo de adsorción no es en estos casos la formación de capas de gas adsorbido, sino que implica el llenado de los microporos con las moléculas de adsorbato, en una forma en la que tiene una densidad próxima a la del estado líquido⁹, mediante un proceso

cooperativo. Los microporos son los primeros que se llenan, a muy bajas presiones relativas, debido a que, al ser poros de dimensiones muy pequeñas, se produce un aumento del potencial de adsorción por superposición del potencial correspondiente a las paredes opuestas de los poros. Por todo esto, en el caso de carbones microporosos se considera más correcto hablar de volumen de microporos en lugar de volumen de monocapa.

Dubinin, en colaboración con Radushkevich^{4,7,9} formula una ecuación que, aplicada a las regiones de las isothermas de bajas y medias presiones relativas, permite estimar el volumen de microporos. El punto de partida para obtener esta ecuación es el potencial de Polanyi, ecuación [6], al que denominan trabajo molar diferencial de adsorción y un segundo parámetro que es el grado de llenado de microporos, definido como:

$$\theta = V / V_0 = f(\Phi / \beta) \quad [7]$$

donde Φ es el potencial de adsorción anteriormente definido, V_0 es el volumen total del sistema microporoso, V es el volumen de llenado a una presión relativa P/P_0 y β es un factor de escala (constante de afinidad) que hace que las curvas características de θ frente a Φ para distintos adsorbatos coincidan con la curva de un adsorbato tomado como estándar, en este caso el benceno, para el cual $\beta=1$.

Sobre la consideración de que la distribución de poros es una gaussiana, Dubinin y Radushkevich postulan la ecuación:

$$\theta = \exp[-k \cdot (\Phi / \beta)^2] \quad [8]$$

donde k es otro parámetro característico. Combinando las Ecuaciones [6], [7] y [8] se obtiene:

$$V = V_0 \cdot \exp \left[-\frac{k}{\beta^2} \cdot (R \cdot T \cdot \ln(P_0 / P))^2 \right] \quad [9]$$

o bien

$$\frac{V}{V_0} = \exp \left[-B \cdot \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \cdot \log^2(P_0 / P) \right] \quad [10]$$

Para transformarla en una expresión más conveniente con objeto de obtener los parámetros deseados, la ecuación [10] (DR) puede linealizarse de la forma:

$$\log V = \log V_0 - D \cdot \log^2(P_0 / P) \quad [11]$$

donde

$$D = B \cdot \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \quad [12]$$

Cuando se representa $\log V$ frente a $\log^2(P_0/P)$ se obtiene una línea recta cuya intersección con el eje de ordenadas permite calcular el volumen de microporos, V_{0r} , y cuya pendiente es el parámetro D . Este parámetro se relaciona con la estructura microporosa del adsorbente y aumenta con el tamaño de los microporos. A partir del parámetro D se obtiene B , que se relaciona con la energía característica de adsorción de la forma:

$$B = (2.303 \cdot R / E_0)^2 \quad [13]$$

La energía característica de adsorción, E_0 , está relacionada con la anchura media de los microporos, L_0 . Se han propuesto diferentes ecuaciones empíricas que relacionan ambas magnitudes. La propuesta por Dubinin^{10,11} se resume en las siguientes ecuaciones:

$$L_0 = 2 \cdot \left(\frac{k_0}{E_0} \right) \quad [14]$$

$$k_0 = 13.30 - 1.53 \times 10^{-5} \cdot E_0^{3.5} \quad [15]$$

Stoeckli^{12,13}, sin embargo, propone la siguiente ecuación, que ofrece mejores resultados cuando los valores de E_0 son superiores a 20 kJ·mol⁻¹:

$$L_0 = 10.8 / (E_0 - 11.4) \quad [16]$$

Desviaciones de DR

Para muchos sistemas, la representación de la ecuación DR da lugar a líneas rectas pero, frecuentemente, las representaciones DR se desvían de la linealidad. Las desviaciones de la linealidad de las representaciones DR encontradas en carbones se pueden deber a cambios en la textura porosa de los mismos, al sistema adsorbente-adsorbato considerado o al rango de presiones relativas estudiado. Las desviaciones más frecuentes que se encuentran en la bibliografía se pueden clasificar de acuerdo con los tipos representados en la Figura 4. En dicha figura, la línea recta (I) implica el cumplimiento de la ecuación DR. A continuación, se analizan brevemente cada una de las otras situaciones⁷.

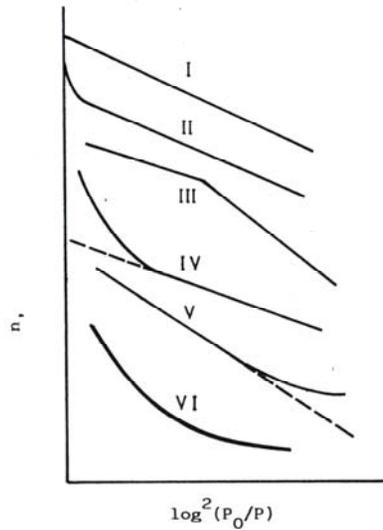


Figura 4.- Desviaciones de DR⁷.

- Desviación tipo II. Se caracteriza por una desviación de la representación DR cerca de presiones cercanas a la de presión de saturación del adsorbente. Se explica en términos de adsorción en multicapa y condensación capilar en los mesoporos. Si la contribución de mesoporos excede de $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, Dubinin indica la necesidad de corregir el valor de V_0 , obtenido por extrapolación del tramo recto de la representación DR, de la adsorción debida a los mesoporos.
- Desviación tipo III. Se caracteriza por presentar dos tramos rectos diferenciados. Suele presentarse en carbones minerales, materiales carbonizados y carbones activados de microporosidad muy estrecha. No está bien definido cual de los dos tramos da lugar al valor más adecuado de V_0 . Estas desviaciones se pueden linealizar mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Astakhov (similar a la comentada de Dubinin-Radushkevich pero con exponente n distinto de 2). El tramo recto situado a menores presiones, a

veces se puede eliminar aumentando el tiempo de equilibrio de las isotermas de adsorción, por lo que parece que esta desviación puede atribuirse a difusión activada del adsorbato en los poros del carbón. De este modo el tramo recto situado a mayores presiones proporcionaría el valor de V_0 más apropiado para estos carbones.

- Desviación tipo IV. Se caracteriza por ser convexa al eje de abscisas a altas presiones, mientras que es lineal a bajas presiones. Suele presentarse para carbones muy activados, es decir, con una amplia distribución de microporosidad. Algunas veces aparece un segundo tramo lo que indica la existencia de dos distribuciones de microporosidad bien diferenciadas, de acuerdo con Dubinin y Polstyanov.
- Desviación tipo V. Se caracteriza por presentar desviaciones positivas de la representación DR a bajas presiones y se suele encontrar en carbones fuertemente activados, con una muy amplia distribución de microporosidad, mayor que la correspondiente a una distribución Tipo IV.
- Desviación tipo VI. Es intermedia entre las desviaciones tipo IV y V. Los datos experimentales no se ajustan en absoluto a la ecuación DR y se presenta, por ejemplo, en algunos carbones activados preparados a partir de copolímeros Saran en los que existe un elevado grado de activación.

Marsh y colaboradores^{7,14,15}, por otro lado, señalan que la no linealidad de la ecuación DR puede deberse a las cuatro razones siguientes:

- La distribución de potenciales de adsorción no es adecuada.
 - La existencia de varios rangos de porosidad en un carbón activado.
-

- La existencia de un cambio de fase en el adsorbato durante el proceso de adsorción.
- La ecuación DR no es válida en todo el intervalo de presiones estudiado experimentalmente.

Lo que resulta evidente es que, tanto la ecuación de DR como las desviaciones de dicha ecuación, pueden ofrecer, si se interpretan correctamente, información muy valiosa acerca de la estructura de la microporosidad de carbones activados y otros sólidos porosos.

1.6.4. Interpretación de los parámetros de adsorción

La información y los parámetros obtenidos mediante diferentes sistemas de adsorción, como en este caso N_2 y CO_2 , es complementaria y debe ser analizada como tal. Así, cuando se comparan los resultados de la adsorción de N_2 con los de CO_2 , se encuentran distintas situaciones, recogidas por Rodríguez Reinoso y otros autores^{7,16,17}, que pueden resumirse en los siguientes puntos:

- En el caso de los carbonizados y los carbones con un bajo grado de activación el volumen de microporos obtenido con nitrógeno a 77 K, $V_0(N_2)$, puede ser menor que el volumen de microporos con dióxido de carbono a 273 K, $V_0(CO_2)$. Esto es debido a que a la entrada de los microporos existen constricciones que impiden el acceso del N_2 a la temperatura a la que se lleva a cabo la adsorción, ya que la energía cinética de las moléculas a esa temperatura puede no ser suficiente para vencer dichas constricciones. Por tanto, se considera el volumen de microporos obtenido con CO_2 más correcto,
-

ya que la adsorción de CO₂ suele presentar menores problemas de difusión por la mayor temperatura a la que se lleva a cabo.

- Para carbones con un grado de activación medio, generalmente $V_0(\text{N}_2)$ es similar a $V_0(\text{CO}_2)$, indicando que la accesibilidad de ambos adsorbatos a los microporos es la misma. En este caso, el problema de la accesibilidad a ciertos microporos (constricciones) no se presenta debido al mayor grado de activación de los carbones.
- En el caso de carbones con un alto grado de activación, en los que se produce una distribución muy ancha del tamaño de los microporos, desde ultramicroporos (de dimensiones moleculares) hasta supermicroporos (con tamaños en el límite de los mismos, 2 nm), el resultado es que $V_0(\text{N}_2)$ es superior a $V_0(\text{CO}_2)$. Esto se debe a la gran diferencia de presión de saturación que existe entre el N₂ a 77 K (1013 mbar) y el CO₂ a 273 K (34856 mbar). Así, si se trabaja hasta presión atmosférica con N₂ se podrá alcanzar una presión relativa de 1 y con el CO₂, de 0.03. Esto quiere decir, que el N₂ dará una medida del volumen total de microporos y el CO₂ sólo dará el volumen de microporos más estrechos o ultramicroporos.

1.6.5. Método α_s de Sing

El método alfa de Sing^{4,7} se ha aplicado a las isothermas de adsorción de nitrógeno con objeto de obtener más conclusiones acerca de la microporosidad de los adsorbentes. Para aplicar este método, son necesarios los datos de adsorción (cantidad de gas adsorbida a cada presión relativa) de la muestra a analizar y de un material de referencia escogido, el cual debe ser

un sólido no poroso de naturaleza química lo más parecida posible a la muestra bajo estudio.

Para construir la curva α_s de referencia, se representa la cantidad adsorbida, que generalmente se expresa en moles o volumen de adsorbato por gramo de adsorbente, en función del parámetro α_s , el cual se obtiene dividiendo el número de moles adsorbido (o volumen de adsorción) a cada presión relativa entre el número de moles adsorbido a una presión relativa seleccionada, con objeto de normalizar la isoterma de adsorción. Sing⁴ considera que esta presión debe ser 0.4 ya que, en este valor, la formación de la monocapa y el llenado de microporos se han completado, mientras que el fenómeno de condensación capilar, de haberlo, no ha empezado aún. Dicha representación se ajusta a una recta cuya pendiente será necesaria para cálculos posteriores.

Conociendo los valores de cantidad adsorbida, presión relativa y α_s del material de referencia se puede construir la curva α_s de la muestra en estudio a partir de sus datos de adsorción de N_2 a 77 K. Para ello, se asocia cada valor de cantidad adsorbida por dicha muestra a una determinada presión relativa con el valor de α_s del material de referencia que corresponde a esa misma presión relativa. De esta manera, se obtiene una serie de datos cantidad adsorbida- α que al representarse dan lugar a la curva α_s correspondiente a la muestra. Ajustando los puntos correspondientes a la zona lineal (valores de α mayores) a la ecuación de una recta, se obtienen parámetros como el volumen de microporos, $V_{mic}(\alpha_s)$, cuyo valor corresponde al de la ordenada en el origen, y la superficie externa (S_{EXT}), a partir de la pendiente y mediante la siguiente ecuación⁷:

$$S_{EXT} = \frac{b_{muestra}}{b_{referencia}} \cdot S_{referencia} \quad [17]$$

Siendo $b_{muestra}$ y $b_{referencia}$ las pendientes de la rama lineal que presenta la curva α_s de la muestra y el material de referencia respectivamente, y $S_{referencia}$ la superficie del patrón determinada mediante la aplicación de la ecuación de BET a la isoterma de adsorción de N_2 . Como material de referencia para este trabajo se ha elegido Vulcan 3G ($S_{BET} = 72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ya que, además de poseer las características mencionadas anteriormente, también permite el análisis a bajas presiones relativas.

Se ha aplicado el método propuesto por Kaneko y col.¹⁸, conocido como "Subtracting pore effect" (SPE) para obtener, a partir de las representaciones del método α_s , el área superficial de microporos, S_{SPE} . Este método se puede aplicar cuando la curva α_s presenta una región lineal en la zona correspondiente a valores de α cercanos a 0.5 que puede ser extrapolada al origen de coordenadas. Sustituyendo la pendiente de esa línea en la ecuación [17] en el lugar de $b_{muestra}$, y dado que la pendiente del material de referencia es constante en todo el rango de α , la superficie resultante es S_{SPE} .

La zona en torno a $\alpha_s = 0.5$ se asocia con el llenado primario de los microporos^{18,19}. Las desviaciones de la linealidad se muestran en la Figura 5 y se denominan desviación de llenado (filling swing, FS) y desviación de condensación (cooperative or condensating swing, CS).

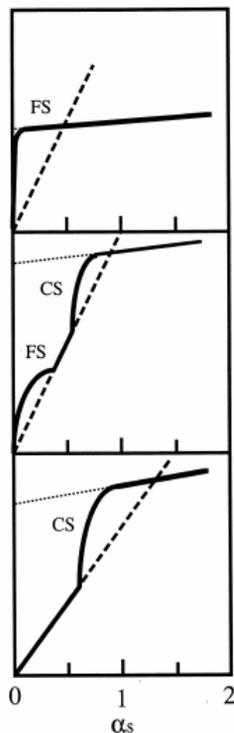


Figura 5.- *Desviaciones de la linealidad en las curvas α_s .*

Ambas desviaciones dependen de las interacciones entre el adsorbato y la superficie del adsorbente y de la porosidad de éste. La desviación de llenado sugiere la presencia de microporos cuya anchura es menor de 1.0 nm, y va asociada al llenado primario de los microporos, mientras que la desviación de condensación se atribuye a la presencia de microporos relativamente anchos, y va asociado a un proceso de llenado secundario cooperativo. El proceso que tiene lugar sería equivalente a la condensación capilar que se produce en los mesoporos^{18,20}.

1.6.6. Experimental

Las isothermas de adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K se obtuvieron en dos sistemas experimentales diferentes. Uno es un aparato gravimétrico convencional construido en vidrio Pyrex, provisto de medidores de vacío tipo Pirani y Penning, y un medidor digital de presión. Para las experiencias, se colocaron aproximadamente 0.1 g de muestra seca en un cubilete de aluminio conectado a una balanza espiral de cuarzo de elevada sensibilidad. Previamente a la realización de las medidas, las muestras se sometieron a un proceso de desgasificación a 140 °C durante al menos 12 horas con un vacío dinámico de 10⁻⁵ mbar. El otro lo constituye un sistema automático de adsorción Micromeritics ASAP 2020. En este caso, la cantidad de muestra introducida fue aproximadamente 0.1 g y se sometió a dos desgasificaciones: una primera, realizada en el puerto de desgasificación y consistente en una fase de evacuación con una rampa de 5 °C·min⁻¹ hasta 90 °C y manteniendo 1 hora dicha temperatura y una fase de calentamiento con una rampa de 10 °C·min⁻¹ hasta 130 °C y manteniendo esta temperatura durante 11 horas, y una segunda, realizada ya en el puerto de análisis, con una rampa de 10 °C·min⁻¹ hasta 130 °C y manteniendo esta temperatura durante 4 horas. Como adsorbatos se utilizaron nitrógeno y dióxido de carbono suministrados por Air Liquide con una pureza del 99.999%. En la Tabla 1 se recogen algunas de sus propiedades físicas.

Tabla 1. Algunas propiedades físicas de los adsorbatos.

<i>Adsorbato</i>	<i>Coef. afinidad (β)</i>	<i>Densidad (ρ) (g·cm⁻³)</i>	<i>Área molecular (nm²)</i>
N ₂	0.34 ²¹	0.8076	0.162 ⁴
CO ₂	0.35 ²¹	1.0730	0.187 ⁴

1.7. Simulación molecular del proceso de adsorción

El estudio de los procesos de adsorción mediante simulación permite un análisis detallado de las interacciones que ocurren en el poro a nivel molecular. La simulación de "Grand Canonical Monte Carlo" (GCMC) ofrece un método mecánico-estadístico que resuelve de manera rigurosa un modelo molecular. En este sentido, puede proporcionar una herramienta muy útil para estudiar la adsorción de un fluido en sólidos porosos, ya que se mantiene el potencial químico (relacionado con la presión mediante una ecuación de estado), el volumen y la temperatura constantes, al igual que en un experimento de adsorción real, mientras el número de moléculas en la fase adsorbida se permite que fluctúe²². El sistema genera diferentes configuraciones moleculares adicionando, eliminando o moviendo moléculas de fluido en un poro modelo, y aceptando, o no, cada nueva modificación de manera probabilística de acuerdo al factor de Boltzmann apropiado, de forma que cada configuración nueva generada sea característica del estado de equilibrio^{22,23}. El número de moléculas por unidad de volumen puede calcularse promediando sobre las configuraciones generadas. De esta manera, el método sólo depende del realismo de las interacciones adsorbato-adsorbente y adsorbato-adsorbato, ya que no se utiliza ninguna aproximación para resolver el modelo mecánico-estadístico. En este trabajo, la simulación GCMC se ha usado principalmente para obtener distribuciones de tamaño de poro (PSDs) a partir de datos experimentales de adsorción de N₂ a 77 K.

Para este propósito, se ha seguido el método propuesto por Davies y Seaton²⁴. Mediante una simulación de tipo GCMC, como ya se ha indicado, se ha generado un conjunto de isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K en

poros modelo de tipo rendija de un tamaño determinado (desde 0.3 hasta 4.2 nm). Una vez obtenida la serie de isothermas simuladas para los diferentes tamaños de poro (Figura 6), la ecuación integral de adsorción se puede resolver numéricamente para obtener las distribuciones de tamaño de poro que se ajustan a los datos experimentales²⁴. Dicha ecuación se puede expresar de la siguiente forma:

$$N(P_i) = \int_0^{\infty} \rho(w, P_i) \cdot f(w) \cdot dw \quad [18]$$

para $i = 1 \dots n$ siendo n el número total de medidas de adsorción y donde $N(P_i)$ es la adsorción determinada experimentalmente a la presión P_i , $\rho(w, P_i)$ es la densidad del fluido en un poro modelo de dimensión característica w y $f(w)$ es la distribución de tamaño de poro.

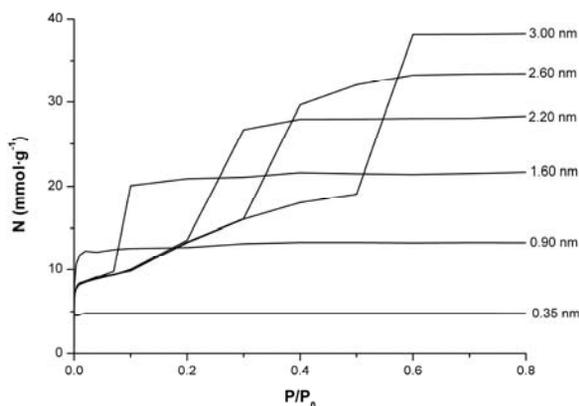


Figura 6.- Isothermas de adsorción simuladas para distintos tamaños de poro.

En este caso, el poro modelo consiste en una celdilla unidad rectangular formada por paredes planas compuestas de tres capas de carbón

gráfitico con estructura hexagonal, donde se han aplicado condiciones periódicas en las direcciones x e y ²⁵, para obtener paredes que puedan ser consideradas infinitas en esas direcciones en comparación con el tamaño de la celda de simulación. Los átomos de carbono de las dos capas superficiales de las paredes del poro han sido representados explícitamente, mientras que los de la capa intermedia se han aproximado a una capa de grafito, tal y como propone Steele²⁶, con la intención de ahorrar tiempo de computación (debido a que, así, la interacción con una molécula de gas puede calcularse mediante una única integral en vez de cómo una suma de interacciones con un número determinado de átomos de carbono). De esta manera, el poro rendija del tamaño deseado puede generarse simplemente aplicando el correspondiente tamaño a la celdilla unidad y la condición periódica correspondiente en la dirección del eje x (Figura 7). Se ha usado la ecuación de estado de Peng-Robinson para obtener la presión del sistema a través del potencial químico.

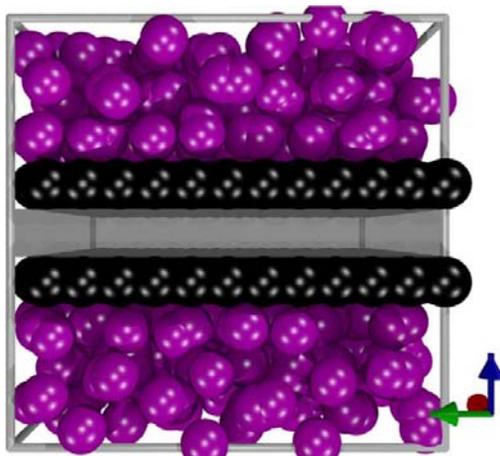


Figura 7.- Simulación de la adsorción de nitrógeno en un poro modelo. Las esferas color negro corresponden a átomos de carbono, mientras las moradas representan los átomos de nitrógeno. La capa de átomos de carbono intermedia se ha aproximado a una capa de grafito²⁶.

Las interacciones de van der Waal entre las moléculas de gas y el adsorbente están representadas mediante potenciales de Lennard-Jones (LJ). Para obtener los parámetros de interacción entre los diferentes átomos y moléculas, se han aplicado las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot. Las moléculas de nitrógeno se han considerado como moléculas de dos centros LJ. En la Tabla 2 están recogidos los parámetros empleados, así como las distancias de enlace^{26,27}.

Tabla 2. Parámetros de Lennard-Jones y distancias de enlace empleados en la simulación.

Centro	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	d (Å)
C (grafito) ³²	3.400	28.0	1.420
N (nitrógeno) ³³	3.310	37.3	1.090

2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

Otro de los factores que determinan el comportamiento de los carbones activados es la naturaleza química de su superficie, ya que dicha naturaleza química puede condicionar la interacción con los diferentes adsorbatos. De nuevo, se hace necesario conocer lo más exhaustivamente posible esta química superficial, de cara a poder analizar el comportamiento de los adsorbentes. La caracterización química se ha llevado a cabo mediante las técnicas de Análisis Termogravimétrico (TGA), Espectroscopia Infrarroja (FTIR y ATR-IR), valoración de grupos químicos por el método de Boehm, Desorción a Temperatura Programada (TPD), Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos-X (XPS), Espectrometría de Masas de Alta Resolución (HRMS) y Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C de Estado Sólido (^{13}C -NMR), las cuales se detallan a continuación.

2.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Mediante el análisis termogravimétrico se estudia la descomposición térmica de una sustancia en el intervalo de temperatura comprendido entre 25 y 950 °C, a través de los diagramas de variación de la masa frente a la temperatura. En este caso, también se monitorizaron los espectros de infrarrojo (IR) de los productos de descomposición emitidos.

El equipo utilizado consta de un analizador termogravimétrico SHIMADZU mod. TGA-50H, un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier NICOLET mod. 550 que trabaja en la zona de 7400 a 350 cm^{-1} con

una resolución de hasta 0.5 cm^{-1} , y una interfase para TGA con línea de transferencia termostatzada.

Las muestras, previamente secadas en estufa, fueron sometidas a un calentamiento gradual a $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ con un flujo de $100 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 hasta alcanzar una temperatura final de $950 \text{ }^\circ\text{C}$, la cual se mantuvo constante durante una hora.

2.2. Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia infrarroja se basa en la medida de la absorción de radiación infrarroja por la muestra. La absorción de la radiación se puede relacionar con la presencia de diferentes grupos químicos o funcionalidades, ya que es la vibración de los diferentes enlaces lo que produce la absorción de la radiación a números de ondas determinados dentro de la región infrarroja. Se han empleado dos técnicas distintas de espectroscopia infrarroja, las cuales se describen a continuación.

2.2.1. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los grupos químicos existentes en los pirolizados y en los carbones activados se han estudiado mediante FTIR. Los distintos modos de vibración de los enlaces de los diferentes grupos superficiales presentes en el material carbonoso absorben en la zona infrarroja del espectro a un número de ondas característico, como ya se ha indicado, de manera que la interpretación de dicho espectro puede ofrecer valiosa información acerca de la naturaleza

química de la superficie del material. Los espectros se realizaron utilizando un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier NICOLET 20SXB.

Para los experimentos, se prepararon pastillas de KBr conteniendo aproximadamente un 0.2% de carbón que, con anterioridad al registro de los espectros, se mantuvieron en estufa durante 12 horas. Los espectros se registraron en el intervalo de número de onda entre 400 y 4000 cm^{-1} y con una resolución de hasta 0.5 cm^{-1} .

2.2.2. Espectroscopia Infrarroja con Reflexión Total Atenuada (ATR-IR)

La espectroscopia IR puede ser utilizada para estudiar una amplia variedad de materiales. No obstante, en muchos casos, los tratamientos utilizados para la preparación de las muestras pueden resultar perjudiciales o simplemente impracticables, como por ejemplo cuando se intenta registrar espectros IR de papel, polímeros, gomas, fibras, etc. En estos casos las técnicas de reflexión constituyen una alternativa viable siendo una de las más empleadas la técnica de reflexión (o reflectancia) total atenuada.

En esta técnica, la reflexión interna se produce cuando una radiación infrarroja entra en un cristal ATR transmisor y de alto índice de refracción. El cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal (Figura 8). Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo del analito.

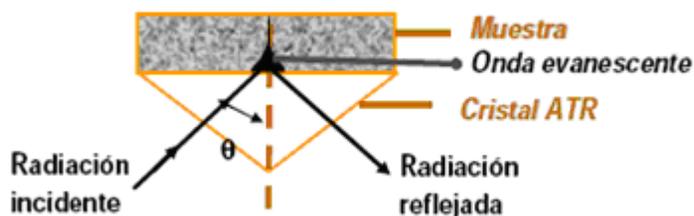


Figura 8.- Fundamento de la técnica de ATR.

La profundidad de penetración de la onda evanescente dentro de la muestra es función del material del cristal y del ángulo de incidencia del haz. A menor índice de refracción y menor ángulo de incidencia, mayor penetración se consigue. La profundidad de penetración también se incrementa con la longitud de onda.

Las láminas de PC original y las tratadas con plasmas de gases se han analizado mediante esta técnica. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron utilizando un espectrómetro IR8700 Nicolet (Termo Scientific) en el modo de reflectancia total atenuada (ATR). El dispositivo de ATR consiste en un soporte circular para la muestra sobre la que se coloca un prisma de diamante (índice de refracción 2.4). La radiación incide con un ángulo de 45° . Se ha utilizado un detector de elevada sensibilidad MCT-A (mercury cadmium telluride). Este sistema permite obtener información hasta una profundidad comprendida entre 3 y 7 μm dependiendo de la longitud de onda y del índice de refracción de la muestra²⁸. Para la obtención de los espectros se realizaron 64 "scan" para cada muestra.

2.3. Valoración de grupos químicos (Boehm)

Para la determinación cuantitativa del contenido en grupos oxigenados superficiales se utilizó el método propuesto por Boehm²⁹, que se fundamenta en que estos grupos, dado su carácter ácido-base, pueden ser valorados mediante bases de distinta fortaleza o ácidos.

Para la valoración de los grupos de naturaleza básica presentes en la superficie de las muestras, se pusieron 0.25 g de cada una en contacto con 25 cm³ de una disolución de HCl 0.1 M y se mantuvieron en suspensión durante 48 horas a 298 K con agitación continua. Transcurrido este tiempo, se valoraron las disoluciones sobrenadantes con una disolución de hidróxido sódico previamente contrastado con ftalato ácido de potasio (0.05 N) y se determinó la cantidad de grupos básicos por diferencia entre la cantidad de NaOH consumida y la necesaria para valorar la misma disolución de HCl, sometida a las mismas condiciones, pero sin estar en contacto con el carbón (blanco).

La determinación de grupos ácidos se llevó a cabo con bases de distinta fortaleza. Para ello, 0.25 g de cada muestra se pusieron en suspensión con 25 cm³ de disoluciones de NaHCO₃ (0.1 N), Na₂CO₃ (0.2 N) y NaOH (0.1 N), manteniéndose, al igual que en el caso anterior, con agitación continua y a 298 K durante 48 horas. Pasado este tiempo, las disoluciones sobrenadantes se valoraron con HCl previamente contrastado con hidróxido sódico y se determinaron las cantidades consumidas de las diferentes bases por diferencia respecto a los blancos.

Según el citado método de Boehm, la valoración con NaHCO_3 permite cuantificar los grupos ácidos carboxílicos, con Na_2CO_3 pueden valorarse los grupos ácidos carboxílicos y los lactónicos, mientras que la valoración con NaOH da la totalidad de la acidez del carbón debida a la presencia de grupos ácidos carboxílicos, lactónicos y fenólicos. Por tanto, se pueden calcular las cantidades de los distintos ácidos como:

- $\text{meq grupos ácidos carboxílicos} = \text{meq NaHCO}_3$
- $\text{meq grupos lactónicos} = \text{meq Na}_2\text{CO}_3 - \text{meq NaHCO}_3$
- $\text{meq grupos fenólicos} = \text{meq NaOH} - \text{meq Na}_2\text{CO}_3$

2.4. Desorción a Temperatura Programada (TPD)

Esta técnica suministra información adicional a las anteriormente citadas sobre los grupos químicos presentes en la muestra y las modificaciones producidas en los mismos. La desorción térmica programada (TPD) se utiliza para estudiar el tipo de grupos y el contenido en éstos, y se basa en que, al ser calentados, dichos grupos descomponen produciendo fundamentalmente CO_2 a temperaturas moderadas (200-700 °C) y CO a temperaturas más elevadas (500-1200 °C)^{9,30}. En función de la naturaleza del grupo químico en cuestión y de la estabilidad de este, la desorción se produce a una temperatura u otra, generando un producto de desorción u otro. En general, el CO_2 se considera que es debido a la descomposición de grupos carboxilos y lactonas, mientras que carbonilos, fenoles, quinonas y anhídridos son los responsables de la producción de CO ⁹. Por tanto, el registrar la evolución de CO_2 y CO en función de la temperatura permite conocer la

cantidad de grupos presentes en la superficie del carbón y la naturaleza de estos.

Las experiencias se realizaron en un equipo simultáneo TG-DTA de la marca METTLER TOLEDO modelo TGA/SDTA851e/LF/1600. La evolución de CO y CO₂ de las muestras se siguió mediante espectrometría de masas, determinando el contenido de oxígeno de las muestras mediante la ecuación [19], donde μmolCO y μmolCO_2 son los micromoles de CO y CO₂ desorbidos:

$$\%O = \left(\frac{\mu\text{molCO}}{g_{\text{carbón}}} + 2 \cdot \frac{\mu\text{molCO}_2}{g_{\text{carbón}}} \right) \cdot \frac{16}{10^6} \cdot 100 \quad [19]$$

2.5. Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos-X (XPS)

La Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos-X, XPS ó ESCA (Espectroscopia Electrónica para Análisis Químico), es uno de los métodos de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día y se cataloga dentro de las técnicas analíticas de espectroscopias electrónicas, denominadas de este modo porque miden propiedades relacionadas con los electrones, como el número de éstos emitidos, energías de ligadura, etc. La popularidad de esta técnica deriva del alto contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras.

La gran potencia de esta herramienta de trabajo se vislumbra en que, hasta 10 nm de profundidad, permite:

- Identificar todos los elementos presentes (excepto H, He) en concentraciones mayores al 0.1%.
- Determinar semicuantitativamente la composición elemental de la superficie (error $< \pm 10 \%$).
- Obtener información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, etc.
- Suministrar características de las estructuras aromáticas o insaturadas a partir de las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$.
- Adquirir información sobre la naturaleza de grupos orgánicos utilizando reacciones de derivatización.
- Obtener perfiles de profundidad de 10 nm no-destructivos y destructivos de profundidades de varios cientos de nanómetros.
- Determinar variaciones laterales en la composición de la superficie.
- Estudiar superficies hidratadas (congeladas).

El fundamento de la técnica de XPS se basa en el efecto fotoeléctrico y de fotoemisión. Cuando un fotón se encuentra con un átomo pueden ocurrir tres situaciones: que pueda atravesarlo sin interacción alguna, que sea dispersado por un electrón de un orbital atómico con lo que ocurre una pérdida de energía (efecto Compton) y que el fotón interactúe con un electrón de un orbital atómico con una transferencia total de la energía del fotón hacia el electrón, ocurriendo la emisión del electrón del átomo.

Cuando ningún electrón es emitido por el átomo, se debe a que la energía del fotón incidente es demasiado baja. Una vez superada la energía umbral, el número de electrones emitidos será proporcional al número de fotones incidentes, siempre que la energía de estos se mantenga en el mismo

orden de magnitud que la de los electrones en el átomo, de forma que pueda haber una transferencia total de la energía del fotón al electrón.

Cuanto más interno es el electrón, más fuerte será su energía de ligadura. La energía de ligadura de un electrón variará según el tipo de átomo (valor absoluto de su carga nuclear) y de los átomos que a él se unan (los cuales pueden alterar la distribución electrónica), y es en este hecho en el que se basa la técnica de XPS para analizar superficies, ya que el espectrómetro cuantifica la energía característica de ese electrón emitido. Las interacciones débiles entre átomos, como fuerzas de cristalización o enlace de hidrógeno, no alteran suficientemente la distribución electrónica como para que se pueda observar un cambio medible en la energía de enlace. Por tanto, la energía de enlace que se mide por XPS se asocia siempre a enlaces de tipo iónico o covalente entre átomos.

La aplicación de la técnica XPS a la caracterización superficial se basa en el hecho de que la interacción de los electrones con la materia es muy fuerte, mientras que las energías de los electrones emitidos son relativamente bajas (≤ 1.5 keV) por lo que son detenidos fácilmente por la materia. Sólo los electrones emitidos en las capas más cercanas a la superficie pueden alcanzar el detector para ser analizados. Esto hace de la técnica XPS una técnica eminentemente superficial, informando sobre las primeras capas de átomos de la superficie de la muestra. La Figura 9 muestra un esquema de un espectrómetro XPS.

En un análisis de XPS se ha de realizar un amplio barrido del espectro, cubriendo un rango de unos 1000 eV, y posteriormente se han de analizar con más detalle rangos más pequeños, de unos 20 eV. En el espectro, el eje

de abscisa muestra valores de energía de enlace y en el de ordenadas se representa la intensidad o cuentas medidas.

Los análisis cuantitativos se realizan mediante estudio de la relación de áreas encerradas bajo cada pico para los diferentes elementos. Introduciendo los apropiados factores de corrección se puede determinar el porcentaje de cada elemento presente (siempre en los primeros 10 nm de la superficie y exceptuando H y He).

Para evaluar la validez de la ecuación de cuantificación se ha de trabajar con muestras estándar, las cuales se caracterizan por tener una composición conocida, ser homogéneas a diferente profundidad de capas, ser relativamente estables y estar libres de contaminantes. Estos requisitos los cumple el policarbonato de bisfenol A.

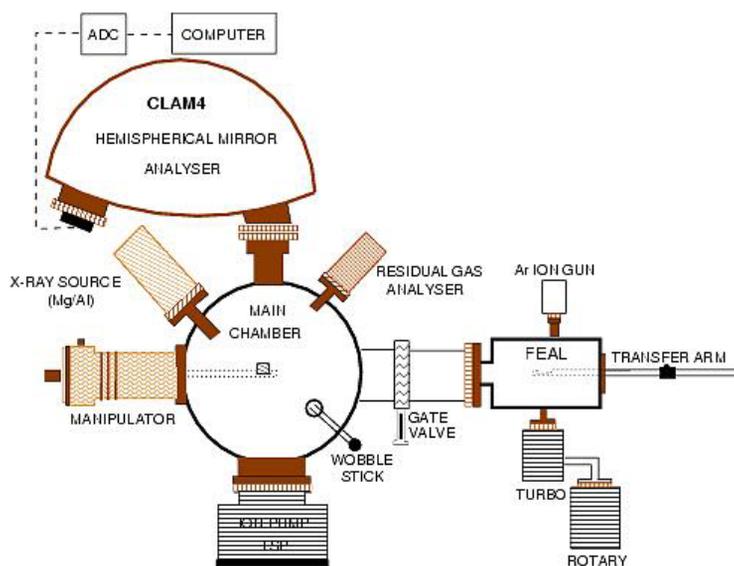


Figura 9.- Diagrama esquemático de un espectrómetro XPS.

El análisis mediante XPS de las láminas de PC sin tratar y las tratadas con plasmas de gases se realizó en un espectrómetro SPECS con un analizador hemisférico Phoibos 100. La presión en la cámara de ultra alto vacío utilizada fue inferior a 1.0×10^{-7} Pa. La fuente de radiación de rayos-X fue Mg $K\alpha$ (1253.6 eV) a 100 W para el espectro general y 200 W para los espectros de alta resolución. Los electrones excitados fueron analizados por el método de paso constante de energía (transmisión), usando un paso de energía de 50 eV para el espectro general (20 barridos) y 10 eV para el de alta resolución con un número de barridos entre 30 y 100, dependiendo del elemento a analizar. Se utilizó el software Casa XPS para el procesamiento de los datos.

2.6. Espectrometría de Masas de Alta Resolución (HRMS)

La Espectrometría de Masas es una técnica analítica instrumental de alta sensibilidad que permite identificar cualitativa y cuantitativamente cualquier tipo de mezclas de sustancias determinando la masa molecular de los compuestos, así como de los diversos fragmentos que resultan de la rotura controlada de los mismos. El resultado es un espectro que proporciona una elevada información sobre la composición y estructura de las sustancias químicas objeto del análisis.

Una de las cualidades más importantes de esta técnica es la elevada sensibilidad, lo que permite analizar sustancias en cantidades trazas. Además, es muy versátil, por lo que se pueden analizar una gran variedad de compuestos químicos.

Cuando una molécula se somete a ionización por impacto electrónico en un espectrómetro de masas el proceso primario consiste en la abstracción de un electrón para dar un catión-radical. Este catión-radical se trata del ión molecular y tendrá mayor o menor tendencia a fragmentar en función de su estabilidad.

El sistema experimental de un espectrómetro de masas está formado por las siguientes partes: un sistema de introducción del compuesto o mezcla de compuestos que se van a analizar, una fuente para ionizar estos compuestos, uno o varios analizadores de masas para separar los iones producidos, un detector o contador de iones y finalmente un sistema de procesamiento de datos que reproduce el espectro de masas.

Mediante esta técnica se ha realizado el estudio del material volátil desprendido durante el proceso de pirólisis del policarbonato de bisfenol A. Para ello, se ha empleado un espectrómetro de tres sectores (eléctrico-magnético-eléctrico) "Micromass Autospec NT" de la casa Waters empleando como técnica de introducción de muestra una sonda de inserción directa (DIP) de temperatura programable e ionización por impacto electrónico a 70 eV. Una muestra del material original, PC, se colocó en el fondo de un tubo capilar, se introdujo en el espectrómetro mediante la sonda DIP y se comenzó el registro haciendo un calentamiento progresivo de la sonda. El calentamiento se inició a 200 °C, los cuales se mantuvieron durante 2 minutos y a continuación se aumentó la temperatura con una velocidad de calentamiento de 20 °C·min⁻¹ hasta la temperatura final, de 600 °C, que se mantuvo durante 5 minutos. En una primera experiencia se realizó una detección de iones positivos para valores de m/Q entre 40 y 800 u/e, un rango que permite trabajar con resolución suficientemente elevada como para

identificar masas moleculares exactas de posibles iones moleculares. A lo largo de toda la experiencia, se registraron los espectros de masas y la corriente total de iones (TIC).

2.7. Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C de Estado Sólido (^{13}C -NMR)

La resonancia magnética nuclear (NMR) es el método espectroscópico más potente y utilizado en la determinación de la estructura molecular en disoluciones, en líquidos puros y en gases, y es una técnica cada vez más usada en Química del Estado Sólido. En muchos casos informa sobre la forma y la simetría con un grado de precisión mayor de lo que es posible con otras técnicas espectroscópicas, como la Infrarroja o Raman.

Algunos núcleos atómicos sometidos a un campo magnético externo absorben radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias. Como la frecuencia exacta de esta absorción depende del entorno de estos núcleos, este efecto se puede emplear para determinar la estructura de la molécula en donde se encuentran éstos.

Para que se pueda emplear la técnica, los núcleos deben tener un momento magnético distinto de cero. Los núcleos más importantes en química orgánica son: ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F y ^{15}N . Es preferible que los núcleos tengan número cuántico de espín nuclear igual a $1/2$, ya que carecen de un momento cuadrupolar eléctrico que produce un ensanchamiento de las señales. También conviene que el isótopo sea abundante en la naturaleza, ya que la intensidad de la señal dependerá de la concentración de esos núcleos activos. Por eso, uno de los más útiles en la elucidación de estructuras es el

^1H aunque también es importante en química orgánica el ^{13}C , pese a tratarse un núcleo poco abundante y poco sensible.

La resonancia magnética nuclear se empezó a aplicar a muestras en estado sólido mucho después que a muestras líquidas o gaseosas. Aún así, esta técnica se ha convertido en una valiosísima arma de determinación estructural en sólidos. No obstante, mientras en líquidos y disoluciones se obtienen, casi sin ningún problema, espectros de alta resolución con picos estrechos y donde no es excesivamente complicado determinar los átomos que se unen, los entornos de coordinación y otros datos de relevancia, en estado sólido aparecen bandas anchas, poco definidas, de las que es más difícil sacar información. La principal causa de este problema se debe a que las diferentes interacciones entre los momentos magnéticos nucleares y el campo magnético dependen de la orientación de estos, y en una muestra sólida no es posible promediar estos efectos, como sucede en los líquidos³¹. Por tanto, en el caso de muestras sólidas, es necesario emplear procedimientos experimentales que eliminen las interacciones dipolares y produzcan valores isotrópicos medios para los demás tipos de interacciones a excepción de la cuadrupolar.

La técnica de rotación de ángulo mágico (MAS) se utiliza rutinariamente en la mayoría de los experimentos de resonancia magnética nuclear de estado sólido. La muestra se rota a 54.74° respecto del campo magnético externo aplicado y en estas condiciones el ensanchamiento por interacciones dipolares se hace cero. A este ángulo de rotación se le denomina ángulo mágico. Además, si se rota lo suficientemente rápido, varios kHz dependiendo del núcleo que se estudie, la anisotropía de desplazamiento

químico se reduce al mínimo por lo que no contribuye al ensanchamiento de los picos³².

La detección directa de núcleos poco sensibles (debido a su escasa abundancia isotópica y/o pequeña relación giromagnética) como el ^{13}C , el ^{29}Si o el ^{15}N conduce normalmente a una baja polarización de espín, y por lo tanto, a una relación señal/ruido baja. En estos casos, una técnica que se puede utilizar para mejorar la sensibilidad y por tanto la relación señal/ruido de los espectros es la técnica denominada "polarización cruzada" (CP). Esta técnica aprovecha la presencia de una población de núcleos de alta sensibilidad (típicamente ^1H) espacialmente cercanos a los núcleos de baja sensibilidad para transferir energía desde aquellos e incrementar notablemente la polarización de la población de núcleos poco sensibles³³. La técnica CP se emplea normalmente combinada con el giro en ángulo mágico (CP-MASS) y consiste en dos secuencias de pulsos, cada una sobre un tipo de núcleo diferente (y ejecutadas a través de canales independientes) que se aplican simultáneamente a la muestra para conseguir las condiciones de transferencia de polarización desde los núcleos de mayor sensibilidad a los de menor sensibilidad, lo que se denomina condición de Hartmann-Hahn³⁴, y la adquisición de señal tras la polarización.

Los componentes esenciales de un espectrómetro de RMN son un imán superconductor potente, un transmisor y receptor de radio-frecuencias, y algún dispositivo de registro. El campo magnético en el que se sitúa la muestra debe ser muy estable y homogéneo, del orden de varios Tesla. La radiofrecuencia, que depende del núcleo que se quiera estudiar, se genera en un sintetizador de frecuencias y se emite sobre la muestra, en forma de pulsos o secuencias de pulsos de duración y potencia controladas por un

computador, mediante una bobina. Cuando se produce la resonancia aparece un tenue voltaje inducido en la bobina detectora que, convenientemente amplificado y filtrado, mide la magnetización de la muestra. Este equipamiento básico se puede complicar mucho para estudios de doble y triple resonancia, estudios de temperatura variable y experimentos de MAS con rotación de muestras policristalinas.

Mediante esta técnica se ha llevado a cabo un estudio de la degradación térmica del policarbonato de bisfenol A, analizando el polímero original y los residuos obtenidos a distintas temperaturas (entre 350 y 800 °C). Los análisis se realizaron en un instrumento Bruker Avance 500 equipado con un imán superconductor de 11.74 T de agujero estándar que opera a 500.13 MHz para ^1H y a 125.76 MHz para ^{13}C . Se utilizó una sonda de dos canales de banda ancha con giro en ángulo mágico, Bruker X/H CP-MAS, para rotores de 4 mm de diámetro. Para la obtención de los espectros de ^{13}C -RMN, las muestras se acondicionaron en rotores estándar de zirconia de 4mm de diámetro y 80 μl de capacidad. Los espectros se obtuvieron adquiriendo para cada muestra 900 "scan" mediante la técnica de polarización cruzada y giro en ángulo mágico con supresión total de bandas laterales de giro (CP-TOSS)³⁵ utilizando el programa de pulsos "cptoss.av" con desacoplamiento tppm15, tiempo de contacto de 1.9 ms y giro a 9 KHz. Los desplazamientos químicos se midieron respecto a adamantano utilizado como referencia externa. El análisis y simulación de espectros se realizaron mediante los programas ACD/SpecManager™ versión 12.01 y ACD/C+H NMR Predictors™ versión 12.01, respectivamente, ambos de ACD/Labs.

3. TRATAMIENTOS CON PLASMAS DE GASES

Los diferentes estados de una sustancia existen en un determinado intervalo de temperatura. Así, una sustancia sólida en equilibrio térmico, generalmente pasa a estado líquido si la temperatura se incrementa lo suficiente, y de ahí, al estado gaseoso. Si la temperatura se sigue incrementando, las moléculas del gas se descomponen para generar un gas de átomos donde estos se mueven libremente y al azar. El siguiente estado, tras seguir incrementando la temperatura, sería la formación de partículas cargadas (electrones e iones positivos) de forma que el gas quedaría ionizado. A este estado singular del gas ionizado I. Langmuir y L. Tonks se refirieron como plasma en 1923. Antes, en 1879, el físico inglés W. Crookes se refirió al estado de los gases en los tubos de descarga, donde estos están parcialmente ionizados, como el cuarto estado de la materia.

El plasma es, por tanto y según su definición física, un gas parcialmente ionizado esencialmente neutro, es decir, donde la densidad de cargas positivas es igual a la de cargas negativas para un volumen dado.

En el transcurso de la ionización, los átomos y moléculas neutras del gas pierden parte de sus electrones y se convierten en partículas cargadas positivamente. Estos electrones libres ganan energía del campo para, posteriormente, perderla en los choques con las moléculas neutras del gas, lo cual lleva a la formación de una gran variedad de nuevas especies: átomos, iones, radicales libres y especies metaestables. Todas estas especies son activas químicamente y pueden reaccionar entre sí, generando nuevos productos estables mediante una serie de procesos que se conocen como química del plasma.

Las dos regiones de la química del plasma de mayor interés son los plasmas producidos por arcos de alta tensión y los plasmas fríos. Estos últimos, cuyo uso se encuentra más extendido, se caracterizan por tener energías electrónicas medias más elevadas que los plasmas de arcos (comprendidas entre 1 y 10 eV)³⁶, lo que les hace ser más energéticos, aunque con densidades de carga algo menores (10^9 - 10^{12} cm⁻³). Otra de sus características es que conforman un sistema no isoterma.

Las características de los plasmas fríos, así como los resultados de las reacciones llevadas a cabo por estos, dependen fuertemente de los parámetros operacionales como son la potencia aplicada, la presión, el flujo de gas y las dimensiones del reactor, siendo los dos primeros los más importantes. Cuanto mayor es el campo, más energía adquieren los electrones entre dos colisiones sucesivas, aumentando la energía electrónica media, lo que provoca un mayor número de colisiones eficaces para producir la reacción y un mayor rendimiento. Con respecto a la presión del gas, una presión alta disminuye el recorrido libre de los electrones entre dos colisiones sucesivas impidiendo que se aceleren y ganen la suficiente energía, reduciéndose así la energía electrónica media y, por tanto, el número de colisiones efectivas. Por otro lado, si la presión es demasiado baja, el recorrido libre de los electrones es demasiado largo y la probabilidad de producir colisiones con las moléculas de gas disminuye. El margen de presiones adecuado para que el sistema tenga operatividad se sitúa entre 0.1 10 torr.

En general, se puede considerar que los plasmas fríos contienen del orden de unas cuantas partes por millón de iones, entre un 2 y un 20% de

radicales libres y una enorme cantidad de radiación ultravioleta de vacío muy energética, además de las moléculas neutras de gas^{37,38}.

Los efectos más importantes que ocasiona el plasma en la superficie de ciertos materiales se pueden agrupar en:

- Erosión. Se produce debido al bombardeo de la superficie por especies reactivas del plasma. Esta puede ser erosionada de manera meramente física, expulsando materia a la fase gaseosa, o de forma química, mediante la generación de radicales libres en la superficie del sustrato que reaccionan con el gas generando productos volátiles que son arrastrados por el sistema de vacío. De ambas formas, el plasma es capaz de ir eliminando capas moleculares de la superficie del material.
 - Entrecruzamiento. Esto ocurre en superficies expuestas a plasmas de gases nobles (como los de He o Ar), que son efectivos para crear radicales libres en las superficies, pero que posteriormente son incapaces de reaccionar con estos para dar estructuras estables. Por tanto, estos radicales solo pueden reaccionar con otros radicales de la superficie dando estructuras muy estables³⁹⁻⁴¹, que en función de la flexibilidad de la superficie y de las posibilidades de migración pueden dar lugar a recombinación o insaturación.
 - Modificación química superficial. Se produce debido a la formación de nuevos grupos químicos superficiales por interacción con las especies del plasma. Normalmente, el plasma suele añadir grupos polares que aumentan en gran medida la energía superficial. En la mayoría de los polímeros, esta energía está comprendida entre 25 y 50 dinas·cm⁻¹, con un ángulo de contacto comprendido entre 95° y 60°. Si el polímero es tratado con plasma,
-

este ángulo suele disminuir hasta 40°, a la vez que aumenta la energía superficial⁴²⁻⁴⁴.

Por tanto, los tratamientos con plasmas fríos de diferentes gases pueden ser muy útiles para modificar las características superficiales de algunos sólidos, así como para actuar sobre los grupos químicos presentes en las superficies. En este trabajo, el tratamiento con plasmas se ha usado con el objetivo de modificar la superficie del polímero (policarbonato de bisfenol A) a partir del cuál se obtuvieron los carbones activados, y estudiar el efecto que esto tenía en las características del carbonizado.

Estos tratamientos se llevan a cabo generalmente en sistemas que usan una fuente de radiación de microondas para producir la excitación del gas. En general, un aparato generador de plasma por microondas consta de: una cámara de vacío, una bomba para producir vacío en la cámara (esto permite generar un vacío dinámico que, junto con el aporte adecuado de gas, va a mantener la presión adecuada en el reactor), el sistema para la introducción del gas, y una fuente de excitación para producir radiación electromagnética en el intervalo de frecuencias deseado (en este caso microondas).

El sistema experimental usado en esta Memoria fue un generador de plasma comercial Mod. 100-E de Tecnic Plasma GmbH, conectado a una bomba de vacío Trivac B de Leybold AG. El generador de alta frecuencia del que consta el equipo trabaja a 2450 MHz y a una potencia máxima de 300 W. Las muestras de policarbonato (pellets y pequeñas láminas cuadradas) se introdujeron en la cámara y, una vez homogeneizado el flujo de gas precursor del plasma (nitrógeno u oxígeno), fueron sometidas a la descarga de

microondas a 200 W de potencia durante un periodo de tiempo variable (1, 4 o 15 min.). Inmediatamente después del tratamiento, se llevó a cabo la pirólisis a 950 °C, en el mismo horno y condiciones que las descritas para la pirólisis convencional (Apartado 2 del Capítulo III).

4. **ADSORCIÓN DE GASES A ELEVADA PRESIÓN**

Además de la adsorción de N_2 y CO_2 a presiones subatmosféricas, también se han obtenido las capacidades de adsorción de metano, hidrógeno y CO_2 de los carbones activados y de la muestra de referencia a presiones más elevadas, con objeto de estudiar como se comportaban los sistemas en otras condiciones y medir su capacidad como adsorbentes de este tipo de gases.

Los experimentos se han realizado en un sistema volumétrico de adsorción que se ha construido para este propósito en el laboratorio (Figura 10). El aparato, de acero inoxidable, es capaz de albergar presiones de hasta 3 MPa.



Figura 10.- Imagen del equipo de adsorción de gases a alta presión.

El equipo consta de controladores de flujo másico y presión (Brooks), para fijar las condiciones del gas antes de entrar en la zona de adsorción, transductores de baja (<1bar) y alta (1-30bar) presión absoluta (MKS Baratron), para medir con precisión la presión en el interior de la cámara, y un sistema de calefacción para calentar la muestra durante el proceso de desgasificación. El vacío en el sistema alcanza un valor de 10^{-5} bar mediante una bomba rotatoria de vacío acoplada a una difusora de aceite, y se determina mediante un medidor Varian de cátodo frío.

La cantidad adsorbida se calcula a partir de la generalización de la ecuación de estado de los gases perfectos introduciendo en ésta el término del factor de compresibilidad (Z) del gas, el cual compensa la falta de idealidad del gas (ecuación [20]). Los gases se pueden comportar como ideales para condiciones de baja presión y alta temperatura, tomando como referencia los valores del punto crítico, es decir, si la temperatura es mucho más alta que la del punto crítico, el gas puede tomarse como ideal, y si la presión es mucho más baja que la del punto crítico el gas también se puede tomar como ideal. Dadas las condiciones de estos experimentos, el gas no tiene un comportamiento ideal y, por lo tanto, es necesario el uso del factor Z.

$$P \cdot V_m = Z \cdot R \cdot T \quad [20]$$

El cálculo del factor de compresibilidad se ha realizado mediante la ecuación [21], en la que Z es función de la temperatura, la presión y tres parámetros del gas: factor acéntrico (ω) y la temperatura y presión críticas (T_c y P_c). La Tabla 3 incluye el valor de estos parámetros para CH_4 , CO_2 y H_2 . Esta ecuación proviene de una compleja correlación entre un gran número de

valores de Z obtenidos mediante la aplicación de la ecuación de estado de Peng-Robinson (Ecuaciones [22-25]) y las variables anteriormente mencionadas.

$$Z = 1 + \frac{(P/P_c)}{(T/T_c)} \cdot \left(0.083 - \frac{0.422}{(T/T_c)^{1.6}} + 0.139 \cdot \omega - \frac{0.172 \cdot \omega}{(T/T_c)^{4.2}} \right) \quad [21]$$

$$P = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a \cdot \alpha}{V_m^2 + 2 \cdot b \cdot V_m - b^2} \quad [22]$$

$$a = \frac{0.45724 \cdot R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \quad [23]$$

$$b = \frac{0.07780 \cdot R \cdot T_c}{P_c} \quad [24]$$

$$\alpha = (1 + (0.37464 + 1.54226 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2)(1 - (T/T_c)^{0.5}))^2 \quad [25]$$

Tabla 3. Factores acéntricos y constantes críticas de los adsorbatos.

<i>Adsorbato</i>	ω	T_c (K)	P_c (torr)
CH ₄	0.011	190.4	34500
CO ₂	0.239	304.1	55400
H ₂	-0.214	33.2	9860

Las isothermas de adsorción de CH₄ y CO₂ se han realizado a 273 K, y las de H₂ a 273 y 77 K. Las muestras, en torno a 0.5 g, se desgasificaron a 150°C durante, al menos, 12 horas antes de empezar las experiencias. El cálculo del espacio libre (espacio no ocupado por la muestra en el bulbo) se realizó mediante medidas de desplazamiento con helio.

Los datos de adsorción para estas experiencias han sido expresados de dos formas: en peso (gramos de adsorbato por gramo de adsorbente, en %) y en volumen (gramos de adsorbato por litro de adsorbente). La expresión en volumen surge a raíz del interés de estos materiales para el almacenamiento de gases en contenedores de volúmenes determinados (Figura 11), para lo cual ha sido necesaria la conversión empleando la densidad de las muestras. La densidad escogida como la más apropiada es la denominada "bulk density", cuya definición, según la ASTM (American Society for Testing and Materials) es la masa de las partículas dividida por el volumen que ocupan, el cual incluye el volumen de sólido de cada partícula, el espacio vacío de las partículas y el espacio interparticular.



Figura 11.- Ensamblaje de partículas porosas en un contenedor cilíndrico.

La densidad de las muestras se ha medido por picnometría de mercurio a presión atmosférica. Antes de realizar las medidas, las muestras se introducen en el recipiente y se someten a un vacío de 10^{-4} bar. Posteriormente, el espacio restante se rellena con mercurio. A presión atmosférica, el mercurio envuelve la muestra pero no entra en las grietas de

la superficie ni dentro de la estructura porosa del material. Además, en el caso de sólidos de tamaño granular pequeño o pulverulentos, el mercurio tampoco invade los huecos interparticulares. Al aumentar la presión, éste comienza a entrar en huecos entre partículas, grietas y hendiduras de la superficie y, finalmente, penetra en los poros de mayor a menor tamaño hasta poder alcanzar los de anchura igual a 3 nm, dependiendo del sistema y la presión aplicada (Figura 12). La diferencia entre el volumen del recipiente vacío y el volumen de mercurio introducido a presión atmosférica será el volumen que ocupa la muestra y, dividiendo la masa de la muestra por este volumen, se obtiene la densidad deseada (bulk density).

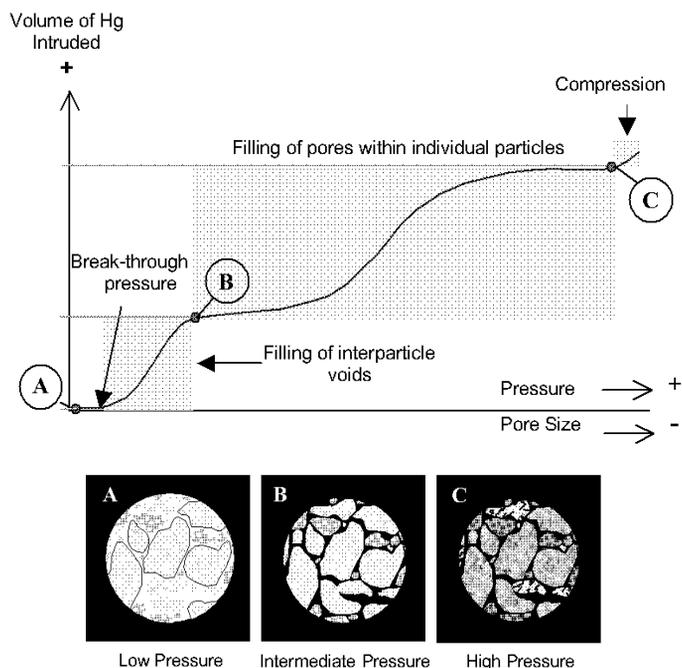


Figura 12.- Esquema de la intrusión de mercurio al aplicar presión. El color negro representa al mercurio. A: el mercurio envuelve el todo. B: el mercurio rellena los espacios interparticulares. C: el mercurio penetra en los poros.

Para finalizar este Capítulo, se incluye una tabla resumen que contiene las distintas técnicas y métodos experimentales aplicados a los materiales objeto de estudio en esta Memoria. Dado que en la tabla aparecen distintas series de muestras (separadas por líneas discontinuas), a continuación se incluye una breve descripción de estas para facilitar su comprensión, así como los Capítulos de esta Memoria en los que se estudian.

- Serie PC: Muestras correspondientes al estudio de la degradación térmica del policarbonato de bisfenol A. PC pirolizado a distintas temperaturas. Capítulo III, Apartado 1.
 - C950: Carbón resultante de la pirólisis convencional de PC a 950 °C. Capítulo III, Apartado 2.
 - Series PC-O₂ y PC-N₂: PC pretratado antes de la pirólisis con plasmas de gases a distintos tiempos. Capítulo III, Apartado 3.
 - Muestras C450-6 Y C450-24: Carbonizados resultantes de la pirólisis de PC en reactor cerrado a 450 °C durante 6 y 24 horas. Capítulo III, Apartado 4.
 - Serie A: Carbones activados obtenidos mediante activación de C950 con CO₂ a distintas temperaturas y tiempos de activación. Capítulo IV, Apartado 1.
 - Serie AK: Carbones activados obtenidos mediante tratamiento de C950 con KOH a distintas temperaturas de activación y relaciones agente/carbón iniciales. Capítulo IV, Apartado 1.
 - Series AC y AO: Adsorbentes carbonosos procedente de la pirólisis de mezclas de PC y carbonato cálcico u oxalato cálcico a 950 °C y distintas relaciones iniciales agente/PC. Capítulo IV, Apartado 2.
-

Tabla 4. Experimental realizado a cada muestra.

	EAN	XRD	SEM	AFM	Porosimetría	N ₂ , CO ₂	Simulación	TGA	FTIR	ATR-IR	Boehm	TPD	XPS	HRMS	¹³ C-NMR	AP
PC	■	-	-	-	-	-	-	■	-	-	-	-	-	■	■	-
PC350	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	■	-
PC400	■	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	■	-
PC450	■	-	-	-	-	■	-	■	■	-	-	-	-	-	■	-
PC500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	■	-
PC550	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	■	-
PC600	■	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	■	-
PC650	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	■	-
PC800	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	■	-
C950	■	■	■	-	-	■	-	■	■	-	■	■	-	-	-	■
PC(C950)	-	-	-	■	-	(■)	-	-	-	■	-	-	■	-	-	-
PC-O ₂ -1(C950)	-	-	-	■	-	(■)	-	-	-	■	-	-	■	-	-	-
PC-O ₂ -4(C950)	-	-	-	■	-	(■)	-	-	-	■	-	-	■	-	-	-
PC-O ₂ -15(C950)	-	-	-	■	-	(■)	-	-	-	■	-	-	■	-	-	-
PC-N ₂ -1(C950)	-	-	-	■	-	(■)	-	-	-	■	-	-	■	-	-	-
PC-N ₂ -4(C950)	-	-	-	■	-	(■)	-	-	-	■	-	-	■	-	-	-
PC-N ₂ -15(C950)	-	-	-	■	-	(■)	-	-	-	■	-	-	■	-	-	-
PCp-O ₂ -4-C950	-	-	-	-	-	■	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCp-O ₂ -15-C950	-	-	-	-	-	■	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCp-N ₂ -4-C950	-	-	-	-	-	■	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCp-N ₂ -15-C950	-	-	-	-	-	■	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C450-6	■	-	-	-	-	■	-	■	■	-	-	-	-	-	-	-
C450-24	■	-	-	-	-	■	-	■	■	-	-	-	-	-	-	-
A800-4	■	-	-	-	-	■	■	■	■	-	■	■	-	-	-	■
A950-1	■	-	■	-	-	■	■	■	■	-	■	■	-	-	-	■
A950-4	■	-	-	-	-	■	■	■	■	-	■	■	-	-	-	■
A950-8	■	-	■	-	-	■	■	■	■	-	■	■	-	-	-	■
AK600-1	■	-	-	-	-	■	■	■	■	-	■	■	-	-	-	■
AK600-4	■	-	-	-	-	■	■	■	■	-	■	■	-	-	-	■
AK600-6	■	-	-	-	-	■	■	■	■	-	■	■	-	-	-	■
AK800-1	■	-	-	-	-	■	■	■	■	-	■	■	-	-	-	■
AK800-4	■	-	-	-	-	■	■	■	■	-	■	■	-	-	-	■
AK800-6	■	-	-	-	-	■	■	■	■	-	■	■	-	-	-	■

Tabla 4. Continuación.

	EAN	XRD	SEM	AFM	Porosimetría	N ₂ ,CO ₂	Simulación	TGA	FTIR	ATR-IR	Boehm	TPD	XPS	HRMS	¹³ C-NMR	AP
AC950-1	■	-	-	-	■	■	-	■	■	-	-	-	-	-	-	■
AC950-2	■	-	-	-	■	■	-	■	■	-	-	-	-	-	-	■
AO950-1	■	-	-	-	■	■	-	■	■	-	-	-	-	-	-	■
AO950-2	■	-	-	-	■	■	-	■	■	-	-	-	-	-	-	■
AO950-4	■	-	-	-	■	■	-	■	■	-	-	-	-	-	-	■

BIBLIOGRAFÍA

1. Dai H.J., Hafner J.H., Rinzler A.G., Colbert D.T., Smalley R.E. *Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy*. **Nature** 1996, 384 (6605), 147-150.
 2. Wong S.S., Harper J.D., Lansbury P.T., Lieber C.M. *Carbon nanotube tips: High-resolution probes for imaging biological systems*. **Journal of the American Chemical Society** 1998, 120 (3), 603-604.
 3. de Pablo P.J., Colchero J., Luna M., Gomez-Herrero J., Baro A.M. *Tip-sample interaction in tapping-mode scanning force microscopy*. **Physical Review B** 2000, 61 (20), 14179-14183.
 4. Gregg S.J., Sing K.S.W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Academic Press, London, 1982.
 5. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.S.W. **Adsorption by powders and porous solids**. Academic Press, London, 1999.
 6. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. *Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (recommendations 1984)*. **Pure and Applied Chemistry** 1985, 57 (4), 603-619.
 7. Rodriguez-Reinoso F., Linares-Solano A. *Microporous structure of activated carbons as revealed by adsorption methods*. In: Thrower P.A., editor. **Chemistry and Physics of Carbon**, vol 21, Marcel Dekker, New York, 1989.
 8. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. 1. Computations from nitrogen isotherms*. **Journal of the American Chemical Society** 1951, 73 (1), 373-380.
 9. Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli F. **Active Carbon**. Marcel Dekker, New York, 1988.
 10. Dubinin M.M. *Generalization of the theory of volume filling of micropores to nonhomogeneous microporous structures*. **Carbon** 1985, 23 (4), 373-380.
 11. Dubinin M.M., Kadlec O. *Novel ideas in the theory of the physical adsorption of vapors on micropore adsorbents*. **Carbon** 1987, 25 (3), 321-324.
 12. Stoeckli F. *Characterization of microporous carbons by adsorption and immersion techniques*. In: Patrick J.W., editor. **Porosity in Carbons**, Arnold, London, 1995, 67-92.
 13. Stoeckli F., Guillot A., Salsli A.M., Hugi-Cleary D. *The comparison of experimental and calculated pore size distributions of activated carbons*. **Carbon** 2002, 40 (3), 383-388.
 14. Marsh H., Rand B. *Characterization of microporous carbons by means of Dubinin-Radushkevich equation*. **Journal of Colloid and Interface Science** 1970, 33 (1), 101-116.
 15. Linares-Solano A. *Textural characterization of porous carbons by physical adsorption of gases*. In: Figueiredo J.L., Moulijn J.A., editors. **Carbon and Coal Gasification**, Martinus Nijhoff, Dordrecht (The Netherlands), 1986, 137-178.
 16. Cazorla-Amoros D., Alcañiz-Monge J., de la Casa-Lillo M., Linares-Solano A. *CO₂ as an adsorptive to characterize carbon molecular sieves and activated carbons*. **Langmuir** 1998, 14 (16), 4589-4596.
 17. Garrido J., Linares-Solano A., Martin-Martinez J.M., Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F., Torregrosa R. *Use of N₂ vs CO₂ in the characterization of activated carbons*. **Langmuir** 1987, 3 (1), 76-81.
 18. Kaneko K., Ishii C., Ruike M., Kuwabara H. *Origin of superhigh surface-area and microcrystalline graphitic structures of activated carbons*. **Carbon** 1992, 30 (7), 1075-1088.
-

19. Selles-Perez M.J., Martin-Martinez J.M. *Classification of alpha-s plots obtained from N₂/77 K adsorption isotherms of activated carbons*. **Fuel** 1991, 70 (7), 877-881.
 20. Setoyama N., Suzuki T., Kaneko K. *Simulation study on the relationship between a high resolution alpha(s)-plot and the pore size distribution for activated carbon*. **Carbon** 1998, 36 (10), 1459-1467.
 21. Wood G.O. *Activated carbon adsorption capacities for vapors*. **Carbon** 1992, 30 (4), 593-599.
 22. Frenkel D., Smit B. **Understanding molecular simulations: from algorithms to applications**. Academic Press, San Diego, 2001.
 23. Allen M.P., Tildesley D.J. **Computer simulation of liquids**. Clarendon Press, Oxford, 1989.
 24. Davies G.M., Seaton N.A., Vassiliadis V.S. *Calculation of pore size distributions of activated carbons from adsorption isotherms*. **Langmuir** 1999, 15 (23), 8235-8245.
 25. Perez-Mendoza M., Schumacher C., Suarez-Garcia F., Almazan-Almazan M.C., Domingo-Garcia M., Lopez-Garzon F.J., Seaton N.A. *Analysis of the microporous texture of a glassy carbon by adsorption measurements and Monte Carlo simulation. Evolution with chemical and physical activation*. **Carbon** 2006, 44 (4), 638-645.
 26. Steele W.A. *Physical interaction of gases with crystalline solids.1. Gas-solid energies and properties of isolated adsorbed atoms*. **Surface Science** 1973, 36 (1), 317-352.
 27. Murthy C.S., Singer K., Klein M.L., McDonald I.R. *Pairwise additive effective potentials for nitrogen*. **Molecular Physics** 1980, 41 (6), 1387-1399.
 28. Gunzler H., Gremlich H.U. **IR Spectroscopy: An Introduction**. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002.
 29. Boehm H.P. *Some aspects of the surface-chemistry of carbon-blacks and other carbons*. **Carbon** 1994, 32 (5), 759-769.
 30. Puri B.R., Bansal R.C. *Studies in surface chemistry of carbon blacks. 1. High temperature evacuations*. **Carbon** 1964, 1 (4), 451-455.
 31. Escudero Belmonte A. *Resonancia magnética nuclear aplicada al estado sólido*. **Anales de la Real Sociedad Española de Química** 2004, Abr-Jun, 27-36.
 32. Laws D.D., Bitter H.M.L., Jerschow A. *Solid-state NMR spectroscopic methods in chemistry*. **Angewandte Chemie-International Edition** 2002, 41 (17), 3096-3129.
 33. McBrierty V.J., Packer K.J. **Nuclear Magnetic Resonance in Solid Polymers**. Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
 34. Hartmann S.R., Hahn E.L. *Nuclear double resonance in rotating frame*. **Physical Review** 1962, 128 (5), 2042-2053.
 35. Dixon W.T., Schaefer J., Sefcik M.D., Stejskal E.O., McKay R.A. *Total suppression of sidebands in CPMAS C-13 NMR*. **Journal of Magnetic Resonance** 1982, 49 (2), 341-345.
 36. Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**. Wiley, New York, USA, 1994.
 37. Egitto F.D., Emmi F., Horwath R.S., Vukanovic V. *Plasma-etching of organic materials.1. Polyimide in O₂-CF₄*. **Journal of Vacuum Science & Technology B** 1985, 3 (3), 893-904.
 38. Gousset G., Panafieu P., Touzeau M., Vialle M. *Experimental-study of a DC oxygen glow-discharge by VUV absorption-spectroscopy*. **Plasma Chemistry and Plasma Processing** 1987, 7 (4), 409-427.
-

39. Greenwood O.D., Hopkins J., Badyal J.P.S. *Non-isothermal O₂ plasma treatment of phenyl-containing polymers.* **Macromolecules** 1997, 30 (4), 1091-1098.
 40. Boyd R.D., Badyal J.P.S. *Silent discharge treatment of immiscible polystyrene/polycarbonate polymer blend surfaces.* **Macromolecules** 1997, 30 (12), 3658-3663.
 41. Almazan-Almazan M.C., Paredes J.I., Perez-Mendoza M., Domingo-Garcia M., Lopez-Garzon F.J., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D. *Surface characterisation of plasma-modified poly(ethylene terephthalate).* **Journal of Colloid and Interface Science** 2006, 293 (2), 353-363.
 42. Jama C., Dessaux O., Goudmand P., Mutel B., Gengembre L., Drevillon B., Vallon S., Grimblot J. *Surface modifications of polycarbonate (PC) and polyethylene terephthalate (PET) by cold remote nitrogen plasma (CRNP).* **Surface Science** 1996, 352, 490-494.
 43. Schafer M.M., Seidel C., Fuchs H., Voetz M. *The suppression of water-diffusion in polycarbonate through Ar- and He-plasma as a new model for the origin of improved adhesion of Al.* **Applied Surface Science** 2001, 173 (1-2), 1-7.
 44. Wagner A.J., Fairbrother D.H., Reniers F. *A comparison of PE surfaces modified by plasma generated neutral nitrogen species and nitrogen ions.* **Plasmas and Polymers** 2003, 8 (2), 119-134.
-

CAPÍTULO III

PIRÓLISIS DEL POLICARBONATO DE BISFENOL A



ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DEL PC MEDIANTE ^{13}C -NMR

OBTENCIÓN DEL CARBONIZADO MEDIANTE PIRÓLISIS DE PC

PIRÓLISIS DE PC PREVIAMENTE TRATADO CON PLASMAS

PIRÓLISIS DE PC EN REACTOR CERRADO

Este Capítulo se dedica al estudio de la pirólisis del policarbonato de bisfenol A (PC) y consta de cuatro partes o secciones diferenciadas. La primera parte se dedica al análisis del proceso de degradación térmica del polímero mediante HRMS y ^{13}C -NMR en estado sólido. La segunda consiste en el estudio del carbonizado obtenido mediante pirólisis de PC a 950 °C en flujo continuo de nitrógeno. La siguiente sección se dedica al análisis del efecto que el pretratamiento con plasmas de gases fríos ejerce en las características del carbonizado obtenido con posterioridad. Por último, la cuarta sección consiste en la obtención de carbonizado mediante pirólisis en reactor cerrado, lo que evita la eliminación de materia volátil y provoca que el proceso transcurra a presión.

1. ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DEL PC MEDIANTE ^{13}C -NMR

1.1. Introducción

Debido al interés del policarbonato de bisfenol A en diversos campos de aplicación tecnológica, tal como ya se ha comentado anteriormente, la comunidad científica ha prestado atención a los procesos que tienen lugar durante su degradación térmica¹⁻⁶ y foto-inducida⁷, incluyendo atmósferas de oxígeno⁸⁻¹⁰, tanto a medias como a altas temperaturas. Estos estudios han intentado caracterizar la estructura de los componentes volátiles que se pierden durante el proceso, así como la naturaleza del residuo sólido que queda. Sin embargo, mientras que los componentes volátiles desprendidos durante las degradaciones térmicas han sido estudiados con bastante detalle⁴, el análisis del material residual siempre ha resultado más dificultoso debido a

la gran insolubilidad que presenta, aun en estadios primarios de la degradación⁵, y la consiguiente dificultad de aplicación de las técnicas habituales de caracterización de sustancias orgánicas moleculares.

En este caso, dado que uno de los objetivos de esta Memoria es la preparación de carbones activos a partir de PC, el interés se centraba precisamente en esa parte peor conocida que son los residuos sólidos de degradación del PC, y su evolución desde temperatura ambiente hasta dar lugar a los carbonizados. Así, se han llevado a cabo estudios de los residuos sólidos que quedan a lo largo del proceso de pirólisis a temperaturas progresivamente más altas. Con ellos se pretende llegar a conocer mejor la naturaleza de los carbonizados obtenidos y asimismo obtener información de los procesos químicos que tienen lugar en el interior del material y que son responsables de su peculiar comportamiento, caracterizado por una enorme pérdida de masa (81 % de la masa total perdida hasta 800 °C) que se produce de forma muy abrupta, con un 72 % de la masa total perdida entre 400 y 550 °C.

La técnica elegida para llevar a cabo el estudio de los residuos sólidos ha sido la resonancia magnética nuclear de ^{13}C (^{13}C -NMR) en estado sólido, dado que permite extraer importante información estructural sin necesidad de tratamiento alguno de la muestra ya que no es necesario alterar su naturaleza química por tratamientos con disolventes u otro tipo de reactivos. Además, es aplicable a prácticamente todo tipo de muestras (sin requerimientos relativos a su solubilidad o su transparencia óptica), con la única condición de que los materiales sean diamagnéticos y no tengan alta conductividad eléctrica, condiciones bastante generales por otra parte. Es relevante destacar que no se han encontrado en la bibliografía precedentes de estudio del proceso de

pirólisis del PC mediante ^{13}C -NMR, lo que confiere novedad a este estudio que, como se discutirá más adelante, ha permitido aportar nuevas ideas a la interpretación de los procesos químicos que tienen lugar durante la degradación de este material.

1.2. Experimental

1.2.1. Preparación de las muestras

Como materia prima para estudiar el proceso de degradación térmica y para generar el residuo sólido, que servirá de material de partida para obtener los carbones activados, se han utilizado pellets de policarbonato de bisfenol A (PC) suministrado por ALDRICH, cuyo aspecto externo es el que se observa en la Figura 1.



Figura 1.- Pellets de policarbonato de bisfenol A.

Para la obtención de las muestras de pirolizados se ha seguido el mismo procedimiento, en cuanto a condiciones de tratamiento y equipo empleado, que en el caso de la pirólisis de PC a 950 °C con objeto de estudiar los cambios estructurales sufridos por el material en dicho proceso. Se colocaron 10 g de PC en una navecilla de acero inoxidable que se introdujo en un reactor tubular de cuarzo y se sometió a un calentamiento a una velocidad de 5 °C·min⁻¹ y en atmósfera inerte, proporcionada por un flujo de N₂ de 100 cm³·min⁻¹, hasta una temperatura final que se mantuvo durante una hora para, posteriormente, dejar enfriar hasta temperatura ambiente. Las distintas temperaturas finales fueron: 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650 y 800 °C. El objeto es poder analizar el residuo sólido a diferentes temperaturas intermedias del proceso de carbonización. La denominación de estas muestras responde a las letras "PC" seguidas de la temperatura final de tratamiento. La temperatura de tratamiento y el porcentaje en peso del residuo sólido respecto a la cantidad inicial de polímero están recogidos en la Tabla 1.

Tabla 1. Temperatura y rendimiento de la pirólisis.

Muestra	Temperatura (°C)	Rendimiento (%)
PC350	350	99.6
PC400	400	97.6
PC450	450	44.2
PC500	500	32.2
PC550	550	29.9
PC600	600	29.2
PC650	650	28.6
PC800	800	27.8

En los casos en los que se obtuvo un carbón (con mayor o menor grado de carbonización), éste se molturó y tamizó hasta un tamaño comprendido entre 0.2 y 0.6 mm. Sin embargo, por debajo de 400 °C, el polímero se fundió y comenzó ligeramente a degradarse, por lo que, a temperatura ambiente, se obtuvo un material de tipo plástico, muy duro que, en algunos casos (PC-400) se molturó en un molinillo, y en otros (PC-350) se raspó para obtener pequeñas partículas para el análisis.

1.2.2. Métodos experimentales

Como se ha indicado con anterioridad, en la bibliografía⁴ se han descrito los compuestos volátiles que se desprenden en el proceso de pirólisis de PC. Por ello, se ha considerado conveniente hacer un estudio similar previo de estos mismos productos volátiles como una prueba de la reproducibilidad del proceso de pirólisis. Así, la coincidencia de los volátiles producidos en este caso con los que aparecen en la bibliografía significará que el residuo sólido resultante es representativo del proceso. Dicho estudio del material volátil se realizó mediante espectrometría de masas de alta resolución (HRMS), descrita en el Capítulo II. Una muestra del material original, PC, se colocó en el fondo de un tubo capilar, se introdujo en el espectrómetro mediante la sonda de inserción directa de temperatura programable (DIP) y se comenzó el registro de los espectros de masas y la corriente total de iones (TIC) haciendo un calentamiento progresivo de la sonda.

Por otro lado, todas las muestras resultantes de la pirólisis del PC, así como el propio PC sin calentar, han sido analizadas mediante la técnica de resonancia magnética nuclear de ¹³C en estado sólido (¹³C-NMR), descrita en

el Capítulo II. La información que ofrecen estas dos técnicas es complementaria ya que, mientras HRMS proporciona información acerca de los fragmentos que se van desprendiendo del polímero durante la transformación térmica, ^{13}C -NMR permite conocer las estructuras que van quedando en el residuo carbonoso sólido.

Asimismo, la información espectroscópica se ha relacionado con los datos de termogravimetría. También se ha realizado el análisis elemental de algunas muestras con objeto de obtener información acerca de su contenido en hidrógeno (Tabla 2). Este dato es relevante porque para obtener resultados en ^{13}C -NMR con resolución suficiente, y menos complejos a la hora de interpretarlos, es conveniente que éste contenido sea superior al 5%. Esto permite el análisis por el método de "Cross Polarization" (CP), en el cual se irradia al protón para medir la perturbación que se produce en el átomo de carbono adyacente. En la mayoría de los casos el contenido en hidrógeno es adecuado. Sin embargo, en las muestras sometidas a mayor temperatura (a partir de 600 °C), este porcentaje disminuye considerablemente debido a que casi ha finalizado el proceso de carbonización del polímero original, no quedando prácticamente átomos de hidrógeno en el material final, lo que dificulta su análisis mediante esta técnica.

Tabla 2. Contenido en N, C, e H determinado mediante análisis elemental.

Muestra	Nitrógeno (%)	Carbono (%)	Hidrógeno (%)
PC	0.00	75.67	6.40
PC400	0.00	80.41	6.58
PC450	0.00	84.23	5.70
PC600	0.00	89.25	2.42

1.3. Resultados

En cuanto a los resultados de espectrometría de masas, la evolución de la corriente total de iones (TIC) frente a la temperatura (Figura 2) muestra un perfil que comienza a crecer de forma continua a partir de 250 °C, inicialmente de forma suave y con una fuerte pendiente a partir de 340°C, hasta alcanzar un máximo de intensidad a 584 °C. Se comprobó que a lo largo de la zona de máxima pendiente, los espectros eran bastante similares en todo el intervalo, variando únicamente la intensidad relativa.

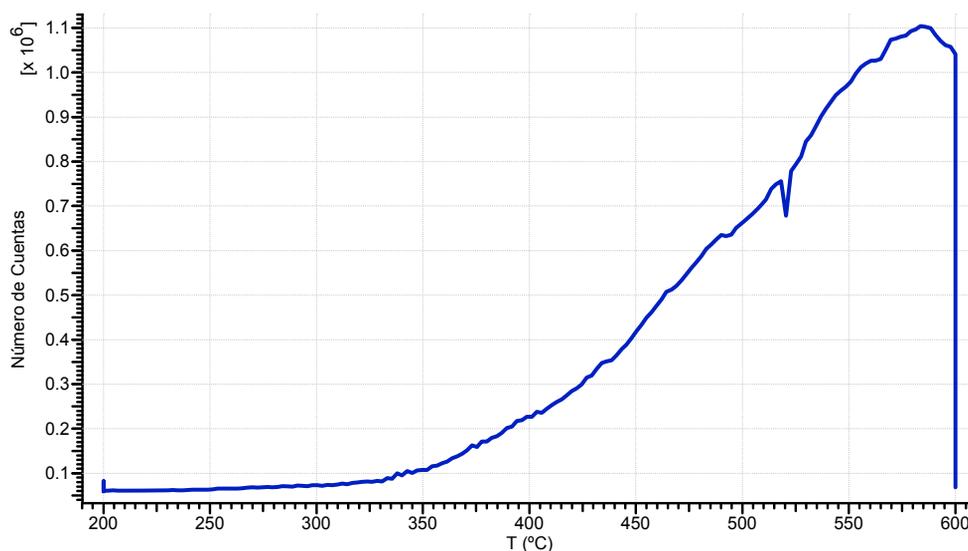


Figura 2.- Corriente total de iones (TIC) frente a temperatura de la sonda.

En la Figura 3 se presenta el espectro de masas obtenido para el valor máximo de la TIC (584 °C de temperatura en la sonda DIP), que puede considerarse representativo de los espectros obtenidos a lo largo del intervalo 350-600 °C. En él se observan tres "clusters" de picos, situados en los rangos

40-230, 400-510 y 655-765 u/e, que se han designado como Cluster I, Cluster II y Cluster III, respectivamente.

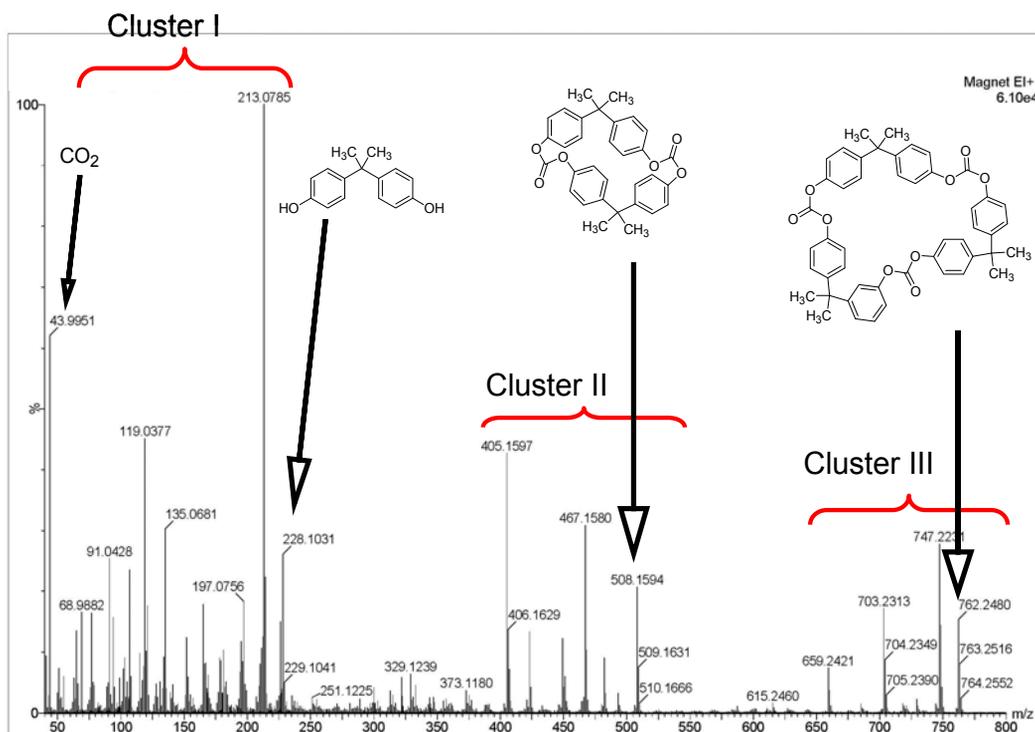
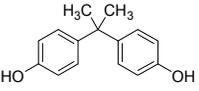
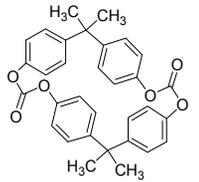
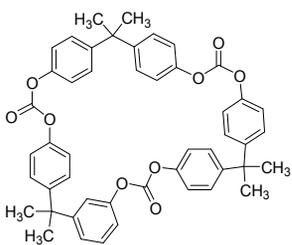
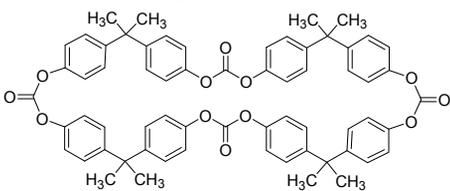


Figura 3.- Espectro de masas de PC a temperatura de la sonda de 584 °C.

Es importante destacar que cada uno de los tres clusters indicados aparece encabezado por un ión-radical, con masa nominal 228, 508 y 762 u/e, para los clusters I, II y III, respectivamente. Su carácter de ión-radical sugiere que puedan ser iones moleculares de moléculas estables. Por ello, se procedió a hacer un análisis de la masa exacta y posible composición elemental de cada uno de estos tres picos, cuyos resultados se muestran en la Tabla 3. En ella se puede apreciar la coincidencia entre las masas de los

tres iones-radicales que encabezan los tres clusters de los espectros de masas y las fórmulas moleculares correspondientes a tres moléculas neutras cuya presencia en los vapores provenientes de la pirólisis del PC es probable. De hecho, la presencia de estas tres sustancias en los productos de pirólisis de este polímero ya había sido anteriormente descrita^{4,5}. Se trata del bisfenol A, y dos oligómeros cíclicos de PC constituidos por dos y tres monómeros, respectivamente.

Tabla 3. Resultados de análisis de masa exacta y composición elemental de los iones-radicales que encabezan los cuatro clusters de los espectros de masas del PC.

Masa nominal	Masa exacta medida(u)	Fórmula molec. y masa monoisotóp.(u)	Diferencia de masa (ppm)	Estructura asignada
228	228.1149	C ₁₅ H ₁₆ O ₂ 228.1150	- 0.4	
508	508.1877	C ₃₂ H ₂₈ O ₆ 508.1886	- 1.8	
762	762.2818	C ₄₈ H ₄₂ O ₉ 762.2829	-1.4	
1016	1016.4	C ₆₄ H ₅₆ O ₁₂ 1016.37	30	

Con objeto de intentar detectar la presencia de oligómeros cíclicos con número de monómeros $n > 3$ se realizó una segunda experiencia en la que el equipo se calibró para detectar masas en el rango de m/Q entre 500 y 1500 u/e. En este intervalo deberían detectarse los oligómeros con $n = 4$ y $n = 5$ cuyas masas monoisotópicas corresponden a 1016.3772 y 1270.4715, respectivamente. En esta segunda experiencia se utilizó una rampa de calentamiento de la sonda DIP similar a la empleada en la primera experiencia (igual temperatura inicial y velocidad de calentamiento), con la única diferencia de que se alcanzó una temperatura final ligeramente más alta, 620 °C, (la máxima permitida por el equipo), con el objetivo de intentar detectar la volatilización de oligómeros del mayor tamaño posible, si existiesen. Como resultado de esta experiencia se detectó un nuevo cluster de picos (Figura 4) encabezado por un ión-radical para una relación $m/Q = 1016.4$ u/e, correspondiente al tetrámero cíclico. Sin embargo, la intensidad relativa de este pico es tan baja que su contribución a la TIC total es poco más que detectable. No se pudo observar ningún otro pico atribuible al pentámero ni a ninguna otra molécula o fragmento de relación m/Q superior a 1500 u/e en una nueva medida realizada a baja resolución del espectrómetro.

Además de los picos correspondientes a los iones-radicales que se acaban de comentar, existen en los cuatro clusters otros picos correspondientes a iones (con relaciones m/Q impar) cuya discusión no se aborda porque se asume que los materiales volátiles que se expulsan durante la pirólisis son moléculas neutras y que los iones que se observan en los espectros de masas provienen de los procesos de ionización y subsecuente fragmentación de esas moléculas neutras. Asimismo, es importante destacar

la presencia de un pico de elevada intensidad a valor de masa nominal 44 u, correspondiente a la pérdida de CO₂ de la muestra.

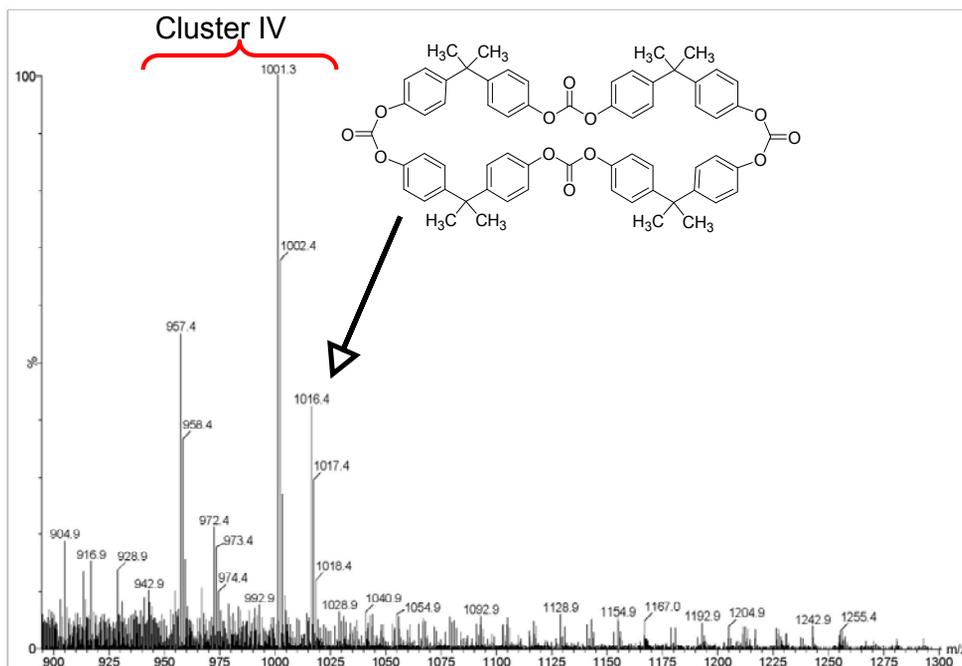


Figura 4.- Espectro de masas para valores de m/Q entre 500-1500 u/e mostrando cluster de picos correspondiente al tetrámero de PC.

La evolución de la intensidad de los picos correspondientes a las moléculas neutras identificadas en los vapores se muestra en la Figura 5. En ella se han recogido las curvas de evolución de la intensidad de los picos correspondientes a CO₂, a bisfenol A, y a los oligómeros cíclicos de PC detectados (dímero, trímero y tetrámero). Es de destacar que las curvas correspondientes a los productos de descomposición del carbonato de bisfenol A, esto es CO₂ y bisfenol A, presentan un perfil de crecimiento continuo (con

una plataforma en el caso de este último), mientras que las correspondientes a los oligómeros del PC presentan perfiles con un máximo bien definido que se localiza a temperatura menor cuanto mayor es el tamaño del oligómero.

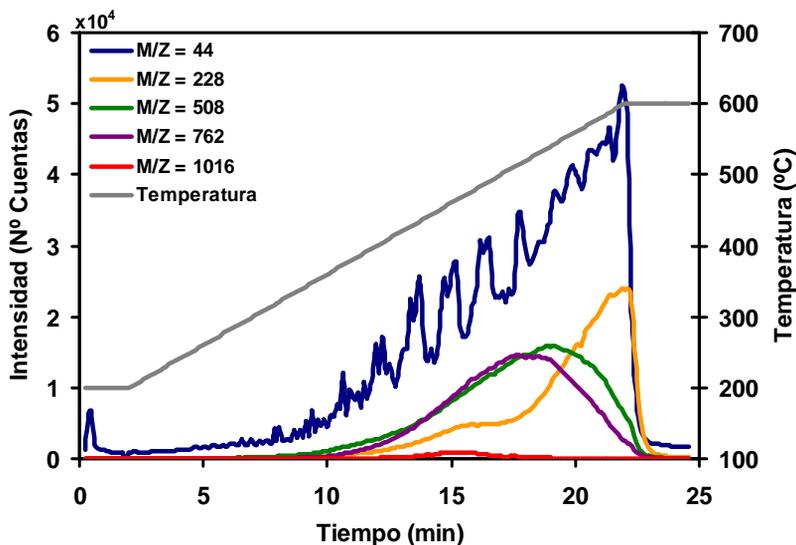
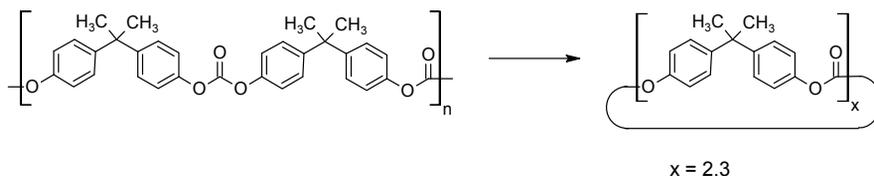


Figura 5.-Evolución con el tiempo (temperatura) de las señales de los principales iones-radicales detectados en los espectros de masas de los vapores procedentes del PC.

La presencia de estas moléculas en los vapores procedentes de la pirólisis del PC a temperaturas por encima de 350 °C indica la existencia de un fenómeno de despolimerización térmica dominado por dos procesos completamente diferentes:

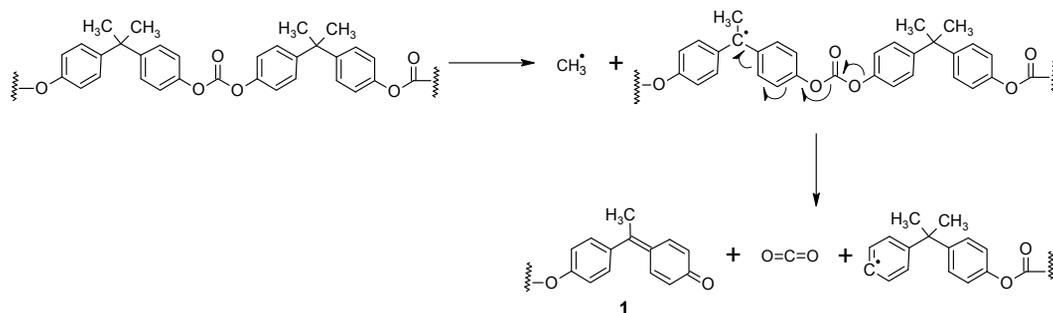
- Uno consiste en una transformación del polímero lineal en oligómeros cíclicos (Esquema 1). No se altera, por tanto, la naturaleza del material, que sigue siendo la de un policarbonato de bisfenol A. Sin embargo, este proceso contribuye a la pérdida de masa del residuo carbonizable debido a la

formación de oligómeros cíclicos pequeños que son volátiles en las condiciones de carbonización.



Esquema 1. Reacciones de intercambio interno que transforman el PC en oligómeros cíclicos.

- El segundo de los procesos consistiría en una fragmentación del polímero con pérdida de CO_2 a través de un proceso radicalario, que daría lugar a una degradación generalizada del polímero por extensión de las reacciones radicalarias en su interior (Esquema 2). Además del desprendimiento de CO_2 , la aparición de bisfenol A entre los materiales volátiles que se pierden durante la pirólisis es indicativo de la existencia de procesos de reagrupamiento de naturaleza radicalaria.



Esquema 2. Fragmentación térmica del enlace en el PC y proceso radicalario.

En términos generales, los resultados obtenidos en las experiencias realizadas son similares a los encontrados en otros estudios de análisis mediante espectrometría de masas de los componentes volátiles que se desprenden durante la pirólisis del PC^{1,2,4,5}. Esto significa, por tanto, que los residuos sólidos resultantes de la pirólisis han de ser representativos del proceso. En este punto, por tanto, se abordó el estudio de dichos residuos mediante los procedimientos que se han descrito en la parte experimental.

Bajo las condiciones indicadas en el Capítulo de Métodos Experimentales y Técnicas, el PC da lugar al espectro de ¹³C-NMR que aparece en la Figura 6. La asignación de las señales que incluye la figura se realizó de acuerdo con datos de literatura previa¹¹.

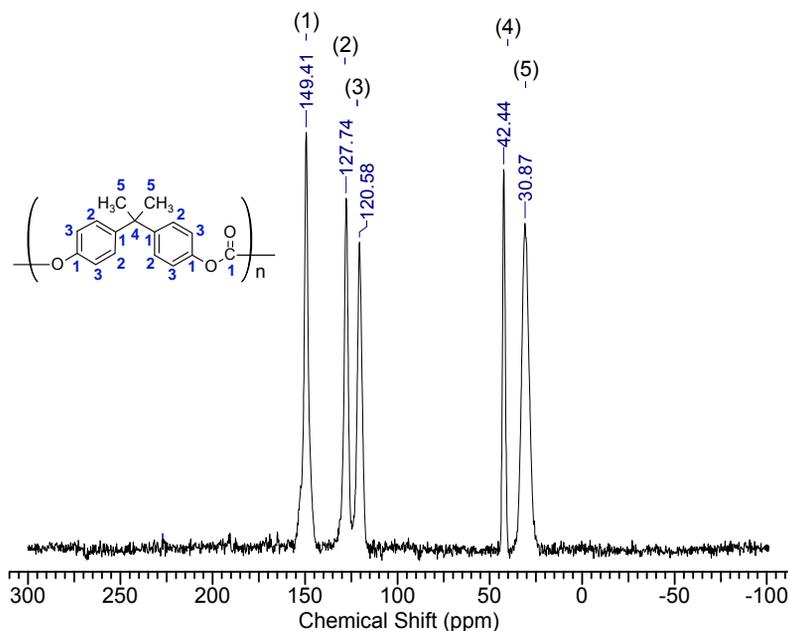


Figura 6.- Espectro de ¹³C-NMR (CP-TOSS) del PC con asignación de las señales.

Igualmente se obtuvieron los espectros de ^{13}C -NMR de los residuos de pirólisis a distintas temperaturas, desde 350 °C hasta 650 °C en intervalos de 50 °C, más el correspondiente al residuo de carbonización a 800 °C. La elección de estas temperaturas está basada en la evolución de la curva de termogravimetría del PC (Figura 7), que muestra la mayor pérdida de peso y, por tanto, el mayor cambio estructural en dicho intervalo. Los espectros obtenidos aparecen comparados en la Figura 8, en donde se han incluido unas líneas de ayuda visual para seguir la evolución de las señales a lo largo de la secuencia de espectros. Se ha obviado el espectro correspondiente a la pirólisis a 350 °C por no presentar diferencias apreciables con el del PC. Como puede observarse en dicha serie, hasta 400 °C la estructura del PC permanece sin alteraciones de importancia. A esa temperatura, ya han comenzado las transformaciones que producen pérdida de material^{1,4}, como revela la curva TGA (Figura 7) y los resultados de HRMS (Figura 2).

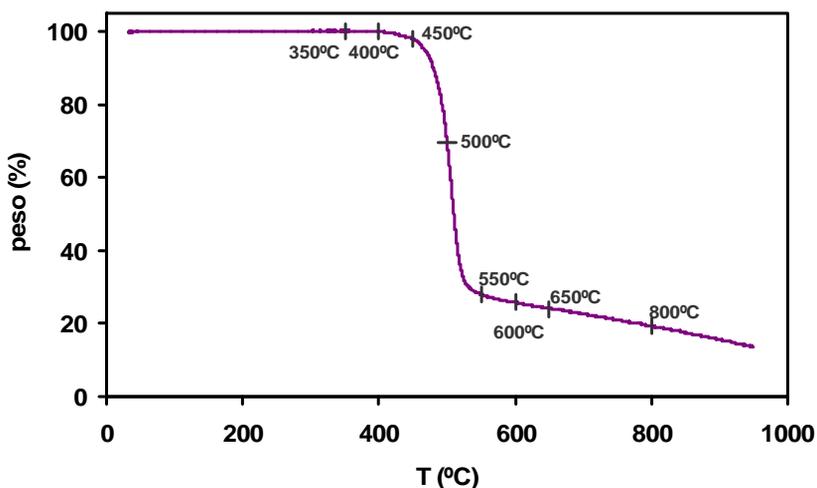


Figura 7.- Curva TGA del PC con las marcas de las temperaturas en las que se han tomado residuos para la obtención de los espectros de ^{13}C -NMR.

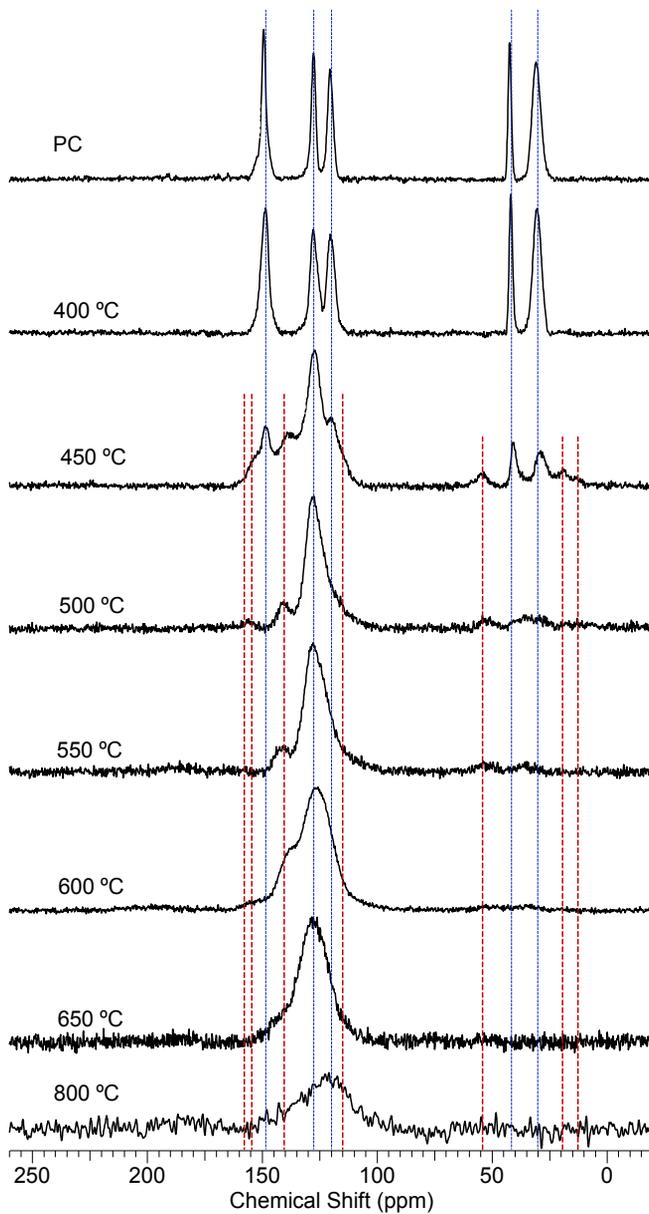


Figura 8.- Evolución del espectro de ^{13}C -NMR (CP-TOSS) del residuo sólido que queda tras la pirólisis del PC a distintas temperaturas.

A partir de 400 °C se producen de forma abrupta y generalizada los cambios que afectan a la estructura del residuo sólido. Así, en el espectro de ^{13}C -NMR del residuo de pirólisis hasta 450 °C (Figura 9) se aprecian cambios muy significativos tanto en la zona aromática como en la zona alifática. En ambas zonas se aprecian señales correspondientes al PC, pero junto a ellas aparecen nuevas señales indicativas de las transformaciones que están teniendo lugar en el material.

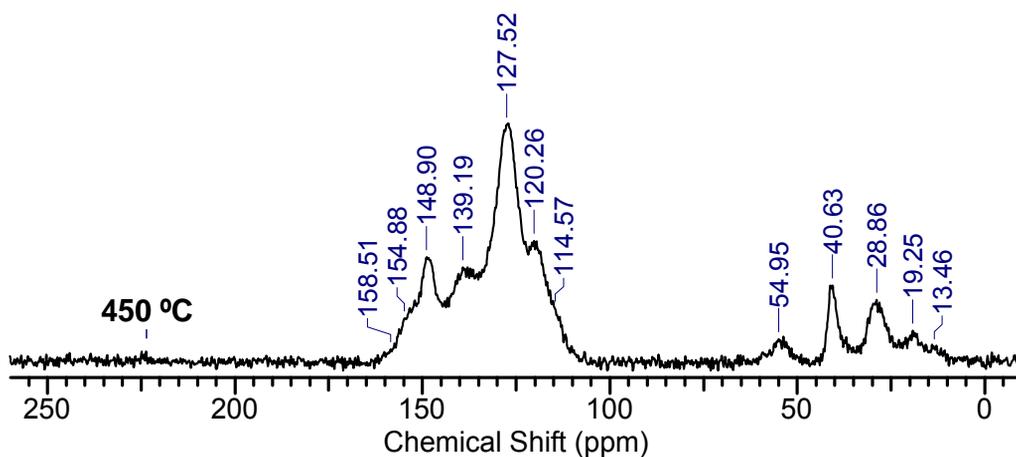


Figura 9.- Espectro de ^{13}C -NMR en estado sólido (CP-TOSS) del residuo sólido de la pirólisis del PC a 450 °C.

- Así, en la zona alifática (10-65 ppm) del espectro se aprecia que:
 - Se mantienen dos señales intensas a aproximadamente 29 y 41 ppm que se atribuyen a los átomos de carbono del grupo isopropilideno de los restos de bisfenol A que aun quedan intactos en el material polimérico.
 - Aparece una señal de intensidad significativa centrada aproximadamente a 55 ppm. Se trata de una señal muy característica de grupos metoxilo.

- Existen dos nuevas señales de átomos de carbono alifáticos, a aproximadamente 13 y 19 ppm, esta última más intensa que la primera, cuyo desplazamiento químico permite atribuirlos a grupos metilos directamente unidos a anillos de benceno.

• En cuanto a la zona aromática del espectro (100-175 ppm), su contenido puede describirse como:

- Se mantienen los máximos a aproximadamente 120, 128 y 149 ppm correspondientes a las tres señales del PC original. De ellas, las señales a 120 y 149 ppm han disminuido mucho su intensidad con respecto a la señal a 128 ppm, que es la más intensa de todo el espectro.

- Han aparecido nuevas señales, de las que se pueden destacar, por aparecer como máximos u hombros bien definidos, las situadas en torno a 114.5, 139, 155 y 158.5 ppm.

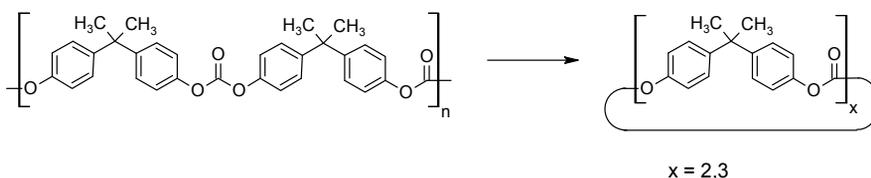
- Es plausible pensar que en toda la zona aromática, y particularmente entre 130-145 ppm, deben existir múltiples señales no resueltas, responsables de la pérdida de resolución que se aprecia en toda la zona aromática.

Al pasar al espectro de ^{13}C -NMR del residuo de pirólisis a 500 °C (Figura 8) se producen cambios muy significativos con respecto al de 450°C. Como se aprecia, aparecen muy pocas señales correspondientes a átomos de carbono alifáticos, aunque aún se distingue una señal ancha y de poca intensidad a 54 ppm, atribuible a grupos metoxilo, y una señal muy ancha comprendida entre 22 y 42 ppm sin máximos bien definidos. En la zona aromática, el espectro se ha simplificado ampliamente quedando una señal ancha a 128 ppm que domina todo el espectro, y una señal de mucha menos intensidad a 141 ppm.

El espectro del residuo de 550 °C es cualitativamente muy parecido al de 500 °C, aunque con menor intensidad relativa de todas las señales del espectro respecto de la señal que aparece a 128 ppm. En los espectros de los residuos obtenidos a temperaturas sucesivas (600 y 650°C), se encuentra una tendencia continuada a la simplificación del espectro para dar lugar a una única señal, muy ancha, de carbono aromático centrada en torno a 127 ppm. La muestra obtenida a 800 °C da lugar a un espectro con una relación señal/ruido muy baja y constituido prácticamente por una sola señal extremadamente ancha centrada a 123 ppm, características típicas de los espectros de resonancia magnética nuclear en estado sólido de materiales carbonosos con poca funcionalización y un grado de aromaticidad elevado.

Considerando la serie completa de espectros de ^{13}C -NMR (Figura 8), se pueden distinguir claramente tres fases en la evolución del material. En primer lugar, una fase caracterizada por la aparición de nuevos grupos funcionales en el seno del sólido. Se tratará, pues, de reacciones de reagrupamiento, responsables de la primera fase de alteración del material polimérico, que se puede localizar a temperaturas por encima de 400 °C y no mucho más allá de 450 °C. Posteriormente, hasta aproximadamente 550 °C, aparece una fase caracterizada por una pérdida generalizada de grupos funcionales que dejan los espectros de ^{13}C -NMR simplificados a poco más que las señales de carbonos aromáticos (sp^2 en general) poco funcionalizados. Por último, a partir de 550 °C en adelante, se observa una nueva fase de evolución de los espectros relacionada con la fusión generalizada de estructuras aromáticas en dirección de la formación de sistemas con mayor carácter grafitico.

Evidentemente, las claves para poder explicar la evolución pirolítica del material se encuentran en las primeras fases de las transformaciones térmicas (entre 400 y 550 °C), puesto que es en ellas donde se produce la práctica totalidad de la pérdida de masa del material (Figura 7), así como unos severos cambios en las funciones químicas que se observan claramente en los espectros de ^{13}C -NMR. En este sentido, es interesante aclarar que, en el caso del PC, la pérdida de peso del material a temperaturas por encima de 400 °C no está necesariamente relacionada con una modificación química del residuo sólido. Esto es así porque, según se ha constatado en el estudio previo llevado a cabo mediante espectrometría de masas^{1,2,4,5}, a las temperaturas en que se produce el abrupto escalón de pérdida de peso del PC tiene lugar un proceso de intercambio interno que transforma las macromoléculas de polímero lineal en oligómeros cíclicos (básicamente, dímeros y trímeros) que, siendo volátiles a esa temperatura, serían responsables de una buena parte de la pérdida de peso observada. Esta transformación se ha recogido anteriormente en el Esquema 1, propuesto a partir de los datos de HRMS, el cual se vuelve a incluir en esta página para ayuda del lector.



Esquema 1. Reacciones de intercambio interno que transforman el PC en oligómeros cíclicos.

En cualquier caso, es evidente que este tipo de transformaciones, no son las responsables de las modificaciones estructurales que se observan en

los espectros de ^{13}C -NMR, las cuales originan la degradación del residuo sólido y, en última instancia, de su carbonización, y sobre las que se centra precisamente el interés de este estudio. En este sentido, la riqueza de señales del espectro de ^{13}C -NMR del residuo de 450 °C ha permitido disponer de importante información de primera mano para poder llegar a elaborar un modelo de degradación térmica del PC que debe coexistir con el proceso de pérdida de peso por oligomerización al que se acaba de hacer referencia.

El modelo de degradación térmica del PC en ausencia de oxígeno que aquí se propone, comienza tomando en consideración las energías de disociación de los enlaces existentes en su estructura molecular (Figura 10).

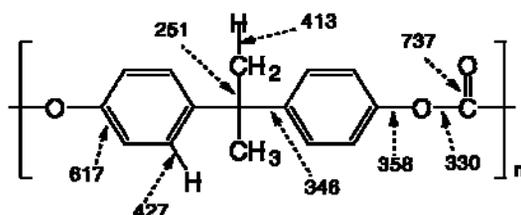
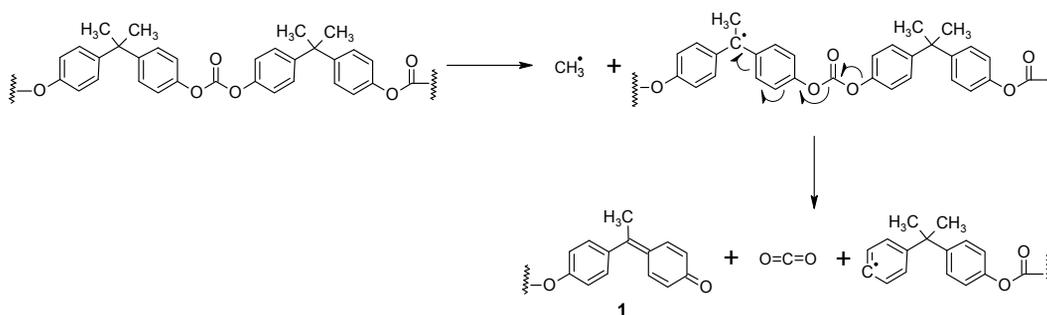


Figura 10.- Energías de disociación ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) de los enlaces en el PC^{6,12}.

A la vista de las energías de disociación, parece lógico que cualquier proceso de degradación térmica comience por la fisión del enlace que une a los grupos metilo con el carbono alquílico cuaternario por ser, con diferencia, el de menor energía. El resultado será un radical metilo, altamente reactivo, y un radical deslocalizado entre las dos unidades aromáticas del bisfenol A, relativamente poco reactivo. Ahora bien, ese radical deslocalizado tiene la propiedad de que facilita la ruptura concertada del enlace éster del carbonato que, por otro lado, resulta ser el de menor energía de disociación después de

los enlaces de los grupos metilo. De esta forma se tiene que la escisión radicalaria de metilo conlleva la pérdida de CO_2 y la aparición de un nuevo grupo funcional estable (la función quinónica **1**), según se comentó en el Esquema 2, deducido de los datos de HRMS, el cual se recoge a continuación.

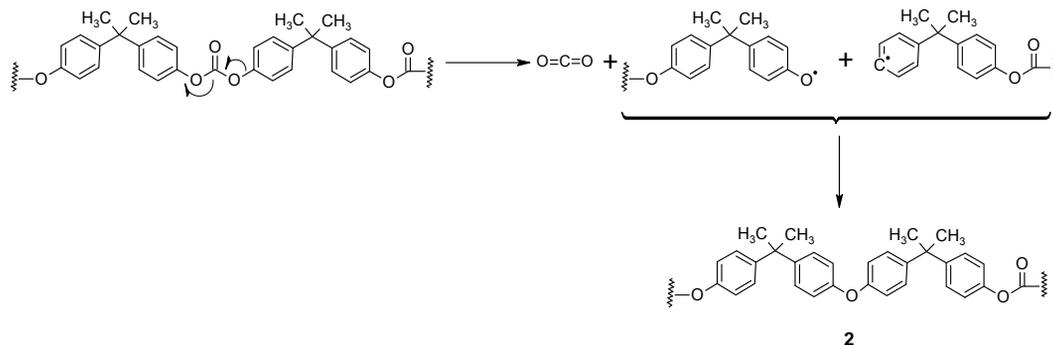


Esquema 2. Fragmentación térmica del enlace más débil en el PC.

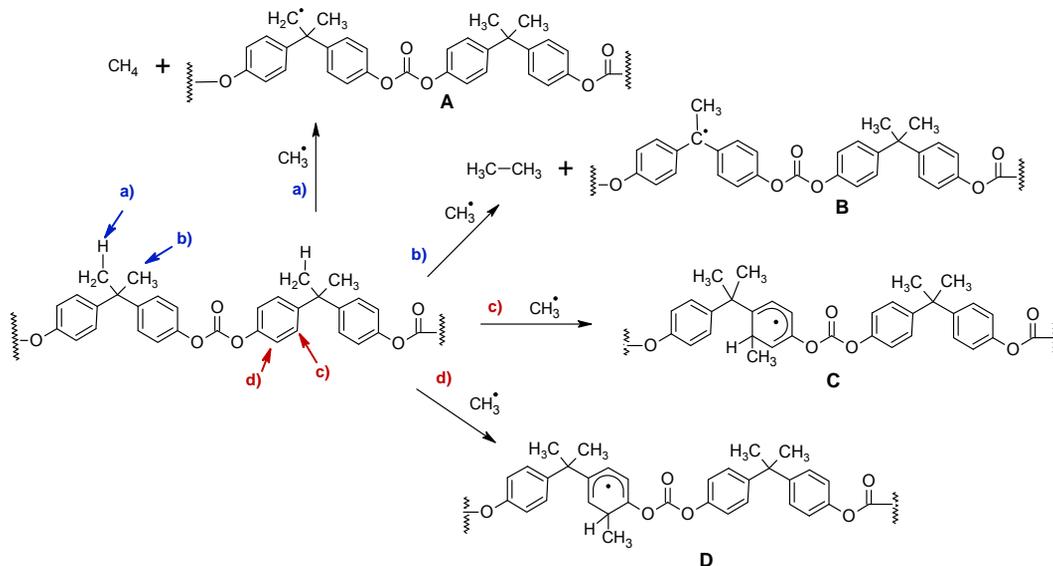
De acuerdo con las energías de disociación recogidas en la Figura 10, otra de las reacciones que podrían producirse sería la pérdida directa de CO_2 para dar lugar a dos radicales, uno fenólico y otro bencénico, cuyo acoplamiento conduciría a la formación de una agrupación de tipo éter difenílico (Esquema 3) que se encuentran propuestas en la bibliografía³.

Posteriormente, el proceso previsiblemente continuará a partir de los radicales metilo, que reaccionarán rápidamente con distintos puntos reactivos de las especies químicas que encuentren a su alrededor. Entre ellas, las más abundantes serán (al menos en los primeros estadios de la degradación) las propias macromoléculas de PC, como se ha reflejado en el Esquema 4. Esas reacciones entre los radicales metilo y el PC pueden ser de abstracción de un radical, como en los ataques sobre las posiciones a) y b) del PC, o bien de

adición a los anillos aromáticos, en los que existen dos posiciones disponibles, marcadas como c) y d).

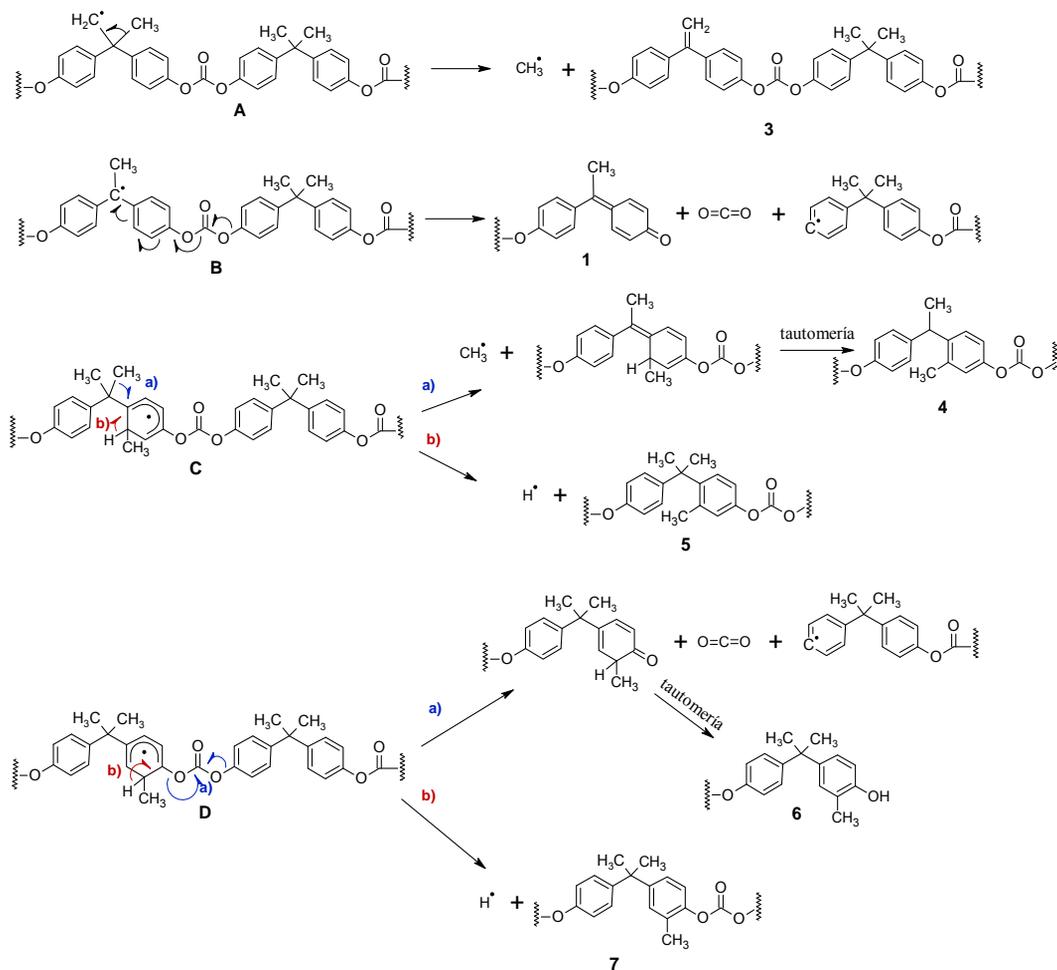


Esquema 3. Degradación por pérdida de CO₂ y acoplamiento para originar éteres difenilicos.



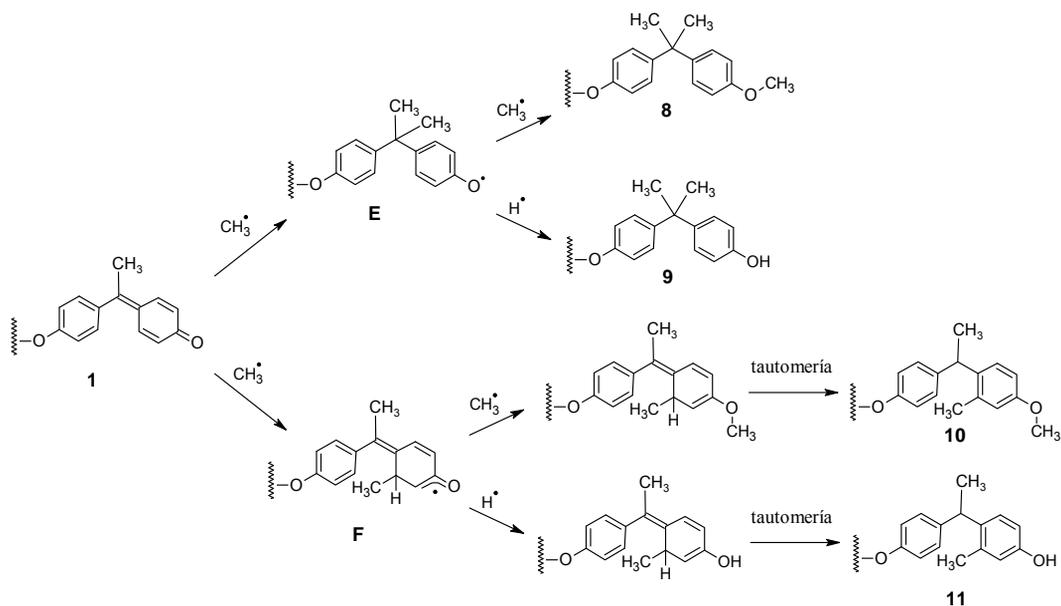
Esquema 4. Procesos de propagación de reacciones radicalarias a partir de radicales metilo por reacción de éstos en diferentes sitios del PC.

Como resultado de estas reacciones aparece una serie de intermedios radicalarios, **A-D** (Esquema 4), que en subsiguientes etapas de propagación de la cadena radicalaria originan nuevos grupos funcionales que ayudan a explicar las modificaciones observadas en los análisis espectroscópicos del material sólido en los primeros estadios de la pirólisis (Esquema 5).



Esquema 5. Evolución de los intermedios resultantes de ataque de radical metilo a fragmentos de PC.

Además, dada la gran reactividad de los grupos quinónicos, como los de la función **1** (que aparece a través de dos procesos diferentes, Esquemas 1 y 5), frente a radicales metilo¹³, será también muy probable que se produzcan reacciones de adición conjugada de radicales sobre ellos. Probablemente, el primer radical adicionado sería metilo, que podría unirse al carbono de tipo bencílico situado entre los dos anillos de benceno (intermedio **E** en Esquema 6), o bien podría enlazarse a un carbono del anillo bencénico en posición relativa meta- respecto al oxígeno (intermedio **F** en Esquema 6).



Esquema 6. Evolución de los derivados de tipo quinónico por adición conjugada de radicales metilo e hidrógeno.

Estos intermedios evolucionarían posteriormente por abstracción de un radical metilo o un radical hidrógeno (los más abundantes en el medio) para dar lugar a derivados de éteres fenil metílicos (derivados de anisol) como los

representados por **8** y **10**, o fenoles como **9** y **11**. Es importante tener en cuenta que en muchos de estos esquemas aparece CO₂, lo cual está de acuerdo con la evolución observada mediante HRMS (Figura 5).

La discusión que precede supone un modelo de degradación del PC para los primeros estadios de la pirólisis, organizado de forma racional a partir de dos premisas muy básicas:

1. Formación de los radicales más estables de acuerdo con las energías de disociación de los enlaces del PC.
2. Seguimiento de la reactividad más probable de los radicales¹⁴ con las unidades estructurales presentes en el PC y evolución de los intermedios generados.

Siguiendo ese modelo se llega a la formación de nuevos grupos funcionales que explican las modificaciones encontradas en los espectros de los residuos de pirólisis del PC en sus primeros estadios (400-550 °C). Una simulación de los espectros de ¹³C-NMR de las nuevas funciones que se originan (excluyendo la función **1**) se recoge en la Figura 11. En ella se presenta un análisis comparativo de los espectros calculados para los modelos que reproducen las funciones aparecidas en el residuo de pirólisis del PC en los primeros estadios, en relación con las nuevas señales que presenta el residuo de pirólisis a 450 °C.

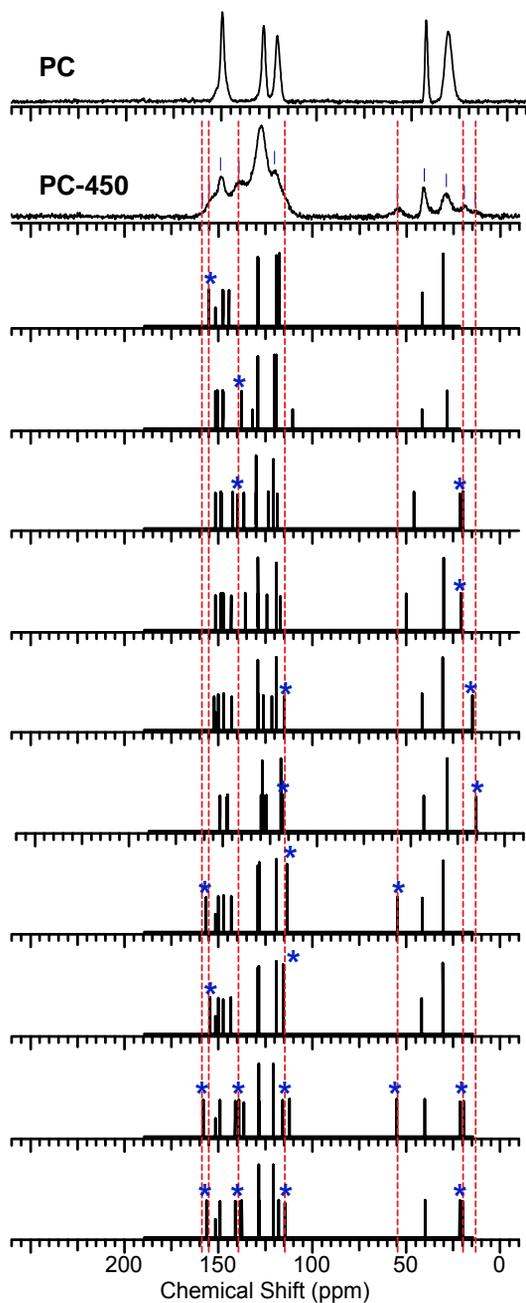
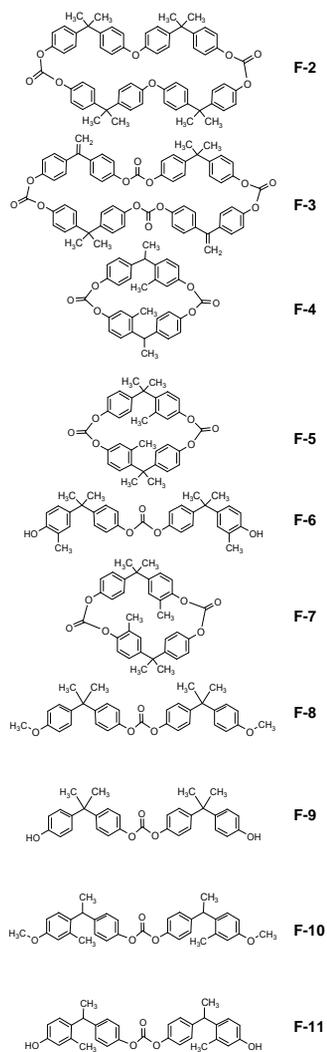


Figura 11. Espectros de ^{13}C -NMR simulados para las estructuras que hacen de modelo para las funciones F-2 a F-11, y su comparación con los espectros experimentales del residuo de pirólisis a 450 °C y del PC.



Estructuras Modelo

Respecto a los modelos empleados para hacer la simulación de los espectros, en el caso de las funciones que son extremo final de cadena (**6, 8-11**), se han generado tomando dos unidades de la correspondiente función y conectándolas de forma simétrica mediante un grupo carbonato. De esta forma se consigue que el modelo reproduzca únicamente las señales de la nueva función sin producir alteraciones debidas a la introducción de una terminación de cadena distinta a la de la propia función. Con el mismo propósito, para aquellas funciones que se localizan en una zona intermedia de la cadena polimérica (**2-5, 7**), se han generado modelos cíclicos con dos funciones enlazadas por grupos carbonato de manera que no se introduzcan funciones adicionales a las que se desea estudiar o a las propias del PC. Las simulaciones de los espectros se llevaron a cabo mediante el programa "ACD/C+H NMR Predictors™", empleando un algoritmo de incrementos. Un primer análisis de la Figura 11 permite comprobar que dichas funciones originan efectivamente los nuevos picos detectados en los espectros de ^{13}C -NMR experimentales y, lo que no es menos importante, aparte de esos nuevos picos, el resto de las señales coincide bastante bien con las señales del PC hasta el punto de no poder diferenciarse de ellas al nivel de resolución que permite la técnica (CP-MAS) empleada.

Centrando el análisis de la Figura 11 específicamente en la zona del espectro correspondiente a las señales de carbonos alifáticos (10-65 ppm), en donde las señales están resueltas hasta casi la línea base, se pueden observar las contribuciones de cada una de las nuevas funciones a las nuevas señales aparecidas en el espectro del residuo de pirólisis a 450 °C:

- La señal con máximo en 13.5 ppm estaría generada por grupos metilo unidos a anillos aromáticos en posición relativa orto- respecto del oxígeno

sustituyente del anillo de benceno (bien como fenol o como carbonato), encontrados en las funciones **6** y **7**.

- La señal en torno a 19 ppm sería debida a grupos metilo enlazados a anillos de benceno en posición relativa meta- respecto del oxígeno sustituyente del anillo (bien como fenol, como carbonato o como éter), que se hallan en las funciones **4**, **5**, **10** y **11**.
- La señal centrada a 55 ppm, muy característica de grupos metoxilo, sería debida a las funciones de tipo éteres metil arílicos, **8** y **10**. Es de destacar que, a pesar de la intensidad relativamente alta de esta señal, nunca antes se habían propuesto procesos relevantes que dieran lugar a la formación de abundantes grupos metoxilo en los modelos de degradación de PC publicados hasta la fecha.

En cuanto a las nuevas señales que aparecen en la zona aromática del espectro del residuo de pirólisis a 450 °C (100-175 ppm), de las que destacan las cuatro que aparecen en torno a 114.6, 139.2, 154.9 y 158.5 ppm, su presencia se atribuye a las siguientes funciones:

- Las funciones con grupos fenol (**9** y **11**), metoxilo (**8** y **10**) y metilo enlazado a benceno en posición orto- respecto a oxígeno (**6** y **7**) son las que aparecen como principales contribuyentes de la señal a 114.6 ppm.
 - A la señal de 139.2 ppm contribuirían la función **3** (con un grupo 1,1'-diarilvinilideno) y aquellas con grupos metilo en posición meta- respecto a oxígeno y un puente 1,1'-etilideno entre dos anillos aromáticos (**4**, **10** y **11**).
 - A la señal de 154.9 ppm contribuirían la función con grupo éter diarílico, **2**, las funciones con grupo fenol, **9** y **11**, y la función **8** (éter metil fenílico).
-

- El grupo éter metil arílico es la principal contribución para la señal a 158.5 ppm de la función **10**.

El espectro de ^{13}C -NMR del residuo de pirólisis a 500 °C (véase Figura 8) muestra la mayor pérdida de grupos dentro de toda la secuencia. Esta pérdida afecta tanto a los átomos de carbono de la zona alifática (solo permanece, a 54 ppm, la señal de los metoxilos ensanchada y con muy baja intensidad, junto con otra señal ancha de muy baja intensidad entre 22 y 42 ppm) como a los grupos oxigenados, dado que ha desaparecido por completo la señal a 149 ppm correspondiente a los átomos de carbono aromáticos unidos a oxígeno del PC, y su hombro a 152 ppm correspondiente al carbonato. El espectro aparece dominado por una señal ancha a 128 ppm correspondiente a átomos de carbono de tipo $\text{C}(\text{sp}^2)\text{H}$. Junto a ella, otra señal de mucha menor intensidad a 141 ppm, correspondiente a átomos de carbono cuaternarios aromáticos, y una señal residual de carbono aromático unido a oxígeno de éteres aril metílicos, a 156 ppm, completan la zona aromática.

El espectro de ^{13}C -NMR del residuo de pirólisis a 550 °C (Figura 8) es muy similar al de 500 °C, y continua la evolución del residuo en la dirección de pérdida de más átomos de carbono de tipo alifático y grupos oxigenados, de modo que en él no se observan más que las dos señales de 128 y 141 ppm (la primera muchísimo más intensa que la segunda) mientras que las correspondientes a los átomos de carbono saturados y grupos oxigenados son bastante residuales.

Por tanto, los espectros de ^{13}C -NMR revelan que en el intervalo de temperaturas entre 450 y 550 °C, correspondiente a una pérdida abrupta de masa de aproximadamente el 70 % del peso total (Figura 7), las

modificaciones químicas del residuo consisten en una eliminación de la parte alquílica, así como de la gran generalidad de los grupos oxigenados.

Los espectros de ^{13}C -NMR registrados para residuos de pirólisis entre 600 y 800°C (Figura 8) muestran el avance del proceso de carbonización a partir del material, básicamente aromático, existente ya a 550 °C. Así, el espectro del residuo de pirólisis a 600 °C, aunque sigue dominado básicamente por una sola señal que continua centrada alrededor de 127 ppm, muestra un cambio relevante consistente en el ensanchamiento de esta señal y aparición de un hombro de intensidad importante en torno a 137 ppm. Estas características están indicando la extensión de los procesos de fusión de anillos aromáticos (cuyos átomos de carbono, compartidos por dos ciclos de seis miembros, resuenan aproximadamente a 127 ppm)¹⁵ y la persistencia de enlaces sencillos entre núcleos aromáticos (los átomos de carbono de las dos unidades de anillo que hacen de puente son responsables del hombro a 137 ppm). Por último, en el espectro del residuo de 600 °C aparece un hombro de menor intensidad que se extiende por encima de 150 ppm que sería debido a átomos de carbono unidos a oxígeno en grupos éter diarílico. En las últimas etapas analizadas, el espectro del residuo a 650° C muestra un avance de los procesos de fusión de anillos, con una disminución evidente del peso relativo de las señales correspondientes a los átomos de carbono de unión en funciones viario. Basados en estos razonamientos, en la Figura 12 se presentan modelos estructurales que pretenden representar las características principales de los residuos a distintas temperaturas y la evolución hacia el incremento en las fusiones de anillos aromáticos que experimenta el material a temperaturas superiores a 550 °C.

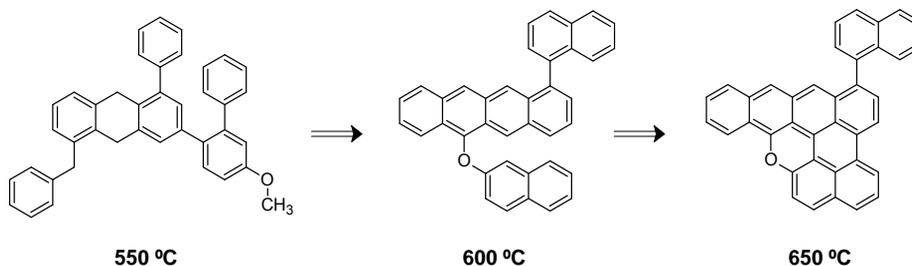


Figura 12.- Modelos estructurales propuestos para los residuos de pirólisis a temperaturas por encima de la pérdida masiva de material.

Finalmente, para el residuo a 800 °C se encuentra un espectro con muy baja relación señal/ruido, compuesto prácticamente por una única señal muy ancha cuyo máximo se ha desplazado hasta 123 ppm, indicativo de una fusión generalizada en la que predominan los átomos de carbono compartidos por tres anillos de tipo bencénico⁶.

2. OBTENCIÓN DE CARBONIZADO MEDIANTE PIRÓLISIS DE PC

2.1. Introducción

Un importante número de científicos ha investigado la pirólisis de residuos sólidos plásticos como una ruta eficiente para el reciclado de éstos¹⁶, tal y como ya se comentó en el primer Capítulo de esta Memoria. La mayoría de estos trabajos se centran en la producción de gases con valor añadido y su posterior procesado para la síntesis de productos específicos o simplemente para regenerar el monómero, así como para recuperar energía, sin prestar atención al residuo sólido generado. Sin embargo, el objetivo principal de esta Memoria es el estudio de la transformación de dicho residuo sólido en carbones activados con elevadas prestaciones como adsorbentes. Este residuo sólido, que en muchos de los casos supone más del 25% en peso del polímero, suele constituir un inconveniente dentro del proceso de reciclado. Generalmente se desecha o se quema "in situ" en la misma planta para extraer parte de la energía que posee. Por lo tanto, este trabajo propone una alternativa para solventar uno de los inconvenientes del proceso de reciclado de plásticos mediante pirólisis, transformando un residuo sin valor en adsorbentes carbonosos. El estudio se ha centrado en el proceso de pirólisis del policarbonato de bisfenol A (PC), cuya degradación térmica ya ha sido descrita en este Capítulo, para producir un carbonizado, y la posterior activación de este mediante distintos métodos, que se discutirá en el Capítulo IV de esta Memoria.

La pirólisis consiste en someter un material a un calentamiento gradual en ausencia de oxígeno, con objeto de evitar la combustión, hasta alcanzar

elevadas temperaturas. Esto se consigue mediante un flujo continuo de gas inerte que, además, favorece la retirada de los compuestos volátiles que se forman durante el proceso.

Las variables a controlar en el proceso de pirólisis son numerosas y pueden dar lugar a carbonizados con características muy distintas. Algunas de estas variables son la velocidad de calentamiento, la temperatura final, el tiempo que se mantiene a dicha temperatura, el gas inerte empleado y su caudal.

El rendimiento del proceso de pirólisis, así como las características del pirolizado, dependen de estas variables y del tipo de precursor empleado. Los mayores rendimientos se obtienen en carbones provenientes de precursores con un alto contenido en carbono. Un rendimiento en torno al 20% se considera aceptable en este tipo de procesos. Por tanto, es importante conocer la influencia de estas variables y optimizar las condiciones de pirólisis.

2.2. Experimental

2.2.1. Preparación de la muestra

De acuerdo con las conclusiones obtenidas en el Apartado 1 de este Capítulo, referentes al proceso de degradación térmica del policarbonato de bisfenol A, así como con los datos obtenidos en trabajos previos con otros polímeros, como el politereftalato de etileno (PET)¹⁷ y teniendo en cuenta la temperatura de los procesos de activación posteriores, se fijaron las siguientes condiciones de carbonización del policarbonato de bisfenol A:

- Flujo de N₂: 100 cm³·min⁻¹
- Velocidad de calentamiento: 5 °C·min⁻¹
- Temperatura final: 950 °C
- Tiempo a la temperatura final: 1 hora

En concreto, el hecho de haber seleccionado finalmente para la carbonización la temperatura más elevada (950 °C) a pesar de que, como ya se ha indicado en el Apartado 1, la temperatura final parecía no tener gran influencia en el proceso de pirólisis y la carbonización parecía ser prácticamente completa a la temperatura de 800 °C, se debe a que esa es la máxima temperatura de activación a la que se va a someter al carbonizado. Por tanto, se consideró más apropiado el tratamiento térmico inicial hasta 950 °C, para evitar atribuir al proceso de activación posterior efectos meramente térmicos.

La muestra así obtenida se denominó **C950**. La pirólisis se realizó en un reactor tubular de cuarzo de 44 mm de diámetro interno. El proceso se realizó introduciendo 10 g de policarbonato y usando como soporte una navicilla de acero inoxidable de 18 cm de longitud. El rendimiento en peso respecto al precursor (es decir, el porcentaje en peso de residuo sólido) fue del 26.3 %. El carbonizado así obtenido fue molturado y tamizado hasta un tamaño comprendido entre 0.2 y 0.6 mm.

2.2.2. Métodos experimentales

La caracterización física del carbonizado C950 se ha realizado mediante las técnicas de análisis elemental (EAN), difracción de rayos-X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y la determinación de la textura

porosa a partir de las isothermas de adsorción de N₂ y CO₂. La caracterización química ha consistido en la determinación de los grupos químicos superficiales y se ha llevado a cabo mediante cuatro técnicas complementarias: análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), valoración de grupos químicos por el método de Boehm y desorción a temperatura programada (TPD). Todas las técnicas citadas ya han sido descritas en el Capítulo II de esta Memoria.

Tabla 4. Experimental realizado a la muestra C950.

Muestra	EAN	XRD	SEM	N ₂ , CO ₂	TGA	FTIR	Boehm	TPD
C950	■	■	■	■	■	■	■	■

2.3. Resultados

Los resultados obtenidos mediante análisis elemental muestran que el carbonizado está compuesto fundamentalmente de carbono (94.0% del total). También se encuentra hidrógeno en una pequeña proporción, 0.4%. Al provenir de un precursor polimérico compuesto únicamente por carbono, hidrógeno y oxígeno, y al haberse realizado la pirólisis en atmósfera inerte, se puede estimar el contenido en oxígeno por diferencia, obteniéndose un 5.6%. El alto contenido en carbono obtenido mediante análisis elemental concuerda totalmente con los resultados obtenidos en el estudio de la degradación térmica del policarbonato de bisfenol A (Apartado 1 de este mismo Capítulo), así como con los datos previos recogidos en la bibliografía (Apartado 2 del Capítulo I), y de los cuales se deduce que la pirólisis de policarbonato de bisfenol A produce un carbonizado que contiene, básicamente, restos de

estructuras aromáticas. Parte del contenido en oxígeno que presenta el carbonizado ha de estar relacionado con grupos químicos superficiales.

El análisis por difracción de rayos-X, Figura 13, muestra los picos característicos del grafito muy poco definidos, lo cual es indicativo de un bajo grado de cristalinidad.

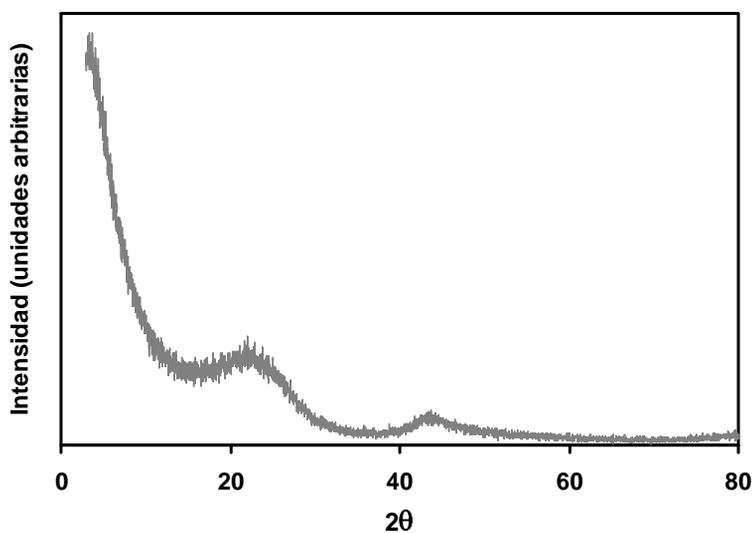


Figura 13.- Análisis por difracción de rayos-X del carbonizado.

Como se ha indicado en el Apartado 1 del Capítulo I, estos carbones poseen una estructura microcristalina que, dependiendo de las condiciones de preparación, puede parecerse en mayor o menor grado a la del grafito. En general, la estructura está constituida por microcristales en los que los planos hexagonales no están bien orientados, sino desplazados unos respecto a otros y solapando entre sí, por lo que presentan un elevado porcentaje de estructura desordenada. El hecho de que el diagrama de rayos-X presente

unos picos muy poco resueltos es indicativo del pequeño tamaño de dichos microcristales que forman la estructura, así como de la existencia de carbono amorfo y material intercrystalino. Como se ha comentado anteriormente (Capítulo I, Apartado 1), la generación de porosidad durante la activación de estos materiales progresa a costa de la eliminación de dichas estructuras menos ordenadas.

La Figura 14 muestra distintas fotografías obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido.

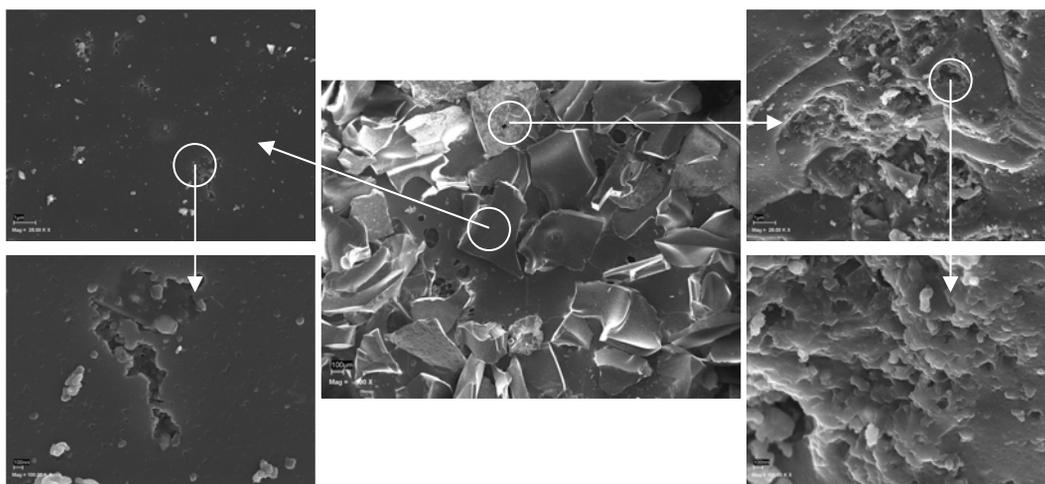


Figura 14.- Fotografías SEM del carbonizado.

La fotografía del centro muestra una visión general de la muestra, en la que se pueden apreciar dos tipos de superficies diferentes: unas zonas más lisas, que se muestran a la izquierda en dos grados de ampliación, y otras corrugadas, que se muestran a la derecha. Por tanto, parece que, morfológicamente, hay zonas de la muestra que presentan diferencias con

respecto a otras: en unas se observa la presencia de grandes macroporos mientras otras resultan más homogéneas.

Caracterización textural

En cuanto a las características texturales, la adsorción de nitrógeno a 77K del carbonizado, C950, ha resultado prácticamente nula para tiempos de equilibrio de incluso días. Mientras que en un aparato de adsorción gravimétrico convencional fue imposible obtener una isoterma de adsorción fiable, en el sistema volumétrico automático (mucho más sensible) sí se consiguió resolver dicha isoterma y, mediante la aplicación de la ecuación de BET a los datos de adsorción, se determinó el volumen de la monocapa y, a partir de este, la superficie accesible al nitrógeno (S_{BET}), resultando un valor de $1.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

$$S_{BET} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right) = V_0 \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right) \times \rho_{liq} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) \times N_A \left(\frac{\text{molec}}{\text{mol}} \right) \times a_m \left(\frac{\text{m}^2}{\text{molec}} \right) \times \frac{1}{P_m} \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right) \quad [1]$$

ρ_{liq} = densidad N_2 líquido a la temperatura de trabajo ($0.8076 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

N_A = número de Avogadro.

a_m = área ocupada por una molécula de adsorbato (0.169 nm).

P_m = peso molecular del N_2 ($28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

A diferencia del nitrógeno, el dióxido de carbono sí se adsorbe en la muestra C950. En la Figura 15 se muestran ambas isotermas. En cualquier caso, es necesario indicar que los tiempos de equilibrio para la adsorción de CO_2 a 273K fueron inusualmente largos para los normalmente observados en materiales carbonosos. En concreto, de unas 10 horas aproximadamente para

cada equilibrio de adsorción, cuando lo habitual son tiempos bastante inferiores a 1 hora. Hay que tener en cuenta que la temperatura a la cual se lleva a cabo la adsorción de CO₂ (273 K) facilita mucho la cinética de los procesos de adsorción.

Esta dificultad para que se produzca la adsorción de nitrógeno y se ralentice de forma considerable la adsorción de CO₂, es debida a la presencia de constricciones que dificultan el acceso de las moléculas de dicho gas a la textura porosa del material, principalmente a los microporos. La presencia de constricciones a la entrada de los microporos en materiales carbonosos ha sido ampliamente descrita¹⁸. En particular, ha sido observada en carbones activados preparados a partir de polímeros orgánicos de similar naturaleza¹⁷ al policarbonato, si bien el efecto no es tan acusado como en el caso de esta muestra. Este resultado está de acuerdo con los resultados de difracción de rayos-X que indicaban tamaños pequeños de los microcristales y material amorfo intercrystalino, que puede dificultar el acceso de moléculas de adsorbato a ciertas partes de la microporosidad. El hecho de que las moléculas de CO₂ sí consigan finalmente acceder a los microporos mientras las de N₂ no consiguen difundir, a pesar de ser ligeramente menores, está relacionado con la distinta temperatura a la que se lleva a cabo la adsorción en ambos casos, como ya se ha indicado: las moléculas de CO₂ a 273 K poseen una energía cinética mucho mayor que las de N₂ a 77 K, y esto les permite vencer los impedimentos estéricos^{18,17}. Por esta razón no es muy común observar problemas de difusión del CO₂ en materiales carbonosos porosos y las publicaciones sobre este efecto son prácticamente inexistentes. Recientemente se han publicado resultados similares para otros materiales de carbón¹⁹, pero con efectos mucho menos acusados que en la muestra C950.

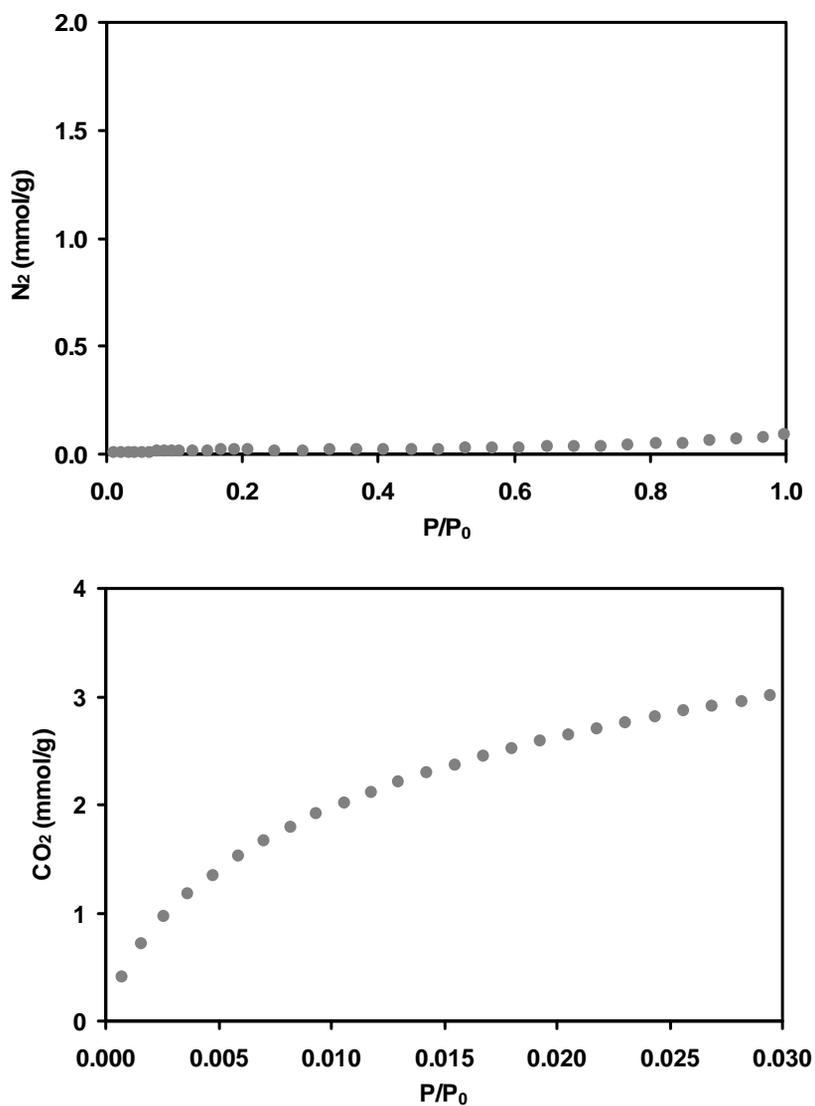


Figura 15.- Isothermas de adsorción de N_2 a 77K (gráfica superior) y CO_2 a 273K (gráfica inferior) del carbonizado.

En las condiciones de presión y temperatura citadas, es conocido que el CO₂ solo se adsorbe en poros con un tamaño inferior a 1 nm^{17,20} y, por lo tanto, parece más correcto la aplicación de un modelo que tenga en cuenta el llenado cooperativo de microporos para obtener los parámetros de adsorción, en lugar del método BET, basado en una adsorción en multicapa. Las isothermas de adsorción de CO₂ a 273 K han sido estudiadas mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich, con objeto de obtener el volumen de microporos (V₀). A partir de él, el área superficial del sólido (S_{DR}), considerando²¹ el área de la molécula de CO₂ a la temperatura de adsorción como 0.187 nm², se determina mediante la expresión:

$$S_{DR} \left(\frac{m^2}{g} \right) = V_0 \left(\frac{cm^3}{g} \right) \times \rho_{liq} \left(\frac{g}{cm^3} \right) \times N_A \left(\frac{molec}{mol} \right) \times a_m \left(\frac{m^2}{molec} \right) \times \frac{1}{P_m} \left(\frac{mol}{g} \right) \quad [2]$$

ρ_{liq} = densidad CO₂ líquido a la temperatura de trabajo (1.073 g·cm⁻³).

N_A = número de Avogadro.

a_m = área ocupada por una molécula de adsorbato.

P_m = peso molecular del CO₂ (44 g·mol⁻¹).

En la Tabla 5 se recogen los parámetros determinados a partir de dicha isoterma. Los valores obtenidos de volumen de microporos (V₀), 0.23 cm³·g⁻¹, y superficie accesible al CO₂ (S_{DR}), 654 m²·g⁻¹, indican que la porosidad de esta muestra está lejos de ser despreciable, tal y como se podría deducir de los datos de adsorción de nitrógeno. El elevado valor de E₀ indica que la adsorción está teniendo lugar en microporos muy estrechos (0.62 nm de acuerdo con el valor de L₀ obtenido con el método de Stoeckli²² (Ecuación [16] del Capítulo II), los cuales pueden ser inaccesibles a las moléculas de

nitrógeno a causa, no tanto del tamaño, sino debido a las constricciones que impiden el acceso, como ya se ha comentado. El hecho de que no exista nada de porosidad de mayor tamaño, donde el nitrógeno sí hubiera podido adsorberse, es muy interesante desde el punto de vista de la separación de gases, ya que la muestra C950 puede adquirir un comportamiento de tamiz molecular.

Tabla 5. Parámetros texturales obtenidos de la adsorción de CO₂.

Muestra	S _{DR} (m ² ·g ⁻¹)	V ₀ (cm ³ ·g ⁻¹)	E ₀ (kJ·mol ⁻¹)	L ₀ (nm)
C950	638	0.23	28.9	0.62

Caracterización químico-superficial

El análisis termogravimétrico del carbonizado C950, Figura 16, ha sido realizado en atmósfera inerte (nitrógeno) y hasta una temperatura de 950 °C. En estas condiciones, la muestra registra una pérdida de peso muy baja (6%), indicando la estabilidad térmica del material. Es de esperar que un material carbonoso de estas características, que ha sido obtenido a esa temperatura, no sufra cambios estructurales durante un análisis TG. Esta baja pérdida de peso significa, por otro lado, una baja concentración de grupos químicos superficiales, que, de estar presentes, deberían desorber a temperaturas inferiores a 950 °C.

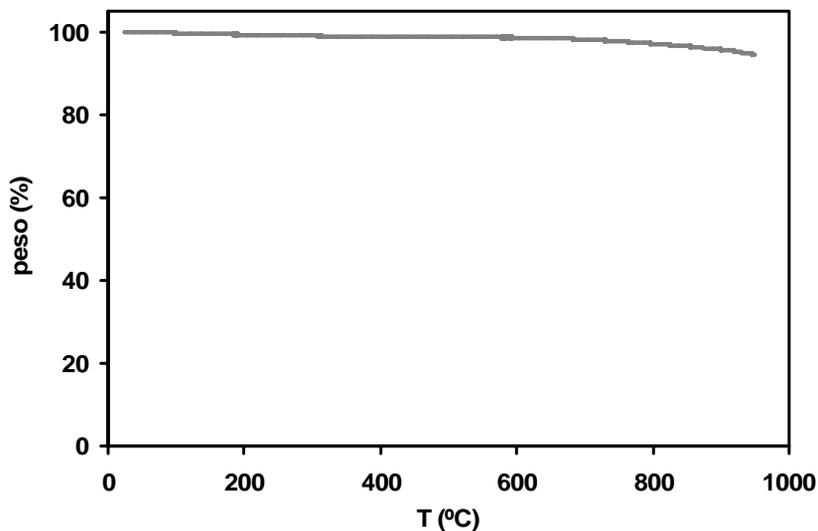


Figura 16.- Análisis termogravimétrico del carbonizado.

La Figura 17 muestra el espectro de FTIR de la muestra C950, el cual es de gran utilidad para conocer el tipo de grupos químicos superficiales presentes en la superficie del carbonizado. En la Tabla 6 están recogidas las bandas más significativas de dichos grupos, tomando como referencia los datos publicados en la bibliografía²³⁻²⁶.

A partir del espectro de FTIR, y conociendo la fórmula condensada del policarbonato de bisfenol A, su descomposición térmica y los datos de la tabla anterior, se puede llevar a cabo la asignación de bandas, tal y como aparece en la Figura 17.

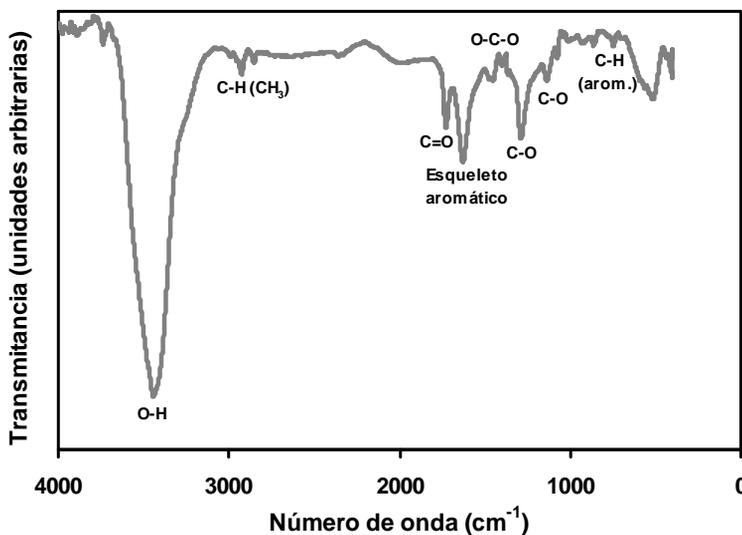


Figura 17.- Espectro de FTIR del carbonizado.

Tabla 6. Bandas de FTIR más significativas.

Nº de onda (ν) (cm ⁻¹)	Vibración	Asignación
3440	O-H stretching	Grupos fenólicos y carboxílicos
3030	C-H stretching	Estructuras aromáticas
2920, 2850	C-H stretching	Estructuras alifáticas (CH ₂ y CH ₃)
1760, 1710	C=O stretching	Grupos carboxílicos, carbonílicos o lactónicos
1600	C=C stretching	Esqueleto aromático
1480-1380	O-C-O stretching	Estructuras carboxil-carbonatos, éteres
1200-1100	C-O stretching	Grupos oxigenados
880, 810, 750	C-H bending (out of plane)	Estructuras aromáticas

Como se explica en el Apartado 2 del Capítulo I, así como en el Apartado 1 de este mismo Capítulo, en el proceso de pirólisis del precursor se pierden fundamentalmente grupos carbonato e isopropilideno, así como los hidrógenos de los anillos bencénicos y, en menor medida, se produce una degradación de los anillos. Cabe esperar, como sustentan los datos de FTIR, que el carbonizado final esté compuesto fundamentalmente por restos de la estructura aromática (1630 cm^{-1}). En el espectro aparecen otras bandas, correspondientes a grupos CH_3 (2927 y 2853 cm^{-1}), a hidrógenos aromáticos (743 cm^{-1}) y a grupos oxigenados (3442 , 1728 , 1452 , 1401 , 1288 y 1137 cm^{-1}). Estas estructuras se encuentran en abundancia en el polímero de partida y su presencia en el carbonizado significaría que no desaparecen completamente en el proceso de carbonización permaneciendo de alguna forma en el carbón final.

La Tabla 7 muestra el contenido en carboxilos, lactonas, fenoles y grupos básicos de la superficie del carbón, analizados mediante técnicas de neutralización selectiva, utilizando bases de distinta fortaleza (NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH) y un ácido fuerte (HCl), siguiendo el método propuesto por Boehm²⁷.

Tabla 7. Grupos químicos superficiales.

Muestra	Grupos Carboxílicos ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	Grupos Lactónicos ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	Grupos Fenólicos ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	Grupos Básicos ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)
C950	0.000	0.000	0.321	0.230

El mayor número de grupos químicos de la muestra C950 corresponde a fenoles ($0.32\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), que pueden verse en el espectro de FTIR como una

intensa banda a 3442 cm^{-1} , típica de grupos OH. En cuanto al resto de grupos ácidos, no se detecta la existencia de grupos lactónicos ni de grupos carboxílicos. Sin embargo, a pesar de no detectarse mediante Boehm, en el espectro de FTIR sí aparecen bandas características de estructuras C=O, indicando la presencia de algunas funcionalidades de tipo carboxílico o lactónico en la superficie del carbón. Posiblemente la cantidad de estos grupos es muy baja, máxime teniendo en cuenta la temperatura a la cual se obtuvo el carbonizado, y la sensibilidad del método de valoración selectiva no es suficiente como para detectarlos en el interior de los poros. Por otra parte, la muestra C950 sí posee cierto carácter básico ($0.23\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), atribuible a la presencia de electrones π deslocalizados en los planos basales micro-grafíticos que pueden actuar como centros básicos^{28,29}.

Los datos correspondientes al análisis de desorción a temperatura programada (TPD) se muestran en la Tabla 8, y ponen de manifiesto el bajo contenido en oxígeno de esta muestra, obtenido considerando las cantidades desorbidas de CO y CO₂, de acuerdo con la baja concentración de grupos químicos superficiales de naturaleza ácida que presenta.

Tabla 8. Cantidades desorbidas en la experiencia de TPD.

Muestra	Cantidades desorbidas ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)			Pérdida de peso (%)		Contenido en O (%)*
	H ₂ O	CO	CO ₂	TG	EM	
C950	0.108	0.159	0.354	2.70	2.20	1.39

* Calculado teniendo en cuenta el CO y el CO₂ desorbidos (Ecuación [19], Capítulo II).

3. PIRÓLISIS DE PC PREVIAMENTE TRATADO CON PLASMAS

3.1. Introducción

Una de las conclusiones deducibles del Apartado anterior es que la pirólisis convencional del policarbonato de bisfenol A a 950 °C da lugar a un carbonizado que presenta como principal característica textural la presencia de fuertes constricciones en la porosidad que impiden la adsorción de N₂.

Según el procedimiento estándar, el paso siguiente sería la activación del carbonizado para eliminar dichas constricciones y aumentar su capacidad de adsorción, lo cual se abordará en el Capítulo siguiente. Sin embargo, de acuerdo a resultados previos en otro polímero^{30,31}, un pretratamiento del precursor mediante plasmas fríos de ciertos gases (Apartado 3, Capítulo II) permite eliminar de la superficie del polímero ciertos compuestos (materia fácilmente volatilizable) que, a posteriori (durante la pirólisis), generan depósitos de carbón amorfo. Estos depósitos son, a su vez, el origen de las constricciones (de acuerdo a la hipótesis anteriormente citada). Esta técnica ha demostrado incrementos sustanciales en la capacidad de adsorción de nitrógeno del pirolizado resultante del proceso de carbonización del PET.

3.2. Experimental

3.2.1. Preparación de las muestras

Dadas las características propias de la técnica, se han utilizado (Figura 18) tanto pellets como láminas del polímero con un espesor de 0.25 mm, las

cuales han sido suministradas por Goodfellow. El objeto de usar láminas es maximizar la superficie expuesta al pretratamiento con plasma, ya que este es un tratamiento eminentemente superficial, para poder estudiar mejor sus efectos. Las láminas, con un tamaño inicial de 300x300 mm, se cortaron en cuadrados de un tamaño aproximado de 10x10 mm.

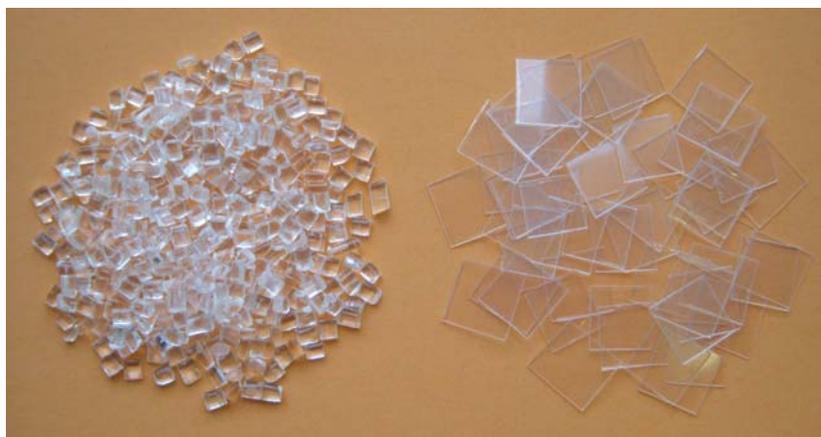


Figura 18.- Policarbonato de bisfenol A en pellets y en película.

Las muestras se colocaron sobre una placa de vidrio y se introdujeron en la cámara del aparato generador de plasma por microondas. Una vez dentro fueron sometidas a vacío previo de 0.1 Torr durante cinco minutos, tras los cuales se introdujo el flujo de gas que genera el plasma (nitrógeno u oxígeno) hasta mantener en la cámara una presión constante de 1 Torr. El sistema se mantuvo en esas condiciones durante 5 minutos adicionales para permitir la homogeneización del gas en la cámara. Transcurrido este tiempo, se realizó el tratamiento a una potencia de trabajo de 200 W durante un periodo de tiempo variable (1, 4 o 15 min.).

Se obtuvieron así un total de diez muestras (Tabla 9) cuya denominación incluye el acrónimo PC seguido de la letra minúscula "p" solo en el caso en el que dicho material se encuentre en forma de pellets, el término siguiente es el símbolo del gas empleado para generar el plasma (N_2 , O_2) y la cifra siguiente indica el tiempo de tratamiento en minutos.

La pirólisis se llevó a cabo inmediatamente después del tratamiento con plasma en condiciones análogas a la pirólisis convencional (Apartado 2 de este Capítulo):

- Flujo de N_2 : $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
- Velocidad de calentamiento: $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$
- Temperatura final: $950 \text{ }^\circ\text{C}$
- Tiempo a la temperatura final: 1 hora

Una vez carbonizadas, la nomenclatura de las muestras incluye la terminación -950.

Tabla 9. Muestras obtenidas mediante pretratamientos con plasmas.

Muestra	PC	Gas empleado	Tiempo de tratamiento (min)
PC- N_2 -1(-950)	láminas	nitrógeno	1
PC- N_2 -4(-950)	láminas	nitrógeno	4
PC- N_2 -15(-950)	láminas	nitrógeno	15
PC- O_2 -1(-950)	láminas	oxígeno	1
PC- O_2 -4(-950)	láminas	oxígeno	4
PC- O_2 -15(-950)	láminas	oxígeno	15
PCp- N_2 -4(-950)	pellets	nitrógeno	4
PCp- N_2 -15(-950)	pellets	nitrógeno	15
PCp- O_2 -4(-950)	pellets	oxígeno	4
PCp- O_2 -15(-950)	pellets	oxígeno	15

3.2.2. Métodos experimentales

Las características superficiales de las muestras de PC en láminas tratadas con plasmas de gases (sin pirolizar) se han estudiado mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM), espectroscopia infrarroja con reflexión total atenuada (ATR-IR) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS), las cuales han sido descritas en el Capítulo II. Dichas técnicas han sido también aplicadas al PC sin tratar, con objeto de observar los efectos del tratamiento por comparación con ésta última. Además, a los carbonizados resultantes (incluyen el término -950 en su nomenclatura) se les ha realizado una caracterización textural básica consistente en la adsorción de N₂ y CO₂ a 77 y 273 K, respectivamente.

Tabla 10. Técnicas empleadas en la caracterización de las muestras tratadas con plasmas.

Muestra	AFM	ATR-IR	XPS	N ₂ , CO ₂ *
PC	■	■	■	■
PC-N ₂ -1	■	■	■	■
PC-N ₂ -4	■	■	■	■
PC-N ₂ -15	■	■	■	■
PC-O ₂ -1	■	■	■	■
PC-O ₂ -4	■	■	■	■
PC-O ₂ -15	■	■	■	■
PCp-950	-	-	-	■
PCp-N ₂ -4-950	-	-	-	■
PCp-N ₂ -15-950	-	-	-	■
PCp-O ₂ -4-950	-	-	-	■
PCp-O ₂ -15-950	-	-	-	■

*Análisis realizado a las muestras una vez carbonizadas (terminación -950).

3.3. Resultados

3.3.1. Efecto de los plasmas de oxígeno y nitrógeno en el PC

El análisis de los efectos de los plasmas sobre el PC se ha llevado a cabo, tal y como se ha indicado en el Apartado experimental, sobre láminas de policarbonato en lugar de sobre "pellets", ya que el análisis de la superficie mediante las técnicas utilizadas es difícil llevarlo a cabo sobre éstos últimos. En la Figura 19 se representa la molécula de monómero en la cual aparecen numerados los átomos de carbono y oxígeno con el objeto de facilitar la discusión de los resultados.

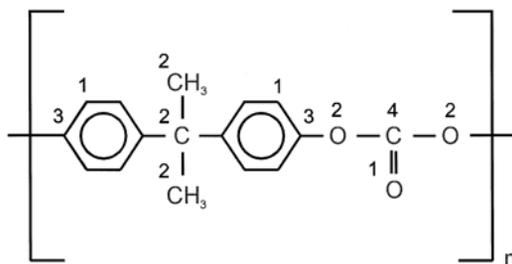


Figura 19.- Unidad monomérica del PC

PC sin pretratamiento

El espectro general de XPS del polímero (Figura 20) sólo presenta las bandas correspondientes a carbono (C1s) y oxígeno (O1s). La deconvolución del pico del carbono (Figura 21) permite observar la existencia de picos a 284.6, 285.3, 286.9 y 290.5 eV que corresponden respectivamente a los átomos de carbono numerados del 1 al 4 en la estructura del monómero³²⁻³⁹. Asimismo, existe un pico a 291.9 eV correspondiente a la transición $\Pi-\Pi^*$, en

inglés denominada "shake-up satellite". De la deconvolución del espectro de oxígeno (Figura 21) resultan dos picos a 532.3 y 533.9 eV correspondientes a los átomos de oxígeno numerados 1 y 2.

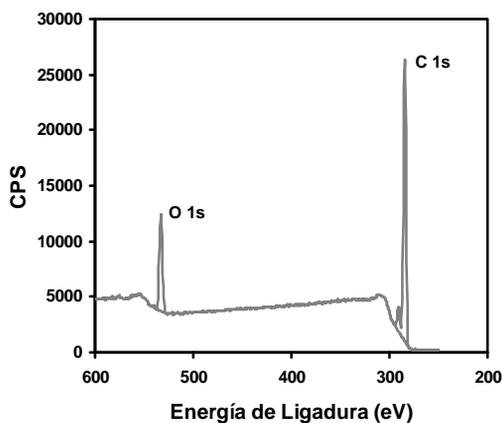


Figura 20.- Espectro general de XPS del PC.

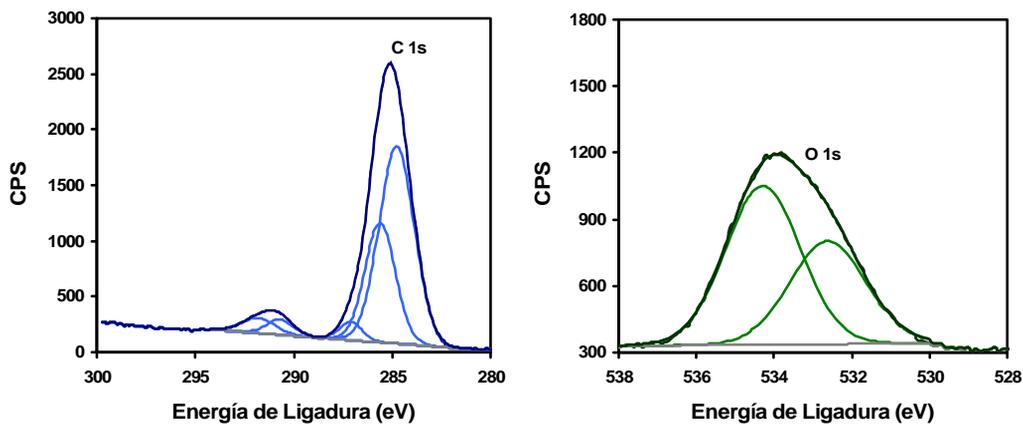


Figura 21.- Deconvoluciones de los picos C1s (izquierda) y O1s (derecha) del espectro XPS del PC.

El espectro de ATR-IR del PC, recogido en la Figura 22, contiene una serie de bandas de las que las mas significativas se han asignado de acuerdo con la bibliografía⁴⁰⁻⁴³ según se recoge en la Tabla 11.

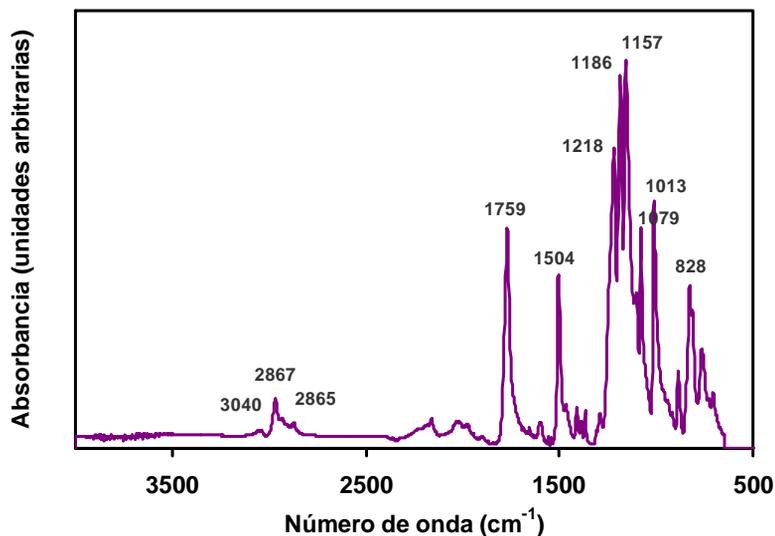
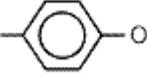
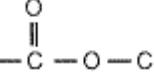


Figura 22.- Espectro de ATR-IR del PC.

Tabla 11. Asignación de bandas del espectro ATR-IR.

Nº de onda (ν) (cm^{-1})		Asignación
828, 1504		Stretching en grupos aromáticos 1,4 sustituidos
1013, 1079, 1157, 1186, 1280, 2867		p-ariloxi
1218		(no carbonatos)
1759		Stretching de carbonil de grupos carbonato

Respecto a las micrografías del PC sin tratar, obtenidas mediante AFM, en ellas se observa la existencia de ciertas irregularidades o depósitos superficiales, debidos probablemente al proceso de producción, y a escala nanométrica la superficie aparece muy plana y regular (Figura 23).

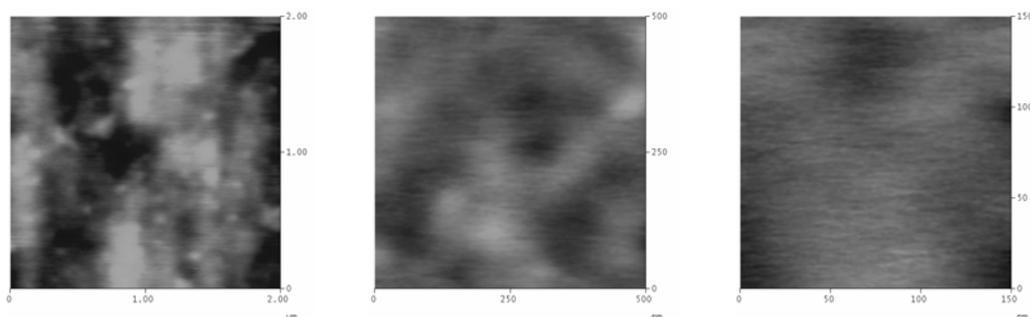


Figura 23.-Imágenes AFM del PC sin tratar.

PC tratado con plasma de oxígeno

Los espectros generales de XPS obtenidos después del tratamiento con plasma de oxígeno (Figura 24 y Figuras 1 y 3 del Apéndice) muestran un aumento de la intensidad relativa del pico correspondiente al oxígeno, de modo que la relación oxígeno/carbono (Tabla 12) es mayor en las muestras tratadas que en la original, si bien existe una ligera disminución con el tiempo de tratamiento resultado del equilibrio entre la incorporación de especies oxigenadas y la eliminación de especies volátiles³⁴, lo cual debe de traducirse además en la erosión de la superficie del polímero. En cualquier caso, este hecho significa que probablemente el tratamiento con plasma de oxígeno introduce grupos superficiales oxigenados de acuerdo con lo observado en otras sustancias poliméricas^{39,44-50}. Asimismo, en los tres tiempos de tratamiento se observa un pico de nitrógeno (~400 eV) de muy baja

intensidad ($N/C \sim 0.01$) que puede ser debido al aire residual^{30,45,51,52} que queda en la cámara en que se genera el plasma, ya que el vacío al que se somete la muestra antes del tratamiento es de sólo 0.1 Torr.

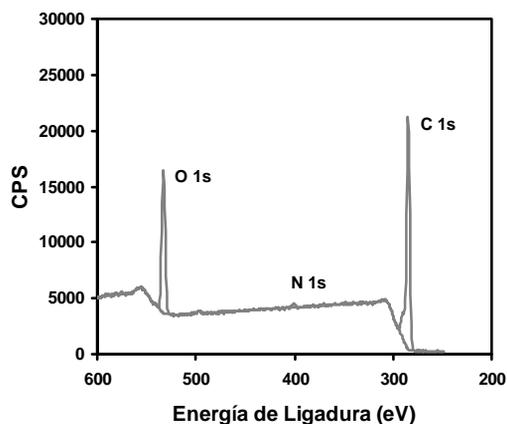


Figura 24.- Espectro general de XPS de la muestra PC-O₂-4.

Tabla 12. Proporciones de átomos obtenidas a partir de los espectros de XPS.

Muestra	O/C	N/C	C1/C2	C2/C4
PC	0.136	-	1.91	8.68
PC-O ₂ -1	0.222	-	3.27	2.65
PC-O ₂ -4	0.217	0.007	2.99	4.12
PC-O ₂ -15	0.207	0.011	10.21	1.02
PC-N ₂ -1	0.210	0.035	12.61	1.12
PC-N ₂ -4	0.219	0.059	12.59	1.68
PC-N ₂ -15	0.206	0.121	2.49	2.12

La deconvolución del pico del carbono C1s (Figura 25 y Figuras 2 y 4 del Apéndice) muestra, además de los picos ya comentados para el polímero original, otros dos a 286.0 y 288.3 eV que son debidos a grupos C_{aromático}-O y

O-C=O, respectivamente (Tabla 1 del Apéndice). Según dicha deconvolución la relación entre los átomos de carbono 1 y 2 (C1/C2) aumenta al tratar el PC con plasma de oxígeno (Tabla 12). Además, este aumento es muy significativo cuando el tiempo de tratamiento es de 15 minutos. Es necesario tener en cuenta que este aumento se produce porque en todas las muestras tratadas con plasma de oxígeno se produce una disminución porcentual importante del carbono C2 (Tabla 1 del Apéndice). Estos datos significan, por tanto, que el plasma de oxígeno afecta de forma relevante al átomo de carbono cuaternario del grupo isopropilideno. Por tanto, en el caso de que el ataque se produzca en este carbono es probable que se produzca la ruptura de la cadena polimérica. Además el hecho de que aparezca el pico a 286 eV con un porcentaje del 34.07 y 22.39 a 1 y 4 minutos (Tabla 1 del Apéndice), respectivamente, sugiere que la ruptura de la cadena a través del carbono 2 lleva aparejada la introducción de funciones oxigenadas. Esto también estaría de acuerdo con las especies generadas en los procesos radicalarios que se inician en el carbono alquílico cuaternario y que fueron representadas en el Esquema 2, en relación al estudio de degradación térmica del PC (Apartado 1 de este mismo Capítulo). Sin embargo, a 15 minutos la banda de 286 eV no aparece y además la relación C1/C2 es la mayor de todas (Tabla 12), lo que probablemente es debido a que el C2 ha sido parcialmente gasificado. Por otra parte la relación C2/C4 en las muestras tratadas es muy inferior a la de la muestra original. Esto significa, si se tiene en cuenta que los valores absolutos de C4 son superiores en las muestras tratadas, que el plasma de oxígeno ataca fundamentalmente al C2 y a su vez está introduciendo grupos carbonilo bien de carboxilos o quinónicos. El segundo caso se produciría probablemente a partir de radicales formados en el grupo isopropilideno (Esquema 2 del Apartado 1). Esta hipótesis también es lógica ya que el enlace

del carbono cuaternario con los grupos metilo es el de menor energía y, por tanto, el más fácil de romper. El pico a 291.9 eV correspondiente a la transición $\Pi-\Pi^*$ aumenta ligeramente cuando los tiempos de tratamiento son 1 o 4 minutos, lo cual debe de ser atribuido nuevamente a que el ataque se produce fundamentalmente en C2 y a la formación de grupos O-C=O (288.3 eV). Sin embargo, a 15 minutos la banda $\Pi-\Pi^*$ disminuye claramente, si bien el valor correspondiente a C1 es el mayor de todos. Probablemente la disminución sea debida a la gasificación parcial de grupos carbonato³⁶, lo cual está de acuerdo con la tendencia observada en la relación C1/C2 y con la evolución radicalaria ya comentada en el Esquema 2.

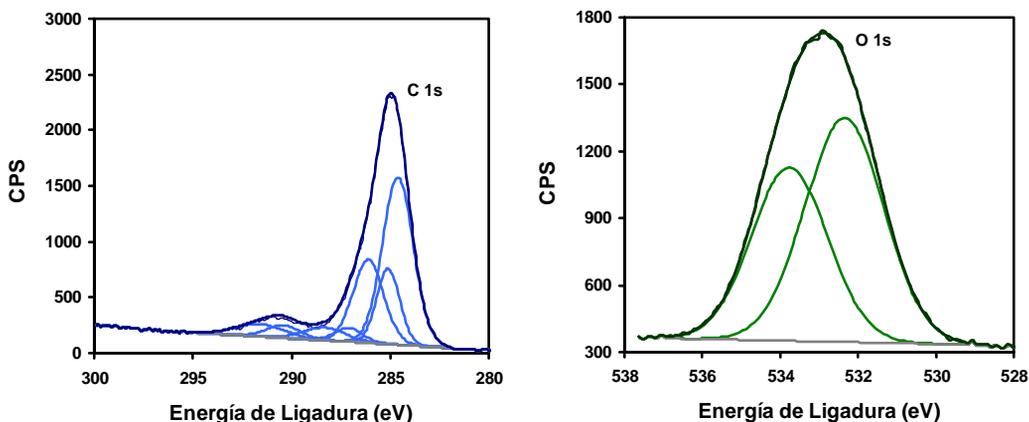


Figura 25.- Deconvoluciones de los picos C1s (izquierda) y O1s (derecha) del espectro XPS de la muestra PC-O₂-4.

La deconvolución del pico del oxígeno (Figura 25 y Figuras 2 y 4 del Apéndice) muestra, además de los picos existentes en el PC (Figura 21), uno nuevo que no aparece en la muestra original a 530.6 eV (Tabla 2 del Apéndice). Este nuevo pico sólo es relevante en la muestra PC-O₂-1 y se

atribuye a grupos $C_{\text{aromático}}-O$, lo cual probablemente significa que, a la vez que se produce la ruptura de la cadena por C2, se origina la oxidación del anillo aromático. Además de esto, el dato mas relevante que se deduce de los valores de oxígeno es que se produce un aumento muy significativo de los grupos carboxílicos (532,3 eV) y una disminución de los grupos de oxígeno unidos mediante enlace sencillo (533.9 eV). Este último dato podría sugerir un ataque del plasma en O2.

De este conjunto de datos se deduce, por tanto, que los tratamientos con plasma de oxígeno producen la ruptura parcial de las cadenas de polímero, fundamentalmente a través de C2 y de O2 (en menor extensión), mientras que los anillos aromáticos son los menos alterados. Asimismo se produce la introducción de grupos oxigenados, especialmente carboxílicos y quinónicos. Como ya se ha mencionado, los plasmas fríos están constituidos por un conjunto elevado de especies muy energéticas como átomos, moléculas y especies electrónicamente excitadas, además de electrones, iones y radiación electromagnética. De ellas, los átomos de oxígeno son las mas reactivas, por lo que cabe esperar que estos sean responsables directos del proceso de oxidación del polímero^{32,34,53,54}. Además, la radiación UV del plasma puede generar oxidación mediante reagrupamiento fotoquímico mediante radicales ("photo-Fries rearrangement")^{43,55}.

Los espectros de ATR-IR de las muestras tratadas con plasma de oxígeno (Figuras 9-11 del Apéndice) son similares a los del polímero original. Con objeto de analizar el efecto producido por el plasma se ha restado de cada uno de los espectros de las muestras tratadas el del polímero sin tratar y los espectros resultantes se han representado en la Figura 26. Las conclusiones que se alcancen del análisis de estos espectros no pueden ser

consideradas cuantitativas, dado que las láminas de polímero utilizadas para obtener cada espectro, no eran exactamente iguales. En cualquier caso, dado que las diferencias de tamaño y grosor eran pequeñas, los espectros obtenidos por diferencia pueden ser útiles desde el punto de vista cualitativo. Así, se observa que las tres muestras tratadas presentan picos correspondientes a los grupos oxigenados (véase la Tabla 11), lo que corrobora que un efecto del plasma de oxígeno es la oxidación parcial de las cadenas poliméricas. Asimismo, aparecen los picos a 828 y 1504 cm^{-1} correspondientes a grupos aromáticos 1,4-sustituídos, lo que apoya la hipótesis de que el plasma de oxígeno ataca fundamentalmente en C2 y C4 de la cadena polimérica.

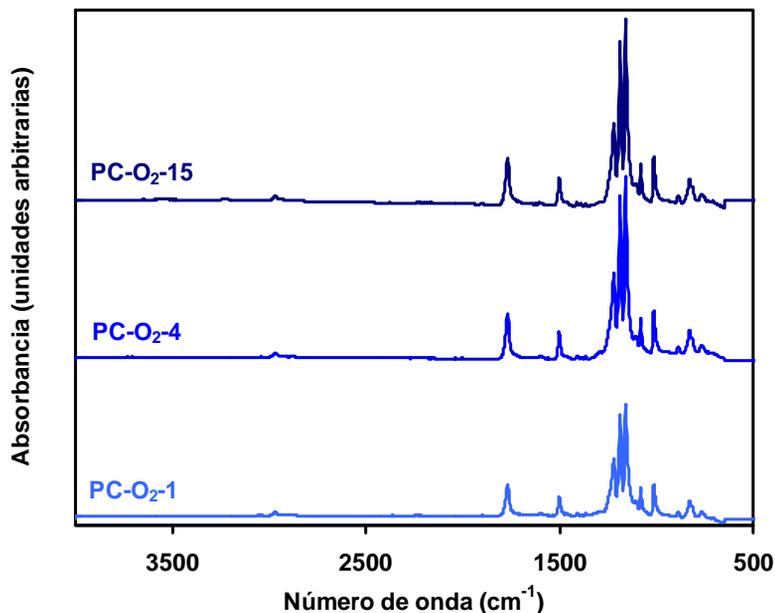


Figura 26.- Espectro de ATR-IR resultado de la resta del espectro del PC sin tratar al espectro de las muestras de la serie PC-O₂.

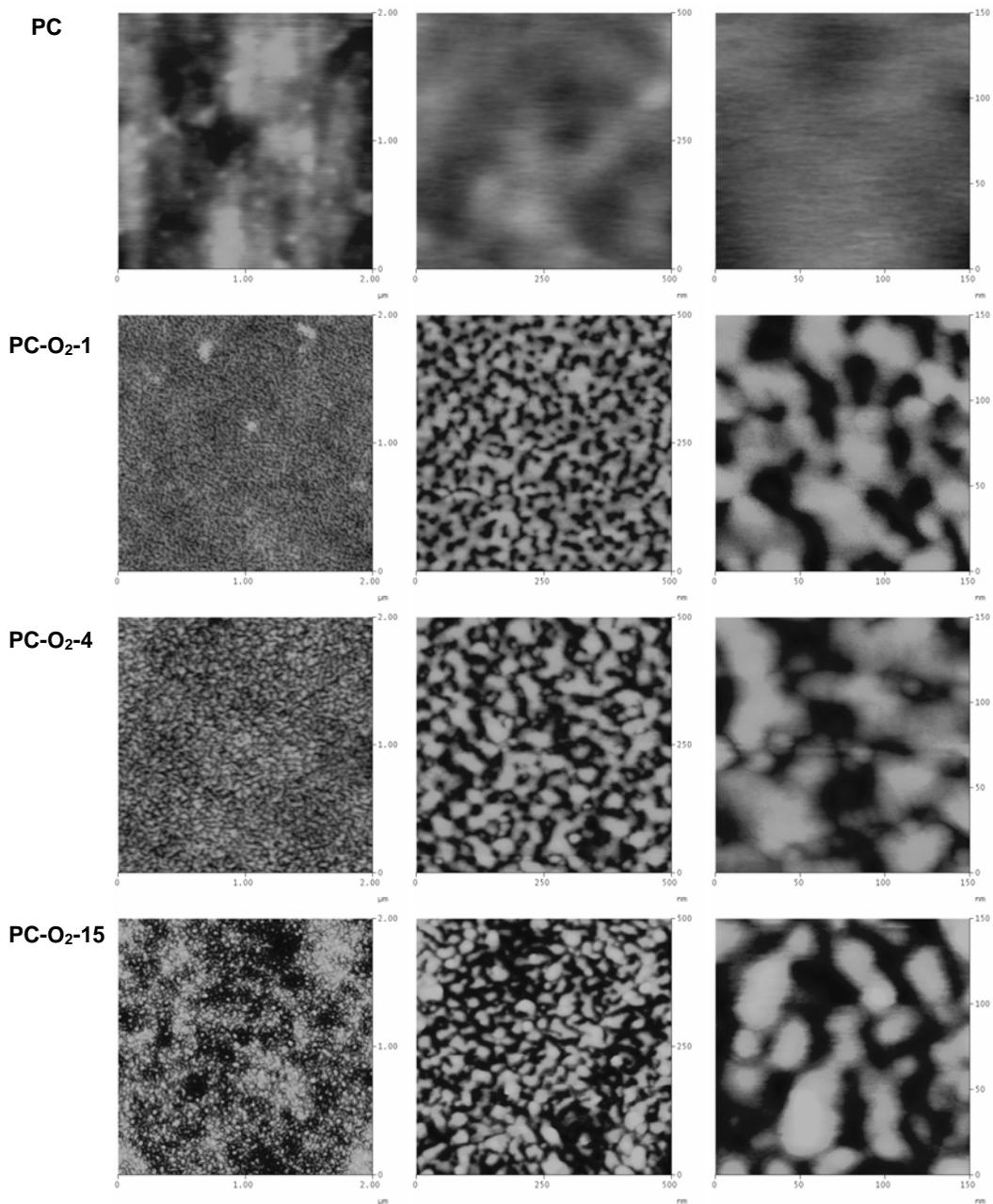


Figura 27.-Imágenes AFM del PC sin tratar y de las muestras tratadas con plasma de O₂.

Las superficies de las muestras tratadas con plasma de oxígeno (Figura 27) muestran irregularidades, depósitos o agregados que no están presentes en la muestra original. El tamaño de estos parece aumentar cuando se pasa de 1 a 4 minutos de tratamiento. A 15 minutos, sin embargo, no parece que continúe dicho aumento del tamaño, sino que parece existir más espacio entre las irregularidades, como si se hubieran gasificado parcialmente las preexistentes. La observación de las imágenes a magnificación 500x500 nm y a escala nanométrica revela que las irregularidades presentan un grado de interconexión muy elevado cuando el tiempo de tratamiento es de 1 minuto. Cuando éste es de 4 minutos, los depósitos parecen mayores y el grado de interconexión es menor. En el caso de 15 minutos de tratamiento las irregularidades se encuentran significativamente aisladas unas de otras. Esta observación apoya la idea de que a largos tiempos de tratamiento, la gasificación del material superficial es significativa. En la bibliografía se ha descrito la alteración superficial de otros polímeros mediante el tratamiento con plasma de oxígeno. En ellos se observan tendencias, en cuanto al tamaño y la interconexión de los agregados, distintas de las observadas en este caso. Así, el PET parece más susceptible al ataque del plasma y en las imágenes aparecen más espacios vacíos entre las irregularidades⁴⁵. Estas diferencias parecen estar altamente relacionadas con el grado de oxigenación producido por el tratamiento³².

La justificación de los mecanismos específicos que producen estas morfologías superficiales no es tarea fácil. Es de esperar que las modificaciones se produzcan mediante una combinación de reacciones entre el polímero y el oxígeno atómico, así como que exista degradación física inducida por fotones e iones. Además, pueden aparecer procesos de fusión y

recristalización. De manera general, de acuerdo con los datos de XPS y ATR-IR, se puede deducir que el ataque con plasma de oxígeno da lugar a distintas especies superficiales que son consecuencia de la ruptura parcial de las cadenas poliméricas. Los resultados de estas rupturas son, por una parte, productos volátiles que se liberan y, por otra, especies parcialmente oxidadas que son capaces de recombinarse o aglomerarse sobre la superficie dando lugar a productos de degradación de bajo peso molecular relativo que modifican la energía superficial del polímero^{32,34,56,57}.

PC tratado con plasma de nitrógeno

En el caso de los tratamientos con plasma de nitrógeno, las gráficas de los espectros XPS generales (Figura 28 y Figuras 5 y 7 del Apéndice) muestran los picos correspondientes a carbono, oxígeno y nitrógeno. De ellos se deduce un aumento de la relación O/C con valores muy próximos a los que resultan del tratamiento con plasma de oxígeno. Dado que el plasma de nitrógeno *per se* no puede originar ese aumento, cabe pensar que éste sea debido a la eliminación de material volátil. El hecho de que las relaciones O/C sean muy similares tanto en el tratamiento con plasma de oxígeno como con el de nitrógeno podría inducir a pensar que los grupos oxigenados que aparecen en el tratamiento del plasma de oxígeno son también debidos a la eliminación de material volátil. Sin embargo, la introducción de grupos oxigenados en polímeros mediante tratamiento con plasma de oxígeno está bien documentada^{32,34,45,46,48,49,58,59}, así como el aumento del contenido en oxígeno en los tratamientos con plasmas de gases inertes³⁹. Hay que tener en cuenta, además, en relación a los procesos de degradación térmica estudiados en el Apartado 1 de este Capítulo mediante ¹³C-NMR, que la ruptura de las cadenas en el C2 (el carbono del grupo isopropilideno) desencadena procesos

radicalarios que pueden generar especies de tipo quinónico. Asimismo, resultaría poco explicable que el plasma de nitrógeno sea capaz de introducir grupos nitrogenados, como se observa en los espectros generales de XPS y que, sin embargo, el de oxígeno sólo fuera capaz de producir gasificación sin la introducción de grupos oxigenados. Por otra parte, la relación N/C aumenta significativamente conforme lo hace el tiempo de tratamiento con plasma de nitrógeno, lo que evidentemente significa que se introducen en cantidades crecientes funciones nitrogenadas en la estructura del polímero.

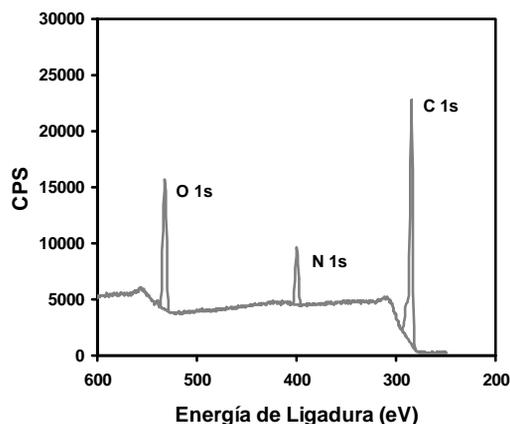


Figura 28.- Espectro general de XPS de la muestra PC-N₂-15.

En el espectro de alta resolución del carbono (Figura 29 y Figuras 6 y 8 del Apéndice) se observa que presenta los mismos picos que en el caso del pretratamiento con plasma de oxígeno, y de él se deduce que la relación C1/C2 presenta un elevado aumento cuando el tratamiento se lleva a cabo durante 1 y 4 minutos (Tabla 12). Este aumento es consecuencia de que el contenido de C1 asimismo ha aumentado y, además, el de C2 ha disminuido (Tabla 1 del Apéndice), lo cual sugiere que el ataque del plasma de nitrógeno

se centra, de nuevo, en el carbono del grupo isopropilideno. Esta hipótesis está además apoyada porque los contenidos en C3 y C4 aumentan o no se modifican. Además la relación C2/C4 presenta un gran descenso con respecto al PC original, lo que sugiere también el ataque en C2. Por otra parte, el pico de la transición $\pi-\pi^*$ disminuye, con respecto al original, en los tres tiempos de tratamiento. En cualquier caso, a 1 y 4 minutos dicha disminución se encuentra acompañada por un aumento en el contenido de C1, lo que sugiere que no es debido al ataque del anillo aromático. Sin embargo a 15 minutos de tratamiento disminuye no solo el pico $\pi-\pi^*$, sino asimismo el contenido en C1, lo que probablemente sea debido a que a este tiempo de tratamiento se produce también ataque parcial sobre los anillos aromáticos.

El plasma de nitrógeno produce (Tabla 2 del Apéndice) asimismo un aumento significativo de los grupos carboxílicos (532.3 eV), una disminución del pico del oxígeno unido mediante enlace sencillo (O2, 533.9 eV) así como la aparición de un pico a 530.6 eV que se asigna a oxígeno unido a carbono aromático. Estos datos señalan la relevancia del proceso fotoquímico ("photo-Fries rearrangement") en la degradación del polímero^{43,60,61} al ser tratado con plasma de nitrógeno. En cualquier caso, como ya se ha mencionado, este plasma también introduce grupos nitrogenados^{6,30,53-58,60-66} con máximos a 398.7, 399.8 y 400.9 eV (Figura 29). El primero de ellos se asocia a aminas aromáticas (C_6H_5-NH-) o grupos iminas ($-C=NH$). El segundo se debe a grupos amina, $-NH_2$, mientras que el pico a 400.9 eV se asigna a grupos amida ($-CO-NH_2$). Cuando el tiempo de tratamiento no supera los 4 minutos prevalecen con gran diferencia las aminas alifáticas y aromáticas (o los grupos $-C=NH$) mientras que las amidas presentan un gran aumento cuando el tratamiento es de 15 minutos (Tabla 3 del Apéndice).

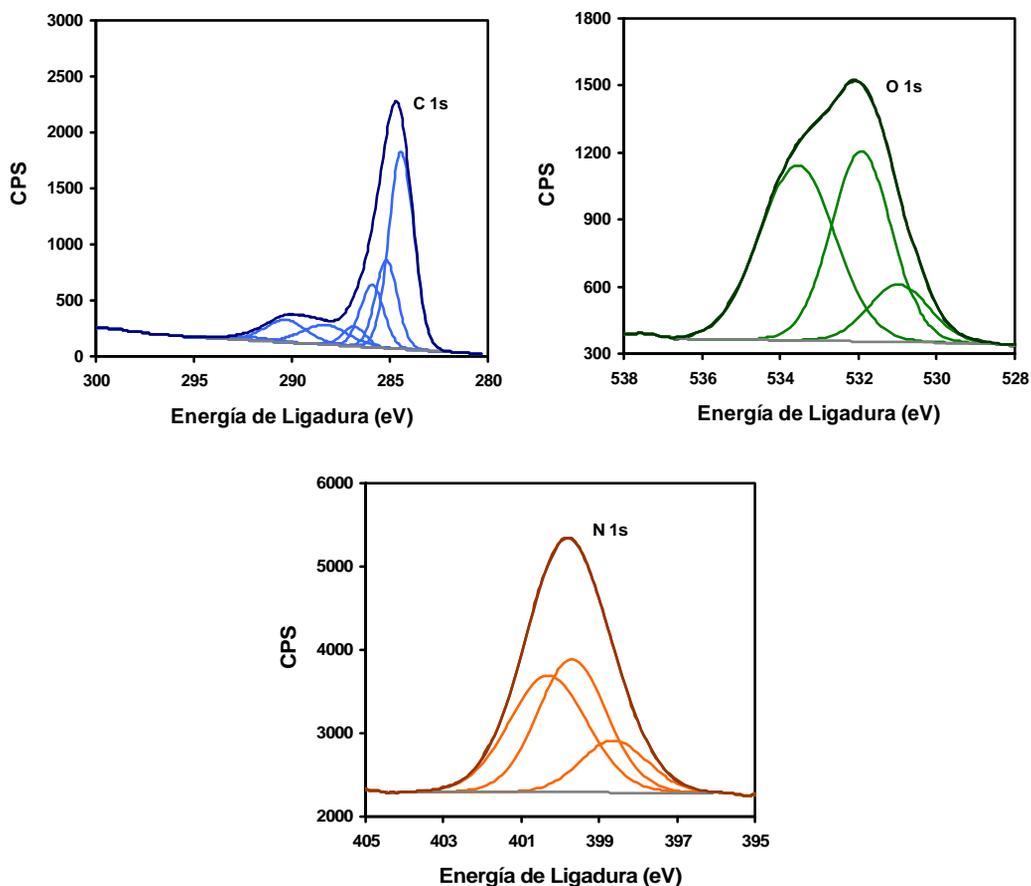


Figura 29.- Deconvoluciones de los picos C1s (izquierda), O1s (derecha) y N1s (gráfica inferior) del espectro XPS de la muestra PC-N₂-15.

Los espectros de ATR-IR de estas muestras son muy similares a los obtenidos de las muestras tratadas con plasma de oxígeno (Figuras 12-14 del Apéndice). El resultado de restar estos espectros del de la muestra original se recoge en la Figura 30, en la que es visible que no existen diferencias con los anteriores.

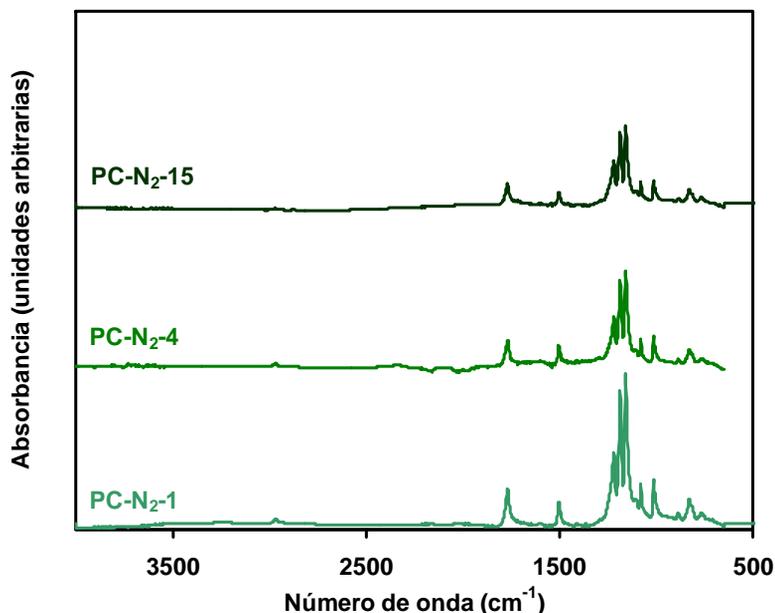


Figura 30.- Espectro de ATR-IR resultado de la resta del espectro del PC sin tratar al espectro de las muestras de la serie PC-N₂.

En forma general, se podría por tanto pensar que las rupturas y reagrupamientos son los efectos que predominan en ambos tratamientos. Un aspecto llamativo, sin embargo, es que en los espectros de las muestras tratadas con plasma de nitrógeno no se observa la existencia de bandas correspondientes a grupos nitrogenados. Sin embargo ya se ha comentado la existencia de estas funciones tomando como referencia los espectros de XPS. Esta aparente contradicción es consecuencia de las características diferentes que poseen ambas técnicas^{59,67}. Por ello, no es de extrañar que las bandas de IR de los grupos nitrogenados, los cuales existen en un porcentaje muy pequeño, no se observen teniendo además en cuenta que estas bandas suelen ser poco intensas y que con frecuencia solapan con diversas funciones

conteniendo carbono e hidrógeno^{30,59} (alifáticas y/o aromáticas). Además hay que tener en cuenta que mientras el XPS da información superficial con una profundidad de pocos nanómetros, el análisis de ATR-IR alcanza hasta profundidades del orden de los micrómetros. Esto significa, por tanto, que el efecto del plasma se reduce a niveles superficiales del orden de los nanómetros y de ahí que no se observen las funciones nitrogenadas.

Las imágenes de AFM de las muestras tratadas con plasma de nitrógeno se recogen en la Figura 31. Cuando el tratamiento es de 1 minuto aparecen irregularidades, depósitos o agregados de mayor tamaño que los que aparecen en el caso del plasma de oxígeno para el mismo tiempo de tratamiento (Figura 27). La observación de estas imágenes a magnificación 500x500 nm revela que las irregularidades se encuentran aisladas, al contrario de lo que ocurre con el plasma de oxígeno. Cuando el tiempo de tratamiento se extiende a 4 minutos se incrementa el número de depósitos los cuales tienen un tamaño inferior. La magnificación de las imágenes, a 500x500 y 150x150 nm muestra que las irregularidades aparentemente siguen sin estar interconectadas entre sí. Finalmente, a 15 minutos de tratamiento el tamaño de los depósitos ha disminuido sustancialmente y en las magnificaciones aparecen con un elevado grado de interconexión. La evolución de las modificaciones superficiales producidas por el plasma de nitrógeno en el PC es diferente de la observada en el PET³⁰, particularmente en cuanto al tiempo se refiere. Así, cuando el PET se trata a 4 minutos, el contenido en depósitos es muy inferior y se encuentran interconectados, mientras que a 15 minutos de tratamiento el contenido, forma e interconexión de los agregados en el PET es similar a los que aparecen en el PC a 4 minutos de tratamiento.

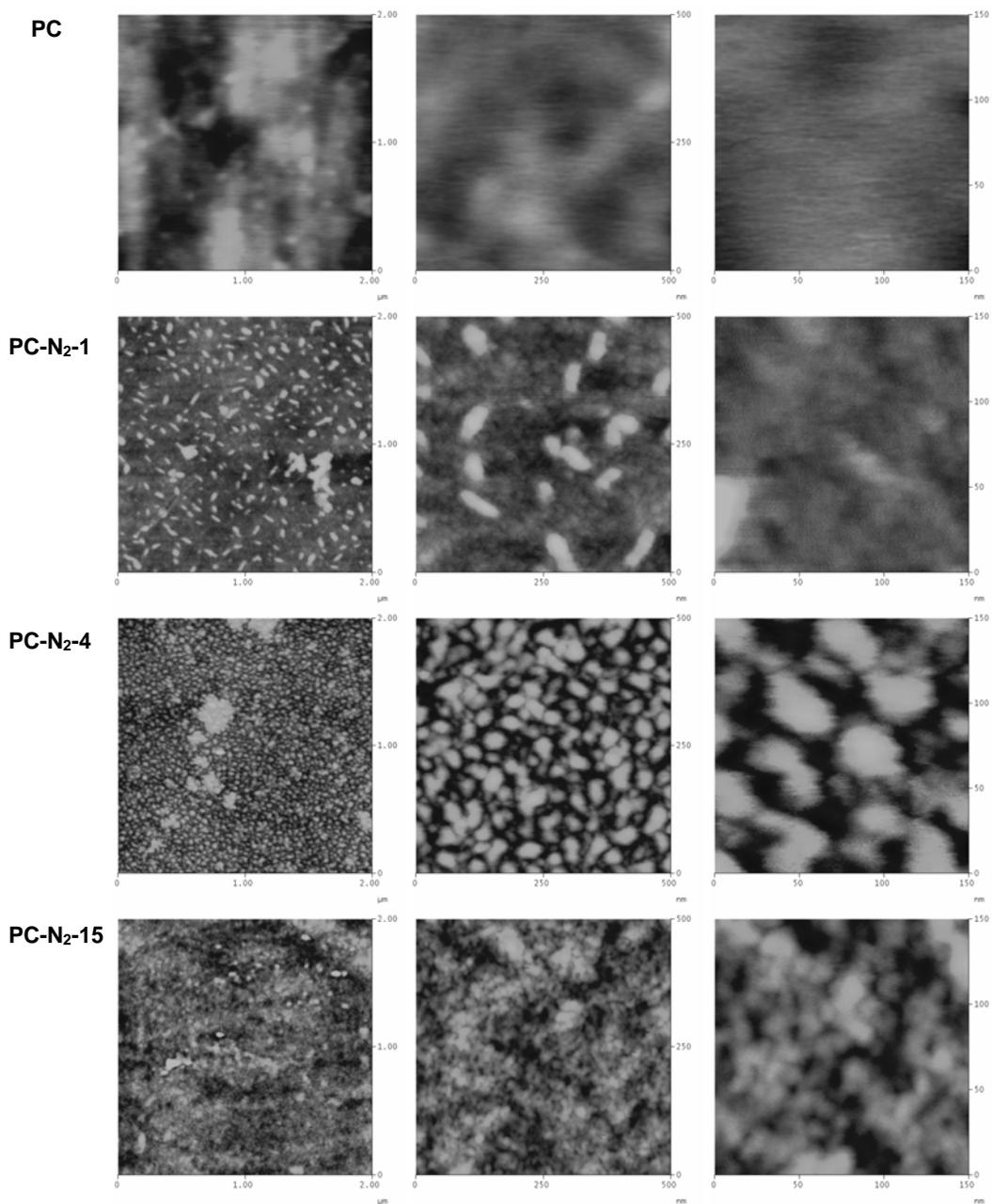


Figura 31. Imágenes AFM del PC sin tratar y de las muestras tratadas con plasma de N₂.

De forma similar a como se ha comentado en el caso del plasma de oxígeno, de acuerdo con los datos de XPS y ATR-IR, es plausible concluir que el ataque del plasma de nitrógeno produce la ruptura parcial de las cadenas de polímero, principalmente por el carbono isopropilidénico ya que es el enlace más débil, a la vez que introduce en las mismas funciones nitrogenadas. Como consecuencia de ello se producen compuestos volátiles además de otras especies que se recombinan entre sí. Estas especies recombinadas aparecen en la superficie en forma de productos que tienen un peso molecular bajo si se compara con el del polímero de partida.

3.3.2. Pirolizados a partir de PC pretratado con plasmas de O₂ y N₂

Como se ha indicado en la parte experimental, y se ha comentado en el Apartado anterior, el análisis del efecto de los plasmas sobre la superficie del PC se ha llevado a cabo solamente sobre las láminas del material. Sin embargo el efecto que estos pretratamientos ejercen en las características de los carbonizados se ha estudiado tanto en "pellets" como en láminas. De esta forma se ha pretendido conocer la influencia que la superficie externa del precursor tiene en el carbonizado final.

En la Tabla 13 se encuentran las características texturales de los carbonizados obtenidos a partir de "pellets" de PC pretratado con plasma de nitrógeno y oxígeno durante 4 y 15 minutos (la muestra denominada PCp-950 es el mismo carbonizado que el denominado C950, cuyas características se han discutido en el Apartado 2 de este Capítulo). Estas características han sido determinadas a partir de los datos de adsorción de nitrógeno y dióxido de carbono (Figura 32).

Tabla 13. Parámetros texturales obtenidos a partir de los datos de adsorción.

Muestra	N ₂ 77K	CO ₂ 273K			
	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	S _{DR} (m ² ·g ⁻¹)	V ₀ (cm ³ ·g ⁻¹)	E ₀ (kJ·mol ⁻¹)	L ₀ (nm)
PCp-950	1.73	638	0.23	28.9	0.62
PCp-O ₂ -4-950	0.20	625	0.23	29.0	0.62
PCp-O ₂ -15-950	1.13	629	0.23	28.8	0.62
PCp-N ₂ -4-950	0.43	561	0.20	26.9	0.70
PCp-N ₂ -15-950	0.05	579	0.21	28.4	0.64
PC-950	22	632	0.23	29.9	0.58
PC-O ₂ -1-950	326	634	0.23	30.7	0.56
PC-O ₂ -4-950	369	617	0.22	30.7	0.56
PC-O ₂ -15-950	323	639	0.23	30.7	0.56
PC-N ₂ -1-950	373	656	0.24	30.8	0.56
PC-N ₂ -4-950	388	663	0.24	30.5	0.56
PC-N ₂ -15-950	326	638	0.23	30.6	0.56

Los datos de adsorción de nitrógeno indican que los pretratamientos con plasmas, tanto de oxígeno como de nitrógeno, en los "pellets" no inducen ningún efecto beneficioso en las características texturales de los carbonizados, ya que las superficies que se obtienen son inferiores incluso a la del carbonizado PCp-950. Algo similar se deduce de los datos obtenidos de la adsorción de dióxido de carbono. Así, las muestras pretratadas con plasma de nitrógeno presentan valores de superficie medidos con CO₂ ligeramente inferiores a la de la muestra PCp-950, mientras que las superficies de las muestras pretratadas con plasma de oxígeno son coincidentes. Aparte de comprobar que los pretratamientos con plasmas de los "pellets" no inducen cambios en las características texturales, es necesario hacer mención al hecho de que todos los carbonizados presentan severas restricciones al acceso del nitrógeno. Este hecho se deduce de las diferencias entre las superficies de

nitrógeno y dióxido de carbono que sugieren la existencia de constricciones a la entrada de los poros¹⁸, análogamente a lo comentado para el carbonizado C950 (Apartado 2 de este Capítulo).

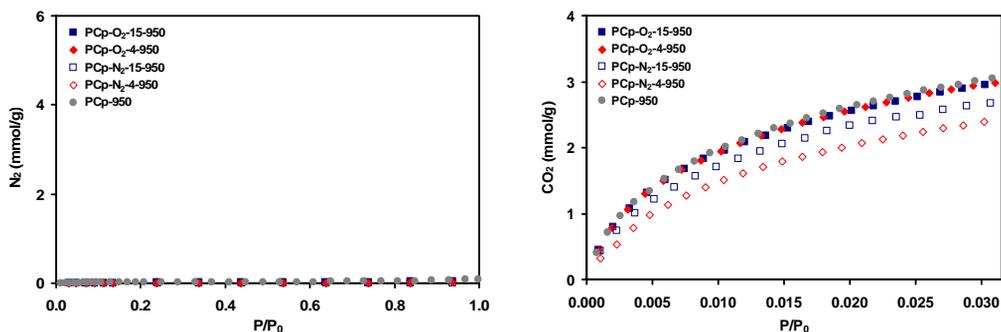


Figura 32.- *Isotermas de adsorción de N_2 a 77K (izquierda) y de CO_2 a 273 K (derecha) de los carbonizados obtenidos a partir de pellets de PC.*

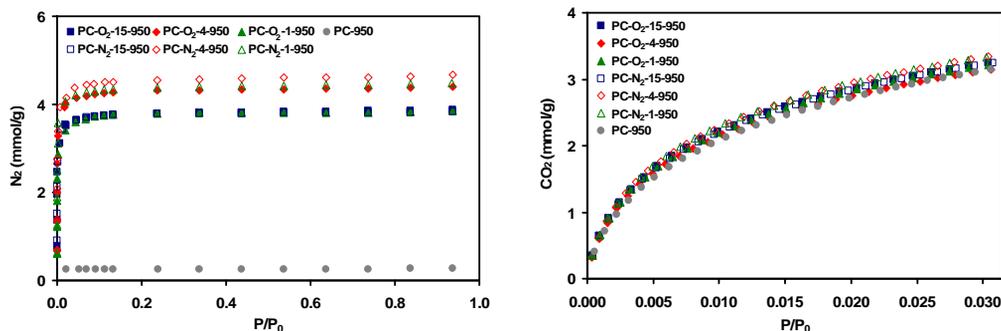


Figura 33.- *Isotermas de adsorción de N_2 a 77K (izquierda) y de CO_2 a 273 K (derecha) de los carbonizados obtenidos a partir de láminas de PC.*

Las isotermas de adsorción y los datos de los carbonizados obtenidos a partir de láminas de PC (original y pretratadas con plasmas) se recogen en la Figura 33 y en la Tabla 13. El primer hecho evidente es que las características texturales medidas con nitrógeno son muy dependientes de la forma del

precursor ("pellets" o láminas) de modo que el valor de superficie es notablemente superior, aunque todavía muy bajo, si el precursor es laminar (1.7 y 22 m²·g⁻¹ para la muestra obtenida de "pellets" y de láminas, respectivamente). Estos datos ponen de manifiesto la importancia que la geometría del precursor tiene en las características texturales de los carbonizados aunque, no obstante, la principal característica de la textura porosa (las constricciones que provocan una mucho mejor accesibilidad de las moléculas de CO₂ frente a las de N₂) se mantiene tanto para los "pellets" como para las láminas. No es de extrañar, por tanto, que si bien los plasmas no tienen influencia positiva cuando el precursor se encuentra en forma de "pellet", cabe pensar que podrían tenerla cuando el precursor es laminar, ya que se ha visto en el Apartado anterior que los plasmas ejercen influencia exclusivamente a nivel superficial. Esta hipótesis se comprueba de forma inmediata con los datos de la Tabla 13, en la que tanto las muestras pretratadas con plasma de nitrógeno como las pretratadas con plasma de oxígeno dan lugar a carbonizados cuyas superficies medidas con nitrógeno son muy superiores a la del carbonizado obtenido sin pretratamiento. Sin embargo, las superficies medidas mediante adsorción de dióxido de carbono para dichas muestras pretratadas muestran diferencias mucho más pequeñas con la muestra PC-950, presentando valores muy similares. Resultados concordantes se han descrito para el caso del PET³¹, si bien el aumento porcentual experimentado en los carbonizados a partir de PC pretratado con plasmas es superior al descrito para el PET.

El hecho de que la superficie medida con nitrógeno sea muy superior significa que se han eliminado, al menos parcialmente, las constricciones de los poros. Dichas constricciones se atribuyen a depósitos de carbón amorfo

cuyo origen se encuentra en la degradación de productos volátiles durante el proceso de pirólisis^{17,18,68}. Por tanto, cabe pensar que, si dichas constricciones desaparecen como consecuencia del pretratamiento con plasmas, ello es debido a que los plasmas han eliminado la materia volátil responsable de dichos depósitos. Por otra parte, el que no existan grandes diferencias (Tabla 13) en los resultados obtenidos para pretratamientos con plasmas de oxígeno o de nitrógeno significa que los grupos químicos superficiales introducidos ejercen poca influencia en las características texturales.

Una conclusión general de todos estos datos es que los pretratamientos con plasmas a tiempos cortos permiten obtener carbonizados con unas características texturales significativamente mejores que las producidas mediante el proceso de pirólisis directa.

4. PIRÓLISIS DE PC EN REACTOR CERRADO

4.1. Introducción

Se ha mostrado en el Apartado 1 de este Capítulo que el bajo rendimiento en carbón obtenido por pirólisis directa del PC (26%), está muy relacionado con la ruptura de las cadenas poliméricas a temperaturas relativamente bajas, formando oligómeros cíclicos (dímeros, trímeros y tetrameros) que son volátiles a dichas temperaturas y que son arrastrados por el gas portador y escapan del reactor. Un procedimiento que se propone para evitar el escape de dichos compuestos volátiles es llevar a cabo la pirólisis en un recipiente cerrado a elevada presión y temperatura, forzando la carbonización de los oligómeros cíclicos y aumentando así el rendimiento. No obstante, hay que tener en cuenta que este aumento de rendimiento se ha de producir a costa de transformar en residuo sólido los volátiles y, por tanto, dichos volátiles dejan de ser útiles en la recuperación de monómeros y otros productos de interés durante el proceso de reciclado.

En este Apartado se estudia esta posibilidad, prestando atención a la influencia de parámetros como la temperatura y el tiempo de residencia en el reactor. De igual forma, es interesante comparar las características de las muestras obtenidas mediante este procedimiento con las muestras obtenidas por el método de pirólisis convencional, ya comentadas anteriormente.

4.2. Experimental

4.2.1. Preparación de las muestras

Las muestras se han obtenido en un sistema formado por un recipiente con autocierre a presión, de Autoclave Engineers (Figura 34), un sistema de calefacción con controlador y las conexiones y válvulas necesarias. El reactor, de 127 mm de alto y 32 mm de diámetro interno (medidas de la cavidad interior), está fabricado en acero inoxidable 316 y tiene una capacidad de 100 ml. La característica principal de este sistema es que utiliza la presión que se genera en su interior para cerrar herméticamente la junta, en lo que se conoce como efecto Bridgman. La unidad puede operar con seguridad a altas temperaturas (hasta 650 °C) y presiones (hasta 2000 bar). Debido a su diseño de autosellado, cuanto mayor sea la presión interna (dentro del límite), más hermético y seguro es el cierre.



Figura 34.- Imagen del reactor a presión empleado.

Para obtener las distintas muestras, se introdujeron en el reactor 10 g de PC y, tras desplazar el aire mediante repetidas operaciones de vacío e introducción de nitrógeno, este se cerró, dejando una ligera sobrepresión (1 bar) de N₂. Mediante un sistema de calefacción, que rodea todo el recipiente, se calentó a una velocidad de 5 °C·min⁻¹ hasta una temperatura final de 450 °C en todos los casos, que luego se mantuvo durante 1, 6 y 24 horas para dar lugar a las distintas muestras. Esta temperatura se eligió en base a los resultados obtenidos acerca de la degradación térmica del PC (Apartado 1 de este Capítulo). Sin embargo, el tratamiento a menor tiempo (1 h) no dio lugar a la formación de carbonizado, sino que únicamente se limitó a la fusión del polímero. Por lo tanto, se obtuvieron dos muestras de carbonizado denominadas C450-6 y C450-24 (450 °C, 6 ó 24 h). Debido a que los carbones resultantes estaban impregnados de un residuo líquido, compuesto por una mezcla de alquilfenoles, éstos se sometieron a un tratamiento térmico a 250 °C durante 3 horas en nitrógeno (100 cm⁻³·min⁻¹) para su limpieza. Los rendimientos obtenidos fueron 40.2% y 40.5%, respectivamente, muy superiores a los obtenidos mediante pirólisis convencional (26.3%).

4.2.2. Métodos experimentales

Las muestras C450-6 y C450-24 se caracterizaron mediante análisis elemental (EAN), adsorción de N₂ y CO₂, análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Tabla 14. Experimental realizado a las muestras obtenidas en reactor cerrado.

Muestra	EAN	N ₂ , CO ₂	TGA	FTIR
C450-6	■	■	■	■
C450-24	■	■	■	■

4.3. **Resultados**

En el tratamiento de los resultados de las muestras objeto de estudio en este Apartado se ha considerado adecuado incluir, para facilitar la comparación, los datos de la muestra obtenida mediante pirólisis convencional del PC a 950 °C (C950) y de la muestra PC450, preparada para el estudio de degradación térmica del PC mediante ^{13}C -NMR, pero que puede servir de gran ayuda en este estudio al haber sido obtenida a la misma temperatura (450 °C) pero mediante el proceso de pirólisis convencional. La comparación entre las distintas muestras determinará si la pirólisis en reactor cerrado mejora los resultados de la pirólisis convencional, así como las ventajas e inconvenientes de ambos métodos.

La Tabla 15 incluye los resultados obtenidos mediante análisis elemental. El PC únicamente contiene átomos de C, H y O y los porcentajes de estos en su unidad monomérica son 75.6, 5.5 y 18.9 respectivamente. El tratamiento a 950 °C en un reactor de flujo continuo (pirólisis convencional) elimina prácticamente todo el hidrógeno y parte del oxígeno presentes en el polímero. Sin embargo, el tratamiento a 450 °C da lugar a carbones con un contenido en hidrógeno similar al del polímero de partida, mientras que el contenido en oxígeno se reduce a la mitad a expensas de un aumento del contenido en carbono de en torno a 10 puntos. En la pirólisis en reactor a presión, el tratamiento a 24 horas disminuye ligeramente el contenido en carbono (2.6% menor) e hidrógeno (7.9% menor) respecto al tratamiento a 6 horas. La muestra obtenida mediante pirólisis convencional a 450 °C tiene porcentajes muy similares a los de las muestras obtenidas en el reactor a presión. Por tanto, el proceso de pirólisis a presión a 450 °C no mejora

sustancialmente el rendimiento en C de los pirolizados por este método, ni siquiera a tiempos tan largos de tratamiento como 24 h. Esto parece indicar que es necesario temperaturas más elevadas para aumentar el contenido en carbono y forzar la eliminación de hidrógeno por la conjugación de especies aromáticas.

Tabla 15. Contenido en N, C, H y O determinado mediante análisis elemental.

Muestra	Nitrógeno (%)	Carbono (%)	Hidrógeno (%)	Oxígeno* (%)
C450-6	0.00	87.70	5.70	6.60
C450-24	0.00	85.47	5.25	9.28
C950	0.00	94.04	0.40	5.56
PC450	0.00	84.23	5.70	10.07

*Valor estimado por diferencia con el 100%.

Caracterización textural

La Figura 35 muestra las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K de las muestras obtenidas en el reactor a presión y las obtenidas en reactor con flujo continuo de nitrógeno a 450 y 950 °C. Como puede observarse, no existe adsorción de nitrógeno en ninguno de los casos. En el Apartado anterior, este fenómeno se asociaba, en el caso de la muestra C950, a la presencia de constricciones a la entrada de los poros que impiden el acceso del nitrógeno a los mismos a la temperatura de adsorción. Evidentemente, es lógico que la muestra obtenida en condiciones similares y a menor temperatura también posea dichas constricciones y, por tanto, presente una adsorción de nitrógeno igual o inferior a la muestra C950. En el caso de las muestras obtenidas mediante pirólisis a presión, a pesar de las diferentes condiciones, sigue observándose una nula adsorción de N₂ a 77 K.

En la muestra C950, los resultados de la adsorción de CO₂ a 273 K indicaban que la muestra contenía una cierta microporosidad que no había sido posible observar mediante la adsorción de nitrógeno, debido a la presencia de constricciones en la textura porosa. Es interesante, por tanto, estudiar el comportamiento de las nuevas muestras frente a la adsorción de CO₂ para saber si esa microporosidad también está presente. La Figura 36 muestra las isotermas de adsorción de CO₂ a 273 K de las muestras C450-6, C450-24, PC450 y C950. La Tabla 16 incluye los parámetros texturales obtenidos. En este caso sí existen diferencias significativas respecto al carbonizado a 950 °C. La capacidad de adsorción para CO₂ disminuye considerablemente, indicando un menor volumen de microporos en estas muestras. Las isotermas correspondientes a las muestras PC450 y C450-24 son muy similares, mientras que la isoterma de la muestra cuyo tiempo de residencia en el reactor a 450 °C es de 6 horas, difiere de estas presentando una adsorción muy baja. Parece claro, por tanto, que dicha microporosidad presente en la muestra C950 se desarrolló en las últimas etapas de la carbonización, a temperaturas más elevadas, cuando se produce la eliminación del hidrógeno y aumenta la condensación de los anillos aromáticos, produciéndose planos grafiticos desordenados que generan poros muy estrechos de tipo rendija¹⁸.

Tabla 16. Parámetros texturales obtenidos a partir de los datos de adsorción.

Muestra	N ₂ 77K	CO ₂ 273K			
	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	S _{DR} (m ² ·g ⁻¹)	V ₀ (cm ³ ·g ⁻¹)	E ₀ (kJ·mol ⁻¹)	L ₀ (nm)
C450-6	0.02	83	0.03	20.1	1.24
C450-24	0.00	186	0.07	24.1	0.85
C950	1.73	638	0.23	28.9	0.62
PC450	0.00	210	0.08	24.6	0.82

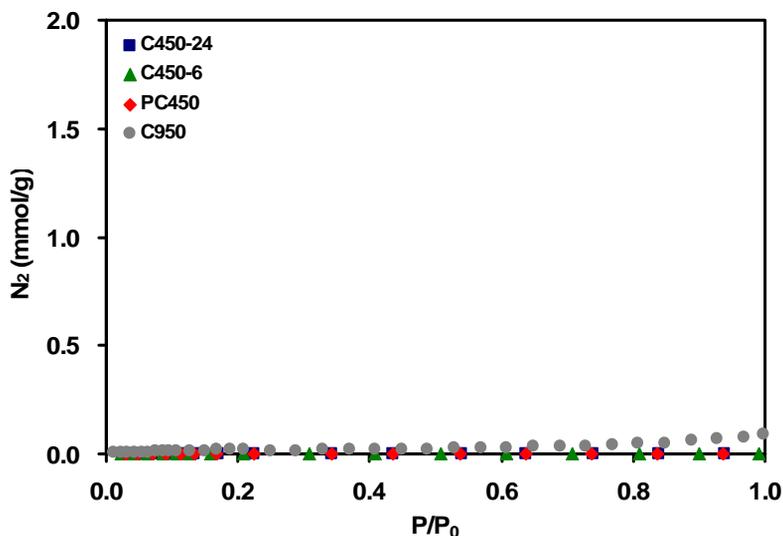


Figura 35.- Isothermas de adsorción de N₂ a 77K de las muestras C450-6, C450-24, PC450 y C950.

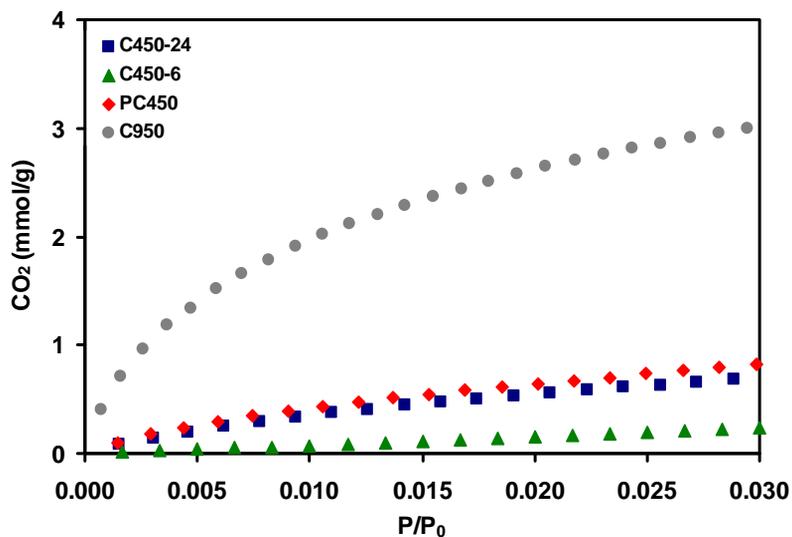


Figura 36.- Isothermas de adsorción de CO₂ a 273K de las muestras C450-6, C450-24, PC450 y C950.

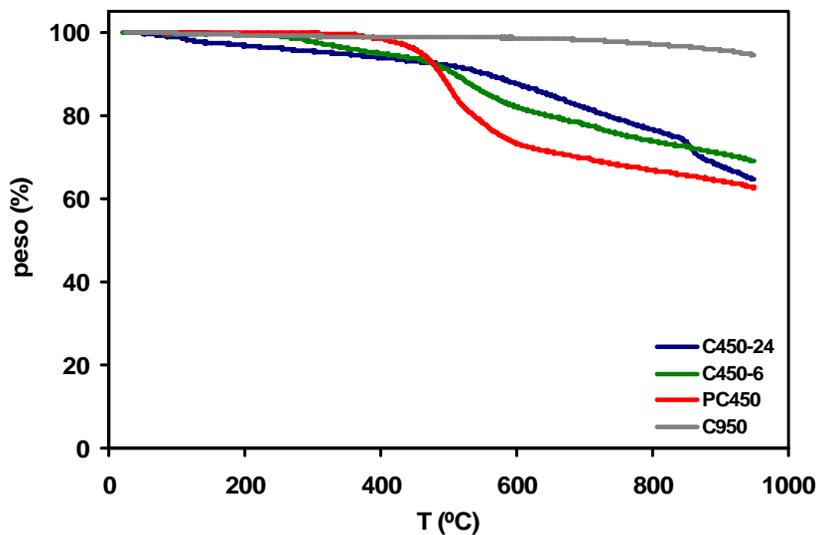


Figura 37.- TGA de las muestras C450-6, C450-24, PC450 y C950.

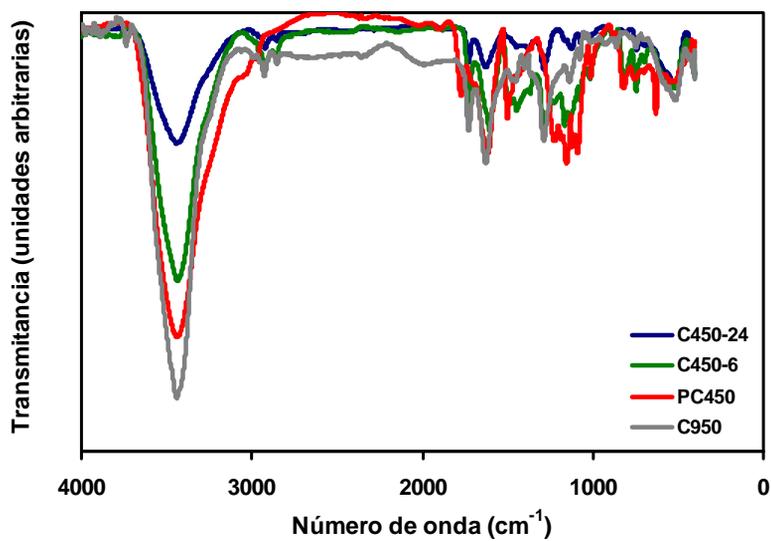


Figura 38.- Espectros de FTIR de las muestras C450-24, C450-6, PC450 y C950.

Caracterización químico-superficial

La Figura 37 registra las pérdidas de peso que experimentan las muestras de la serie C450 y las muestras PC450 y C950 frente a la temperatura, en un análisis termogravimétrico realizado hasta 1000 °C. En las muestras obtenidas mediante pirólisis en reactor a presión, esta pérdida se produce a través de dos etapas: una primera etapa previa a los 500 °C, con una ligera pérdida de peso no superior al 10%, y una segunda etapa por encima de esta temperatura, más acentuada, alcanzando pérdidas de peso finales del 31.0% en la muestra C450-6 y del 35.5% en la C450-24. Sin embargo, este fenómeno no se observa en la muestra obtenida mediante pirólisis convencional a la misma temperatura (PC450), donde la pérdida de peso comienza a una temperatura algo superior a los 400 °C y dicho proceso discurre en una sola etapa con un descenso muy marcado de la curva aunque alcanzando valores finales similares a los de los de las muestras anteriormente comentadas.

Durante su obtención, la temperatura máxima que han alcanzado estas muestras ha sido 450 °C, por lo que es de esperar que, si se someten a un tratamiento a mayor temperatura, se produzcan cambios estructurales como consecuencia de la degradación térmica, con la consiguiente pérdida de peso. En cualquier caso, los datos de TG indican claramente que los carbonizados obtenidos a 450 °C, tanto en reactor a presión como en reactor de flujo continuo, presentan una carbonización incompleta, tal y como ya se desprendía del contenido en carbono e hidrógeno del análisis elemental de estas muestras. Considerando los datos de pérdida de peso final a 950 °C, el rendimiento en peso de estas muestras se reduciría del 40.2% y 40.5%, para

las muestras C450-6 y C450-24, al 27.7% y 26.1%, respectivamente, valores muy similares al de la muestra C950, obtenida a esa temperatura.

Los espectros de FTIR de las muestras bajo estudio se encuentran recogidos en la Figura 38. Los espectros correspondientes a las muestras C450-6, C450-24 y PC450 son muy similares entre sí y presentan las mismas bandas que el espectro del residuo carbonoso resultante de la pirólisis del PC a 950°C.

El calentamiento a elevada temperatura del polímero provoca la ruptura de los enlaces y la consiguiente eliminación de parte de los átomos o grupos de estos que conforman su estructura. Este proceso de descomposición térmica se agrava conforme aumenta la temperatura, y ha sido ampliamente analizado en el Apartado 1 de este Capítulo. Así, el residuo carbonoso resultante tras la pirólisis a 950 °C está compuesto principalmente de carbono proveniente fundamentalmente de restos de la estructura aromática (banda de FTIR a 1630 cm^{-1}) aunque también se observa la presencia de ciertas estructuras que se encontraban en el polímero, tales como grupos metilo, hidrógenos aromáticos y grupos oxigenados, las cuales se encontraban en el polímero de partida y que no han debido eliminarse por completo en el proceso de carbonización. Por tanto, es de esperar que las nuevas muestras presenten un espectro de FTIR similar al de la muestra C950, tal y como se observa en la Figura 38. El espectro de la muestra PC450, cuya única diferencia con la muestra C950 es la temperatura de tratamiento, presenta un aumento y una mayor definición de las bandas, principalmente las relacionadas con grupos oxigenados ("stretching" de C-O y O-C-O) y las correspondientes a la inflexión C-H aromática, debido al mayor

contenido en oxígeno e hidrógeno de esta muestra, por su menor temperatura de tratamiento (Tabla 15). Sin embargo, esto no se observa en las muestras C450-6 y C450-24, a pesar de que los contenidos en oxígeno e hidrógeno también son mayores en estas muestras. Probablemente se pueda relacionar con los elevados tiempos de residencia en el reactor empleados para la obtención de estas muestras que han posibilitado una mayor degradación del polímero frente al tratamiento convencional de una hora.

CONCLUSIONES

Estudio de la degradación térmica del PC mediante ^{13}C -NMR

El análisis mediante ^{13}C -NMR en estado sólido de los residuos de pirólisis del PC obtenidos a distintas temperaturas comprendidas entre 350 y 800°C ha permitido distinguir tres etapas a lo largo de todo el proceso:

1. Hasta la temperatura de 400 °C los cambios que experimenta el sólido son realmente poco relevantes, de tal modo que se puede considerar que la estructura del PC permanece básicamente inalterada.

2. A partir de 400°C y hasta 550 °C aproximadamente, es decir, coincidiendo con la fase de la pirólisis en la que se produce una pérdida abrupta y masiva de peso por volatilización, que alcanza el 72 % del peso inicial de la muestra, tiene lugar un proceso de despolimerización por una doble vía.

- Por un lado, se forman oligómeros cíclicos de carbonato de bisfenol A que, dada su volatilidad a esas temperaturas, dan lugar a unas pérdidas significativas de un material con la misma composición que el propio PC.

- Por otra parte, tiene lugar una transformación estructural del polímero a través de procesos radicalarios. Estos comienzan por la liberación de radicales metilo del grupo isopropilideno que en su evolución provocan la ruptura de las cadenas poliméricas, con liberación de CO_2 , moléculas pequeñas como etano o metano y otros fragmentos de bajo peso molecular, volátiles a las temperaturas a las que se forman.

- Asimismo, se forman nuevas funciones químicas que, retenidas en el residuo, han podido ser identificadas a través del espectro de ^{13}C -NMR en

estado sólido de éste y que han permitido proponer un modelo de degradación térmica del PC.

- Esta etapa concluye aproximadamente a 550°C con la pérdida casi completa de los fragmentos alquílicos y de las funciones oxigenadas originalmente presentes en el PC.

3. A partir de 600 °C, cuando lo que permanece en el residuo consiste básicamente en restos aromáticos, tiene lugar un proceso de fusión progresiva de dichos restos arílicos que evolucionan hacia la grafitización del material, sin grandes pérdidas de masa.

Obtención de carbonizado mediante pirólisis de PC

La pirólisis a 950 °C del policarbonato de bisfenol A da lugar a un carbonizado cuya principal característica textural consiste en una porosidad poco desarrollada que, aunque lejos de ser despreciable, presenta fuertes constricciones que impiden la adsorción de N₂ a 77 K y dificultan la de CO₂ a 273 K. En cuanto a la química superficial, el carbonizado presenta cierto carácter básico asociado al carácter donador de los electrones deslocalizados de los planos grafiticos.

Pirólisis de PC previamente tratado con plasmas

Los resultados del análisis del efecto que producen los plasmas de O₂ y N₂ sobre el PC permiten establecer las siguientes conclusiones:

- Tanto el pretratamiento con plasma de O₂ como el de N₂ provocan un aumento en la superficie del polímero del contenido en oxígeno en forma de
-

grupos de tipo carboxílico y quinónico, fundamentalmente. El plasma de N_2 , además introduce grupos nitrogenados de tipo amina, amida e imida en la superficie del polímero.

- Ambos plasmas afectan de forma relevante al átomo de carbono cuaternario del grupo isopropilideno, de modo que la ruptura de las cadenas poliméricas debe producirse a través de dicho átomo.
- Asimismo, el ataque de los plasmas produce la ruptura de la cadena por el átomo de oxígeno del grupo éster.
- Los anillos aromáticos son la parte de la estructura polimérica que resulta menos afectada por los ataques con plasma.
- Los pretratamientos con plasmas permiten obtener carbonizados con unas características texturales significativamente mejores que las de los producidos mediante el proceso de pirólisis directa. Este fenómeno es altamente dependiente de la morfología del precursor (láminas o "pellets") y se debe a que el pretratamiento elimina la materia volátil responsable de los depósitos de carbón amorfo que dan lugar a las constricciones.

Pirólisis de PC en reactor cerrado

En términos generales, la pirólisis en reactor a presión a 450 °C no genera ventajas apreciables en el proceso de carbonización, ya que ésta no se produce completamente a dicha temperatura ni genera un mayor rendimiento en comparación con el proceso de pirólisis convencional en reactor de flujo continuo, incluso para tiempos de residencia de 24 h. Queda, no obstante, la

duda de si el proceso en reactor a presión mejoraría rendimientos y características del carbonizado a temperaturas ligeramente superiores.

BIBLIOGRAFÍA

1. Wiley R.H. *Mass spectral characteristics of poly(4,4'-Isopropylidenediphenyl carbonate)*. **Macromolecules** 1971, 4 (2), 254-259.
 2. Montaudo G., Puglisi C., Samperi F. *Thermal-decomposition processes in polycarbonates*. **Polymer Degradation and Stability** 1989, 26 (3), 285-304.
 3. Mcneill I.C., Rincon A. *Degradation Studies of Some Polyesters and Polycarbonates.8. Bisphenol A Polycarbonate*. **Polymer Degradation and Stability** 1991, 31 (2), 163-180.
 4. Puglisi C., Sturiale L., Montaudo G. *Thermal decomposition processes in aromatic polycarbonates investigated by mass spectrometry*. **Macromolecules** 1999, 32 (7), 2194-2203.
 5. Puglisi C., Samperi F., Carroccio S., Montaudo G. *MALDI-TOF investigation of polymer degradation. Pyrolysis of poly(bisphenol A carbonate)*. **Macromolecules** 1999, 32 (26), 8821-8828.
 6. Jang B.N., Wilkie C.A. *A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate*. **Polymer Degradation and Stability** 2004, 86 (3), 419-430.
 7. Rivaton A., Mailhot B., Soulestin J., Varghese H., Gardette J.L. *Comparison of the photochemical and thermal degradation of bisphenol-A polycarbonate and trimethylcyclohexane-polycarbonate*. **Polymer Degradation and Stability** 2002, 75 (1), 17-33.
 8. Montaudo G., Carroccio S., Puglisi C. *Thermal oxidation of poly(bisphenol A carbonate) investigated by SEC/MALDI*. **Polymer Degradation and Stability** 2002, 77 (1), 137-146.
 9. Carroccio S., Puglisi C., Montaudo G. *Mechanisms of thermal oxidation of poly(bisphenol A carbonate)*. **Macromolecules** 2002, 35 (11), 4297-4305.
 10. Jang B.N., Wilkie C.A. *The thermal degradation of bisphenol A polycarbonate in air*. **Thermochemica Acta** 2005, 426 (1-2), 73-84.
 11. Hong M., Yao X.L., Jakes K., Huster D. *Investigation of molecular motions by Lee-Goldburg cross-polarization NMR Spectroscopy*. **Journal of Physical Chemistry B** 2002, 106 (29), 7355-7364.
 12. Li X.G., Huang M.R. *Thermal degradation of bisphenol A polycarbonate by high-resolution thermogravimetry*. **Polymer International** 1999, 48 (5), 387-391.
 13. Zytowski T., Fischer H. *Absolute rate constants and Arrhenius parameters for the addition of the methyl radical to unsaturated compounds: The methyl affinities revisited*. **Journal of the American Chemical Society** 1997, 119 (52), 12869-12878.
 14. Tiecco M. *Formation and fate of radical ipso intermediates in the reactions of carbon radicals with aromatics - radical ipso substitution*. **Pure and Applied Chemistry** 1981, 53 (1), 239-258.
 15. Winans R.E., Tomczyk N.A., Hunt J.E., Solum M.S., Pugmire R.J., Jiang Y.J., Fletcher T.H. *Model compound study of the pathways for aromatic hydrocarbon formation in soot*. **Energy & Fuels** 2007, 21 (5), 2584-2593.
 16. Al-Salem S.M., Lettieri P., Baeyens J. *Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review*. **Waste Management** 2009, 29 (10), 2625-2643.
 17. Fernandez-Morales I., Almazan-Almazan M.C., Perez-Mendoza M., Domingo-Garcia M., Lopez-Garzon F.J. *PET as precursor of microporous carbons: preparation and characterization*. **Microporous and Mesoporous Materials** 2005, 80 (1-3), 107-115.
-

18. Rodriguez-Reinoso F., Linares-Solano A. *Microporous structure of activated carbons as revealed by adsorption methods*. In: Thrower P.A., editor. **Chemistry and Physics of Carbon**, vol 21, Marcel Dekker, New York, 1989.
 19. Rios R.V.R.A., Silvertre-Albero J., Sepulveda-Escribano A., Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F. *Kinetic restrictions in the characterization of narrow microporosity in carbon materials*. **Journal of Physical Chemistry C** 2007, 111 (10), 3803-3805.
 20. Vishnyakov A., Ravikovitch P.I., Neimark A.V. *Molecular level models for CO₂ sorption in nanopores*. **Langmuir** 1999, 15 (25), 8736-8742.
 21. Gregg S.J., Sing K.S.W. **Adsorption, surface area and porosity**. Academic Press, London, 1982.
 22. Stoeckli F. *Characterization of microporous carbons by adsorption and immersion techniques*. In: Patrick J.W., editor. **Porosity in Carbons**, Arnold, London, 1995, 67-92.
 23. Domingo-Garcia M., Fernandez-Morales I., Lopez-Garzon F.J., Moreno-Castilla C., Pyda M. *Effect of oxygen plasma treatment on the porosity and surface chemical nature of glassy carbons*. **Journal of Colloid and Interface Science** 1995, 176, 128-137.
 24. Lopez-Garzon F.J., Domingo-Garcia M., Perez-Mendoza M., Alvarez P.M., Gomez-Serrano V. *Textural and chemical surface modifications produced by some oxidation treatments of a glassy carbon*. **Langmuir** 2003, 19 (7), 2838-2844.
 25. Zawadzki J. *Infrared spectroscopy in surface chemistry of carbons*. In: Thrower P.A., editor. **Chemistry and Physics of Carbon**, vol 21, Marcel Dekker, New York, 1989, 147-380.
 26. Gomez-Serrano V., Piriz-Almeida F., Duran-Valle C.J., Pastor-Villegas J. *Formation of oxygen structures by air activation. A study by FT-IR spectroscopy*. **Carbon** 1999, 37 (10), 1517-1528.
 27. Boehm H.P. *Some aspects of the surface-chemistry of carbon-blacks and other carbons*. **Carbon** 1994, 32 (5), 759-769.
 28. Menendez J.A., Phillips J., Xia B., Radovic L.R. *On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: in the search of carbons with stable basic properties*. **Langmuir** 1996, 12 (18), 4404-4410.
 29. Montes-Moran M.A., Menendez J.A., Fuente E., Suarez D. *Contribution of the basal planes to carbon basicity: an ab initio study of the H₃O⁺-p interaction in cluster models*. **Journal of Physical Chemistry B** 1998, 102 (29), 5595-5601.
 30. Almazan-Almazan M.C., Paredes J.I., Perez-Mendoza M., Domingo-Garcia M., Lopez-Garzon F.J., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D. *Surface characterisation of plasma-modified poly(ethylene terephthalate)*. **Journal of Colloid and Interface Science** 2006, 293 (2), 353-363.
 31. Almazan-Almazan M.C., Paredes J.I., Perez-Mendoza M., Domingo-Garcia M., Fernandez-Morales I., Martinez-Alonso A., Lopez-Garzon F.J. *Surface characteristics of activated carbons obtained by pyrolysis of plasma pretreated PET*. **Journal of Physical Chemistry B** 2006, 110 (23), 11327-11333.
 32. Greenwood O.D., Hopkins J., Badyal J.P.S. *Non-isothermal O₂ plasma treatment of phenyl-containing polymers*. **Macromolecules** 1997, 30 (4), 1091-1098.
 33. Baytekin H.T., Wirth T., Gross T., Treu D., Sahre M., Theisen J., Schmidt M., Unger W.E.S. *Determination of wettability of surface-modified hot-embossed polycarbonate wafers used in microfluidic device fabrication via XPS and ToF-SIMS*. **Surface and Interface Analysis** 2008, 40 (3-4), 358-363.
 34. Muir B.W., McArthur S.L., Thissen H., Simon G.P., Griesser H.J., Castner D.G. *Effects of oxygen plasma treatment on the surface of bisphenol A polycarbonate: a study using SIMS, principal component analysis, ellipsometry, XPS and AFM nanoindentation*. **Surface and Interface Analysis** 2006, 38 (8), 1186-1197.
-

35. Seidel C., Kopf H., Gotsmann B., Vieth T., Fuchs H., Reihls K. *Ar plasma treated and Al metallised polycarbonate: a XPS, mass spectroscopy and SFM study*. **Applied Surface Science** 1999, 150 (1-4), 19-33.
 36. Moustaghfir A., Tomasella E., Jacquet M., Rivaton A., Mailhot B., Gardette J.L., Beche E. *ZnO/Al₂O₃ coatings for the photoprotection of polycarbonate*. **Thin Solid Films** 2006, 515 (2), 662-665.
 37. Schafer M.M., Seidel C., Fuchs H., Voetz M. *The suppression of water-diffusion in polycarbonate through Ar- and He-plasma as a new model for the origin of improved adhesion of Al*. **Applied Surface Science** 2001, 173 (1-2), 1-7.
 38. Li L., Chan C.M., Liu S.Y., An L.J., Ng K.M., Weng L.T., Ho K.C. *Surface studies of polymers with a well-defined segmental length by ToF-SIMS and XPS. Relationship between the surface chemical composition and segmental length*. **Macromolecules** 2000, 33 (21), 8002-8005.
 39. Jama C., Dessaux O., Goudmand P., Mutel B., Gengembre L., Drevillon B., Vallon S., Grimblot J. *Surface modifications of polycarbonate (PC) and polyethylene terephthalate (PET) by cold remote nitrogen plasma (CRNP)*. **Surface Science** 1996, 352, 490-494.
 40. Kjellander C.K., Nielsen T.B., Ghanbari-Siahkali A., Kingshott P., Hansen C.M., Almdal K. *ESC resistance of commercial grade polycarbonates during exposure to butter and related chemicals*. **Polymer Degradation and Stability** 2008, 93 (8), 1486-1495.
 41. Balart R., Lopez J., Garcia D., Salvador M.D. *Recycling of ABS and PC from electrical and electronic waste. Effect of miscibility and previous degradation on final performance of industrial blends*. **European Polymer Journal** 2005, 41 (9), 2150-2160.
 42. Achilias D.S., Antonakou E.V., Koutsokosta E., Lappas A.A. *Chemical recycling of polymers from waste electric and electronic equipment*. **Journal of Applied Polymer Science** 2009, 114 (1), 212-221.
 43. Ramazani S.A.A., Mousavi S.A., Seyedjafari E., Poursalehi R., Sareh S., Silakhori K., Poorfatollah A.A., Shamkhali A.N. *Polycarbonate surface cell's adhesion examination after Nd:YAG laser irradiation*. **Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems** 2009, 29 (4), 1491-1497.
 44. Hopkins J., Badyal J.P.S. *XPS and atomic force microscopy of plasma-treated polysulfone*. **Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry** 1996, 34 (8), 1385-1393.
 45. Almazan-Almazan M.C., Paredes J.I., Perez-Mendoza M., Domingo-Garcia M., Lopez-Garzon F.J., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D. *Effects of oxygen and carbon dioxide plasmas on the surface of poly(ethylene terephthalate)*. **Journal of Colloid and Interface Science** 2005, 287 (1), 57-66.
 46. Gupta B., Hilborn J., Hollenstein C., Plummer C.J.G., Houriet R., Xanthopoulos N. *Surface modification of polyester films by RF plasma*. **Journal of Applied Polymer Science** 2000, 78 (5), 1083-1091.
 47. Friedrich J.F., Unger W.E.S., Lippitz A., Koprinarov I., Kuhn G., Weidner S., Vogel L. *Chemical reactions at polymer surfaces interacting with a gas plasma or with metal atoms - their relevance to adhesion*. **Surface & Coatings Technology** 1999, 116, 772-782.
 48. Grimblot J., Mutel B., Moineau V., Colson T., Dessaux O., Goudmand P. *Comparative study by XPS of nitrogen and oxygen implantation in different carbonaceous polymers using flowing nitrogen plasma*. **Surface and Interface Analysis** 2000, 30 (1), 415-419.
 49. Riccardi C., Barni R., Selli E., Mazzone G., Massafra M.R., Marcandalli B., Poletti G. *Surface modification of poly(ethylene terephthalate) fibers induced by radio frequency air plasma treatment*. **Applied Surface Science** 2003, 211 (1-4), 386-397.
 50. Vasquez-Borucki S., Achete C.A., Jacob W. *Hydrogen plasma treatment of poly(ethylene terephthalate) surfaces*. **Surface & Coatings Technology** 2001, 138 (2-3), 256-263.
-

51. Wheale S.H., Barker C.P., Badyal J.P.S. *Chemical reaction pathways at the plasma-polymer interface*. **Langmuir** 1998, 14 (23), 6699-6704.
 52. Markkula T.K., Hunt J.A., Pu F.R., Williams R.L. *Surface chemical derivatization of plasma-treated PET and PTFE*. **Surface and Interface Analysis** 2002, 34 (1), 583-587.
 53. Andradý A.L., Searle N.D., Crewdson L.F.E. *Wavelength sensitivity of unstabilized and UV stabilized polycarbonate to solar simulated radiation*. **Polymer Degradation and Stability** 1992, 35 (3), 235-247.
 54. Andradý A.L. *Spectral sensitivity of polycarbonate to light-Induced yellowing*. **Journal of Applied Polymer Science** 1991, 42 (7), 2105-2107.
 55. Hollas J.M. **Modern Spectroscopy**. Wiley, New York, USA, 2004.
 56. Boyd R.D., Badyal J.P.S. *Nonequilibrium plasma treatment of miscible polystyrene/poly(phenylene oxide) blends*. **Macromolecules** 1997, 30 (18), 5437-5442.
 57. O'Hare L.A., Smith J.A., Leadley S.R., Parbhoo B., Goodwin A.J., Watts J.F. *Surface physico-chemistry of corona-discharge-treated poly(ethylene terephthalate) film*. **Surface and Interface Analysis** 2002, 33 (7), 617-625.
 58. Boyd R.D., Kenwright A.M., Badyal J.P.S., Briggs D. *Atmospheric nonequilibrium plasma treatment of biaxially oriented polypropylene*. **Macromolecules** 1997, 30 (18), 5429-5436.
 59. Gunzler H., Gremlich H.U. **IR Spectroscopy: An Introduction**. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002.
 60. Geretovszky Z., Hopp B., Bertoti I., Boyd I.W. *Photodegradation of polycarbonate under narrow band irradiation at 172 nm*. **Applied Surface Science** 2002, 186 (1-4), 85-90.
 61. Claude B., Gonon L., Duchet J., Verney V., Gardette J.L. *Surface cross-linking of polycarbonate under irradiation at long wavelengths*. **Polymer Degradation and Stability** 2004, 83 (2), 237-240.
 62. Boyd R.D., Badyal J.P.S. *Silent discharge treatment of immiscible polystyrene/polycarbonate polymer blend surfaces*. **Macromolecules** 1997, 30 (12), 3658-3663.
 63. Inagaki N., Tasaka S., Shimada S. *Comparative studies on surface modification of poly(ethylene terephthalate) by remote and direct argon plasmas*. **Journal of Applied Polymer Science** 2001, 79 (5), 808-815.
 64. Coen M.C., Lehmann R., Groening P., Schlappbach L. *Modification of the micro- and nanotopography of several polymers by plasma treatments*. **Applied Surface Science** 2003, 207 (1-4), 276-286.
 65. Nagai N., Matsunobe T., Imai T. *Infrared analysis of depth profiles in UV-photochemical degradation of polymers*. **Polymer Degradation and Stability** 2005, 88 (2), 224-233.
 66. Hong J., Truica-Marasescu F., Martinu L., Wertheimer M.R. *An investigation of plasma-polymer interactions by mass spectrometry*. **Plasmas and Polymers** 2002, 7 (3), 245-260.
 67. Watts J.F., Wolstenholme J. **An Introduction to Surface Analysis by Electron Microscopy**. John Wiley & Sons Inc, Chichester, UK, 2003.
 68. Laszlo K., Bota A., Nagy L.G. *Comparative adsorption study on carbons from polymer precursors*. **Carbon** 2000, 38 (14), 1965-1976.
-

FIGURAS Y TABLAS INCLUIDAS EN ESTE APÉNDICE

Figura 1	Espectro general de XPS de la muestra PC-O ₂ -1
Figura 2	Deconvoluciones de los picos C1s y O1s del espectro XPS de la muestra PC-O ₂ -1
Figura 3	Espectro general de XPS de la muestra PC-O ₂ -15.
Figura 4	Deconvoluciones de los picos C1s y O1s del espectro XPS de la muestra PC-O ₂ -15.
Figura 5	Espectro general de XPS y deconvolución del pico C1s de la muestra PC-N ₂ -1.
Figura 6	Deconvoluciones de los picos O1s y N1s del espectro XPS de la muestra PC-N ₂ -1.
Figura 7	Espectro general de XPS y deconvolución del pico C1s de la muestra PC-N ₂ -1.PC-N ₂ -4.
Figura 8	Deconvoluciones de los picos O1s y N1s del espectro XPS de la muestra PC-N ₂ -4.
Tabla 1	Resultados obtenidos de la deconvolución del pico C1s.
Tabla 2	Resultados obtenidos de la deconvolución del pico O1s.
Tabla 3	Resultados obtenidos de la deconvolución del pico N1s.
Figura 9	Espectro de ATR-IR de la muestra PC-O ₂ -1.
Figura 10	Espectro de ATR-IR de la muestra PC-O ₂ -4.
Figura 11	Espectro de ATR-IR de la muestra PC-O ₂ -15.
Figura 12	Espectro de ATR-IR de la muestra PC-N ₂ -1.
Figura 13	Espectro de ATR-IR de la muestra PC-N ₂ -4.
Figura 14	Espectro de ATR-IR de la muestra PC-N ₂ -15.

XPS

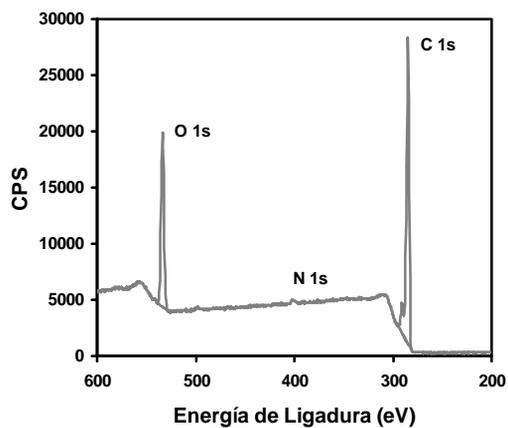


Figura 1.- Espectro general de XPS de la muestra PC-O₂-1.

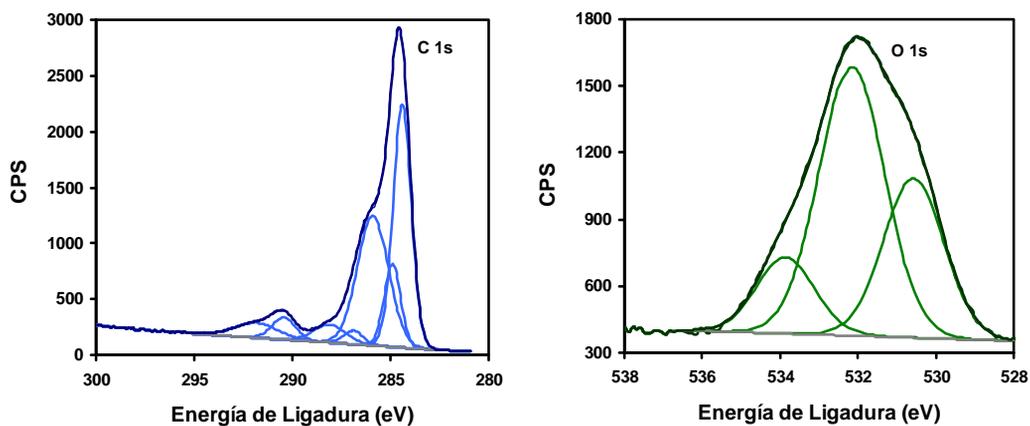


Figura 2.- Deconvoluciones de los picos C1s (izquierda) y O1s (derecha) del espectro XPS de la muestra PC-O₂-1.

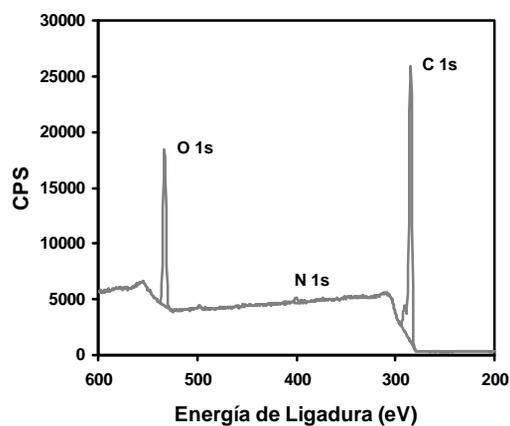


Figura 3.- Espectro general de XPS de la muestra PC-O₂-15.

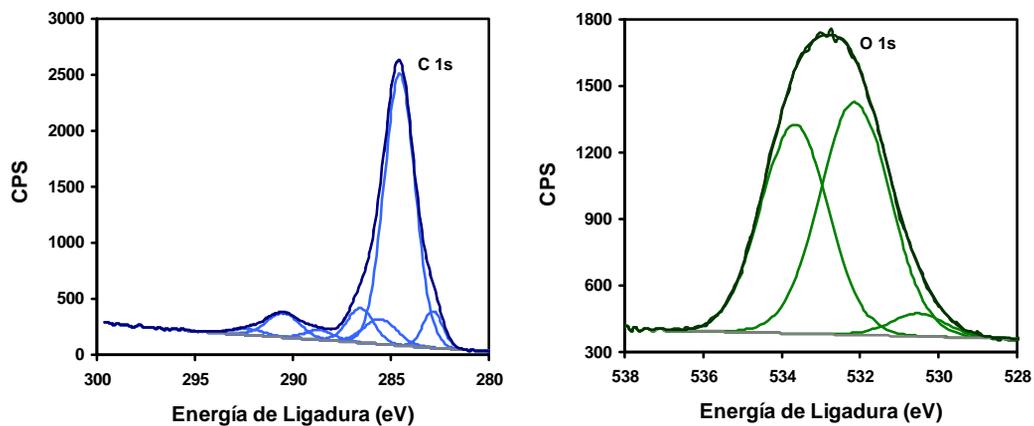


Figura 4.- Deconvoluciones de los picos C1s (izquierda) y O1s (derecha) del espectro XPS de la muestra PC-O₂-15.

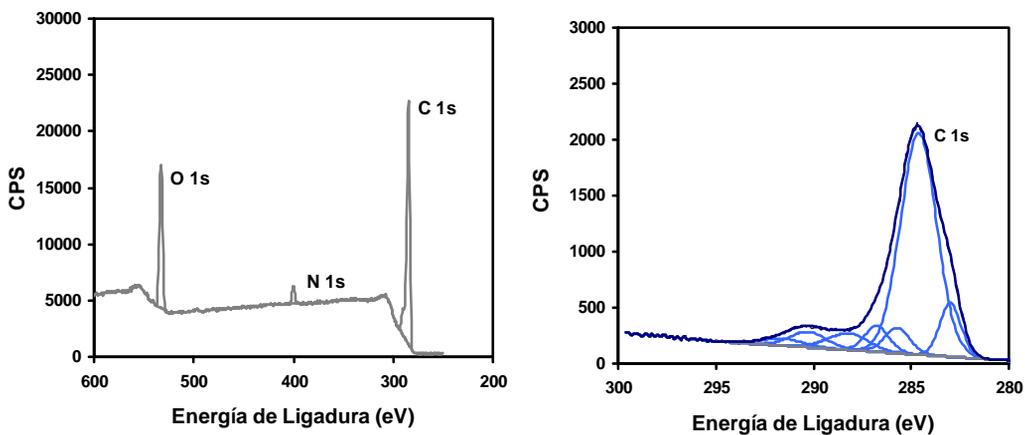


Figura 5.- Espectro general de XPS (izquierda) y deconvolución del pico C1s (derecha) de la muestra PC-N₂-1.

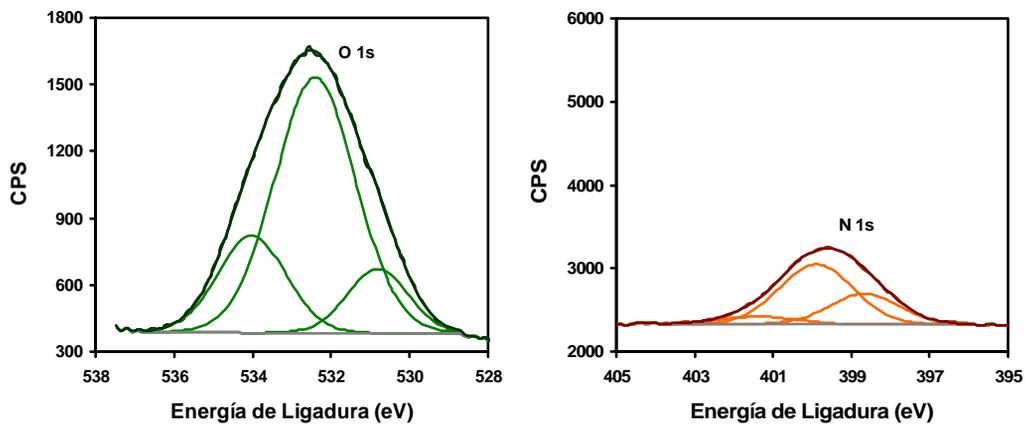


Figura 6.- Deconvoluciones de los picos O1s (izquierda) y N1s (derecha) del espectro XPS de la muestra PC-N₂-1.

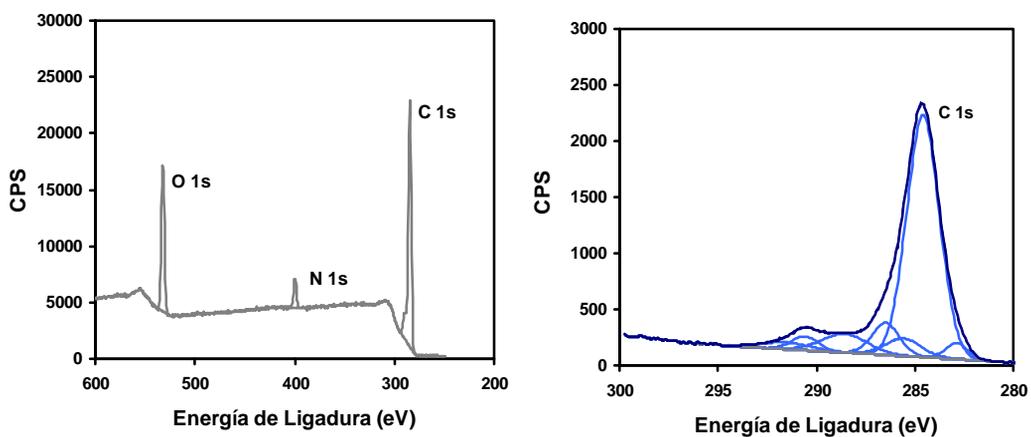


Figura 7.- Espectro general de XPS (izquierda) y deconvolución del pico C1s (derecha) de la muestra PC-N₂-4.

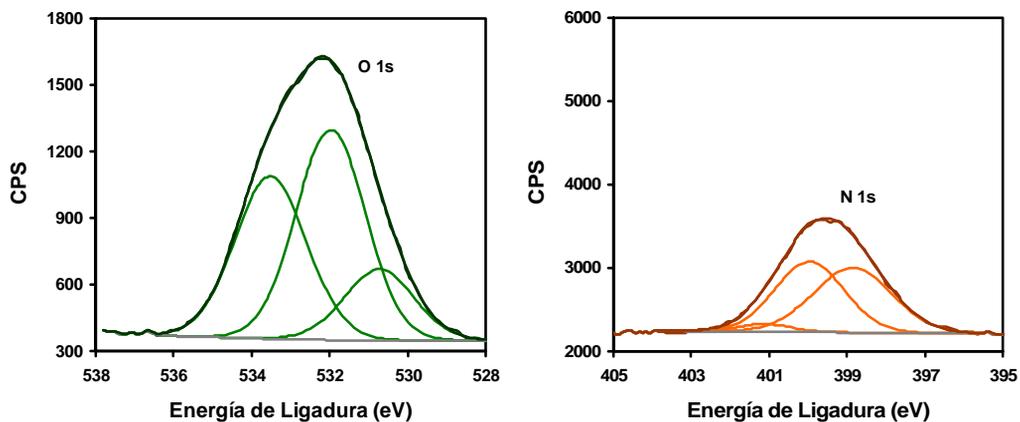


Figura 8.- Deconvoluciones de los picos O1s (izquierda) y N1s (derecha) del espectro XPS de la muestra PC-N₂-4.

Tabla 1. Resultados de la deconvolución del pico C1s. Las columnas indican las distintas bandas, representadas por la energía de ligadura (eV) y el átomo de carbono asignado.

Muestra	Abundancia (%)							
	282.5	284.6 C1	285.3 C2	286.0 C _{arom} -O	286.9 C3	288.3 O=C=O	290.5 C4	291.9 π - π^*
PC		58.28	30.48		3.43		3.51	4.31
PC-O ₂ -1		37.51	11.48	34.07	2.24	4.91	4.34	5.46
PC-O ₂ -4		45.43	15.20	22.39	3.39	4.68	3.69	5.23
PC-O ₂ -15	5.89	69.12	6.77		7.72	2.33	6.61	1.60
PC-N ₂ -1	9.43	67.11	5.32		5.31	5.63	4.76	2.44
PC-N ₂ -4	3.13	69.64	5.53		7.85	7.58	3.30	2.97
PC-N ₂ -15		45.50	18.32	13.74	4.14	8.37	8.63	1.30

Tabla 2. Resultados de la deconvolución del pico O1s. Las columnas indican las distintas bandas, representadas por la energía de ligadura (eV) y el átomo de oxígeno asignado.

Muestra	Abundancia (%)		
	530.6 C _{arom} -O	532.3 O1	533.9 O2
PC		39.65	60.36
PC-O ₂ -1	30.64	55.34	14.02
PC-O ₂ -4		57.31	42.69
PC-O ₂ -15	4.00	51.52	44.48
PC-N ₂ -1	12.45	66.24	21.32
PC-N ₂ -4	15.99	46.42	37.59
PC-N ₂ -15	12.31	40.92	46.77

Tabla 3. Resultados de la deconvolución del pico N1s. Las columnas indican las distintas bandas, representadas por la energía de ligadura (eV) y el átomo de nitrógeno asignado.

Muestra	Abundancia (%)		
	398.7 -C=NH	399.8 -NH ₂	400.9 -CO-NH ₂
PC			
PC-N ₂ -1	30.04	61.71	8.25
PC-N ₂ -4	49.24	46.87	3.89
PC-N ₂ -15	15.80	42.21	41.99

ATR-IR

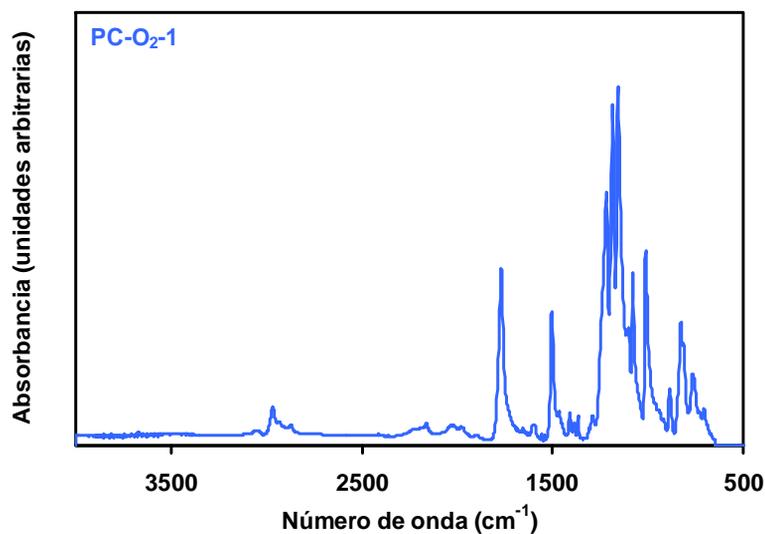


Figura 9.- Espectro de ATR-IR de la muestra PC-O₂-1.

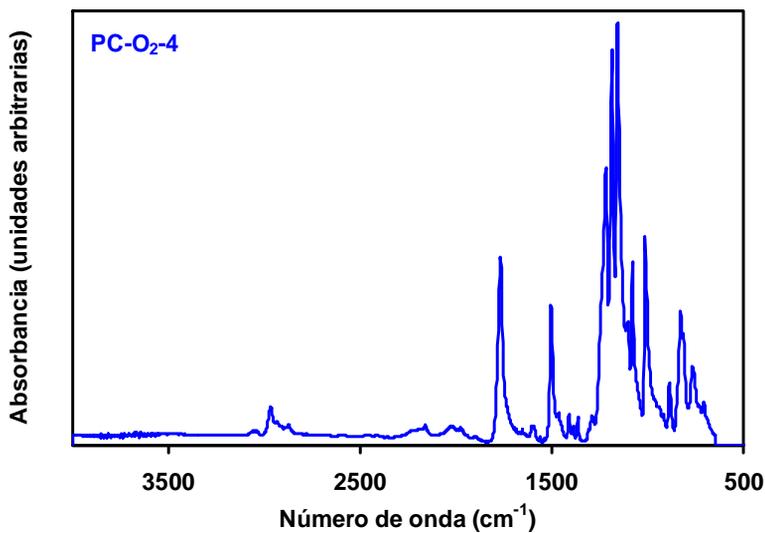


Figura 10.- Espectro de ATR-IR de la muestra PC-O₂-4.

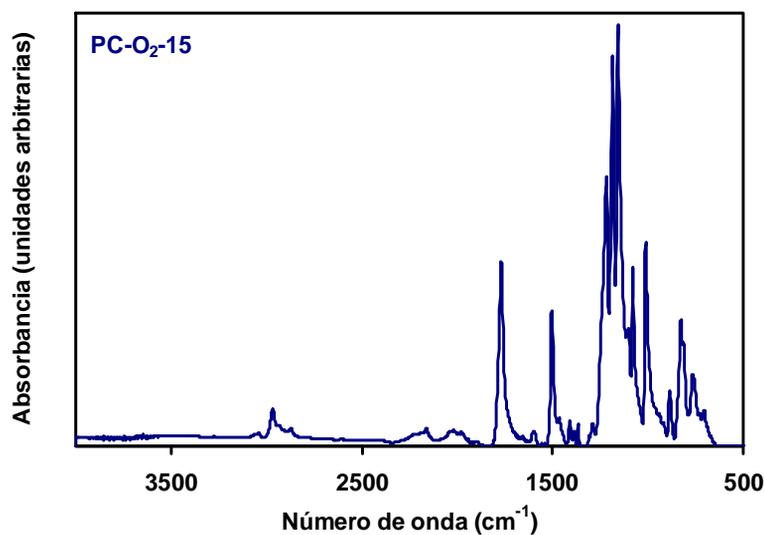


Figura 11.- Espectro de ATR-IR de la muestra PC-O₂-15.

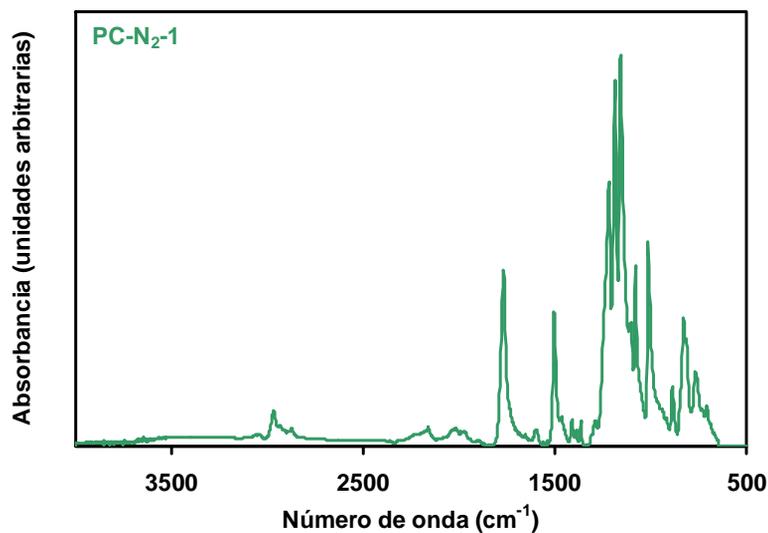


Figura 12.- Espectro de ATR-IR de la muestra PC-N₂-1.

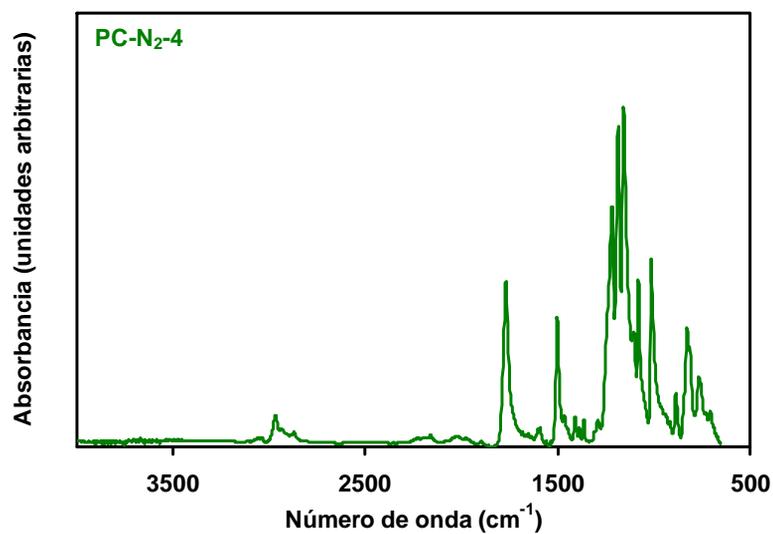


Figura 13.- Espectro de ATR-IR de la muestra PC-N₂-4.

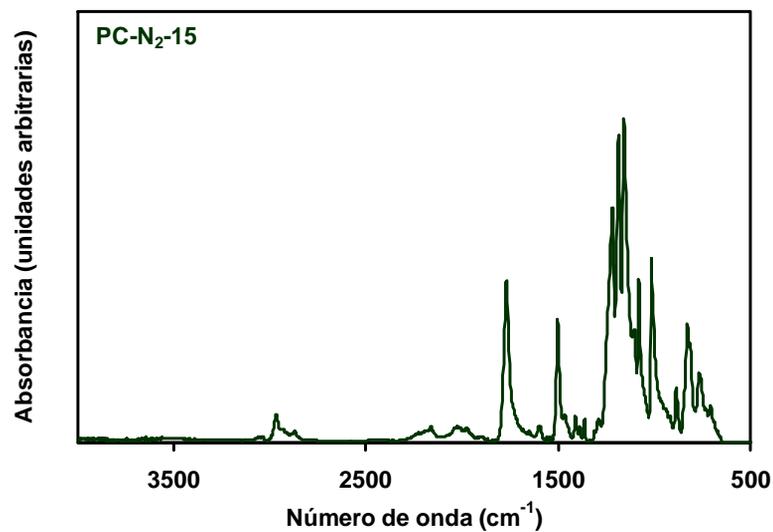


Figura 14.- Espectro de ATR-IR de la muestra PC-N₂-15.

CAPÍTULO IV

ACTIVACIÓN



DESARROLLO DE LA MICROPOROSIDAD

DESARROLLO DE LA MESO Y MACROPOROSIDAD

Una vez analizada la pirólisis del policarbonato de bisfenol A en el Capítulo anterior, así como los efectos que producen los distintos tratamientos en los carbonizados resultantes, en este Capítulo se aborda la obtención de materiales carbonosos con elevada capacidad de adsorción.

El primer Apartado, se dedica al estudio de la obtención y caracterización de carbones activados a partir del residuo resultante de la pirólisis convencional de PC, C950, mediante distintos procesos de activación.

El segundo Apartado consiste en el desarrollo de nuevas vías de obtención de carbones activados aunando los procesos de carbonización y activación en una única etapa. Esto se puede conseguir mediante el empleo de agentes químicos capaces de generar gases durante su descomposición térmica, de manera que, a la vez que se produce la pirólisis del polímero, el residuo generado es activado por la acción de dicho gas.

1. DESARROLLO DE LA MICROPOROSIDAD

1.1. Introducción

Como se ha comprobado en el Capítulo anterior, la muestra resultante de la pirólisis del PC a 950 °C, C950, posee cierto potencial como tamiz molecular debido a una porosidad y distribución de tamaños de poro estrechos. Sin embargo, su baja capacidad de adsorción resulta un gran inconveniente de cara a su potencial aplicabilidad como adsorbente.

Es conveniente, por tanto, aumentar la capacidad de adsorción del carbonizado intentando preservar su carácter de tamiz molecular. Para ello, la

muestra se ha sometido a distintos tratamientos de activación, física y química, empleando como agentes activantes dióxido de carbono e hidróxido potásico, respectivamente, y estudiando la influencia de las diferentes variables del proceso de activación en las características texturales y químico-superficiales de los carbones activados preparados. Los resultados obtenidos se presentan en este Capítulo de la Memoria.

1.2. Experimental

1.2.1. Preparación de las muestras

Activación física

La activación física se llevó a cabo empleando CO₂ como agente activante. Las variables objeto de estudio fueron la temperatura (800 y 950 °C) y el tiempo de activación (1, 4 y 8 horas) mientras que el resto de parámetros permanecieron constantes. El proceso de activación a partir del carbonizado C950 fue el siguiente:

- Calentamiento de la muestra a una velocidad de 5 °C·min⁻¹ con un flujo de N₂ de 100 cm³·min⁻¹ hasta la temperatura final de tratamiento (800 o 950 °C).
 - Una vez alcanzada dicha temperatura, se sustituye el flujo de N₂ por una corriente de CO₂ de 100 cm³·min⁻¹ y se mantiene la temperatura durante el tiempo de activación fijado para cada caso (1, 4 u 8 horas).
-

- Transcurrido el tiempo de activación, la corriente de gas se vuelve a cambiar a N_2 con un flujo de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ y se deja enfriar hasta temperatura ambiente.

Las muestras obtenidas se denominaron: **A800-4**, **A950-1**, **A950-4** y **A950-8**, donde la letra "A" denota que se trata de una muestra activada, la primera cifra numérica indica la temperatura de activación y la segunda el tiempo de activación. La activación se realizó en el mismo horno utilizado para la carbonización. Las condiciones de activación y el porcentaje de quemado de estas muestras están recogidos en la Tabla 1.

Activación química

La activación química se llevó a cabo usando KOH como agente activante. Se utilizó hidróxido potásico en polvo suministrado por FLUKA. Existen varios parámetros del proceso de activación química que tienen influencia en las características finales del material carbonoso como son el precursor, la relación agente activante/carbón, el método de mezcla del agente activante con el carbón, la temperatura y tiempo de pirólisis, el lavado y el secado. Entre todos estos parámetros, está descrito¹ que el que más afecta a la textura porosa final de los carbones activados es, sin duda, la relación KOH/carbón. Por ello, la variable objeto de estudio fue principalmente esta, junto con la temperatura de activación, manteniéndose fijos los restantes parámetros, que se fijaron de acuerdo a resultados de estudios anteriores.

La primera etapa para la preparación de estas muestras es la de mezclado del carbón con el agente activante. Existen principalmente dos

métodos de mezclado: mediante mezcla física (o directa) de ambos productos o por impregnación usando una disolución acuosa del agente activante en condiciones de tiempo, temperatura y atmósfera determinadas, y posterior evaporación del disolvente. En ensayos preliminares, se prepararon muestras mediante ambos métodos, obteniendo resultados más favorables, en lo que se refiere a adsorción y rendimiento, en el caso de mezcla física. Por ello se decidió elegir este método como el más apropiado para la obtención de los carbones activados químicamente.

Antes de introducir la mezcla en el reactor, se pesaron las cantidades de KOH y carbón correspondientes para obtener las diferentes relaciones KOH/C (1:1, 4:1 y 6:1, en peso) y se agitaron de manera que la mezcla quedara lo más homogénea posible. Esta operación se realizó de manera rápida y poniendo especial atención en evitar la carbonatación del KOH que pudiera disminuir su efectividad.

Tras la etapa de mezclado, las muestras se sometieron a un calentamiento a una velocidad de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta la temperatura final (600 u 800 $^{\circ}\text{C}$) en atmósfera inerte, proporcionada por un flujo de N_2 de 100 $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Las muestras permanecieron una hora a la temperatura final y posteriormente se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente manteniendo el flujo de nitrógeno.

La activación se realizó en un reactor de acero inoxidable, debido al ataque que sufren los hornos de cuarzo con el KOH. Por tanto, en este caso se empleó un horno tubular de 80 mm de diámetro interno, usando como soporte una navicilla asimismo de acero inoxidable de 18.5 cm de longitud y 4.5 cm de altura.

Las muestras se lavaron con agua destilada hasta obtener una conductividad similar a la del agua original. Posteriormente se secaron en estufa. Para comprobar la eficacia del lavado se determinó el contenido en cenizas, el cual no superó en ninguno de los casos el 1 % en peso.

Las muestras así obtenidas se denominaron: **AK600-1**, **AK600-4**, **AK600-6**, **AK800-1**, **AK800-4** y **AK800-6**, donde la letra "A" mantiene el significado anteriormente comentado (muestra activada), mientras que la siguiente hace referencia al agente activante empleado (KOH), con objeto de distinguirlas claramente de las muestras activadas con CO₂. La primera cifra numérica indica, como en el caso anterior, la temperatura de activación y la segunda, la proporción KOH/carbón, ya que en este caso el tiempo de activación siempre fue de una hora. Las condiciones de activación, el porcentaje de quemado y el contenido en cenizas de estas muestras están asimismo recogidos en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de activación, porcentaje de quemado y contenido en cenizas de los activados.

Muestra	Agente activante	Tª de activación (°C)	Tiempo de activación (h)	Relación KOH/C	BO (%)	Contenido en cenizas (%)
A800-4	CO ₂	800	4	-	8.7	-
A950-1	CO ₂	950	1	-	17.6	-
A950-4	CO ₂	950	4	-	56.2	-
A950-8	CO ₂	950	8	-	78.0	-
AK600-1	KOH	600	1	1	5.2	0.50
AK600-4	KOH	600	1	4	22.1	0.18
AK600-6	KOH	600	1	6	23.8	0.00
AK800-1	KOH	800	1	1	12.3	0.55
AK800-4	KOH	800	1	4	35.1	0.10
AK800-6	KOH	800	1	6	52.6	0.59

1.2.2. Métodos experimentales

Con objeto de caracterizar tanto física como químicamente las muestras obtenidas mediante activación con CO₂ y KOH, se han realizado los siguientes análisis, los cuales ya han sido todos descritos con detalle en el Capítulo II:

- Análisis elemental
- Microscopía electrónica de barrido
- Adsorción de N₂ (BET, DR, α_s y simulación molecular) y CO₂ (DR)
- Análisis termogravimétrico
- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
- Valoración de grupos químicos
- Desorción a temperatura programada

Tabla 2. Análisis realizados a los carbones activados con CO₂ y KOH.

Muestra	EAN	SEM	N ₂ , CO ₂	TGA	FTIR	Boehm	TPD
A800-4	■	-	■	■	■	■	■
A950-1	■	■	■	■	■	■	■
A950-4	■	-	■	■	■	■	■
A950-8	■	■	■	■	■	■	■
AK600-1	■	-	■	■	■	■	■
AK600-4	■	-	■	■	■	■	■
AK600-6	■	-	■	■	■	■	■
AK800-1	■	-	■	■	■	■	■
AK800-4	■	-	■	■	■	■	■
AK800-6	■	-	■	■	■	■	■

1.3. Resultados

Análisis Elemental

Los resultados obtenidos mediante análisis elemental se muestran en la Tabla 3. Al igual que en el carbonizado, no se detecta nitrógeno en ninguna de las muestras activadas. La cantidad de hidrógeno no sufre importantes variaciones y el único componente que varía notablemente es el contenido en carbono.

En los activados físicamente, el contenido en carbono desciende un 4% en la muestra tratada a 800 °C respecto al carbonizado y aumenta ligeramente en los activados a 950 °C con el tiempo de activación. En los activados químicamente, el contenido en carbono es inferior al del carbonizado prácticamente en todos los casos, presentando algunas de las muestras un descenso notable (11% en el caso de la muestra AK600-6).

Es de esperar que las muestras obtenidas mediante tratamiento con KOH presenten un mayor contenido en grupos químicos superficiales, lo cual se detallará más adelante, y, por tanto, vean reducido su contenido porcentual en carbono a expensas de un aumento en el contenido en oxígeno. No obstante, teniendo en cuenta que en este análisis elemental se calcula el contenido en oxígeno por diferencia, el grado de incertidumbre en el resultado es elevado, particularmente tratándose de porcentajes pequeños. Queda patente en todos los casos, sin embargo, el elevado contenido en carbono de todas las muestras, tal y como era de esperar.

Tabla 3. Contenido en N, C, H y O determinado mediante análisis elemental.

Muestra	Nitrógeno (%)	Carbono (%)	Hidrógeno (%)	Oxígeno* (%)
C950	0.00	94.04	0.40	5.56
A800-4	0.00	90.72	0.37	8.91
A950-1	0.00	95.18	0.07	4.75
A950-4	0.00	95.86	0.66	3.48
A950-8	0.00	97.26	0.24	2.50
AK600-1	0.00	92.00	0.26	7.74
AK600-4	0.00	89.19	0.38	10.43
AK600-6	0.00	83.86	0.75	15.39
AK800-1	0.00	91.91	0.30	7.79
AK800-4	0.00	95.90	0.00	4.10
AK800-6	0.00	91.87	0.06	8.07

*Valor estimado por diferencia con el 100%.

SEM

Con objeto de visualizar el efecto del proceso de activación sobre la superficie externa se analizaron mediante SEM los activados A950-1 y A950-8. Las micrografías obtenidas se comparan en la Figura 1 con las obtenidas del carbonizado C950, ya estudiadas en el Capítulo anterior.

En las tres fotografías de menor aumento (izquierda) no se aprecian diferencias en la superficie, pero en las de la derecha, realizadas con un mayor aumento, se observa claramente el resultado del ataque del agente activante. Así, se observa el desarrollo de cierta porosidad, que en este caso ha de estar relacionada con la formación de macroporos que dan acceso a la porosidad más interna y estrecha: meso y microporos.

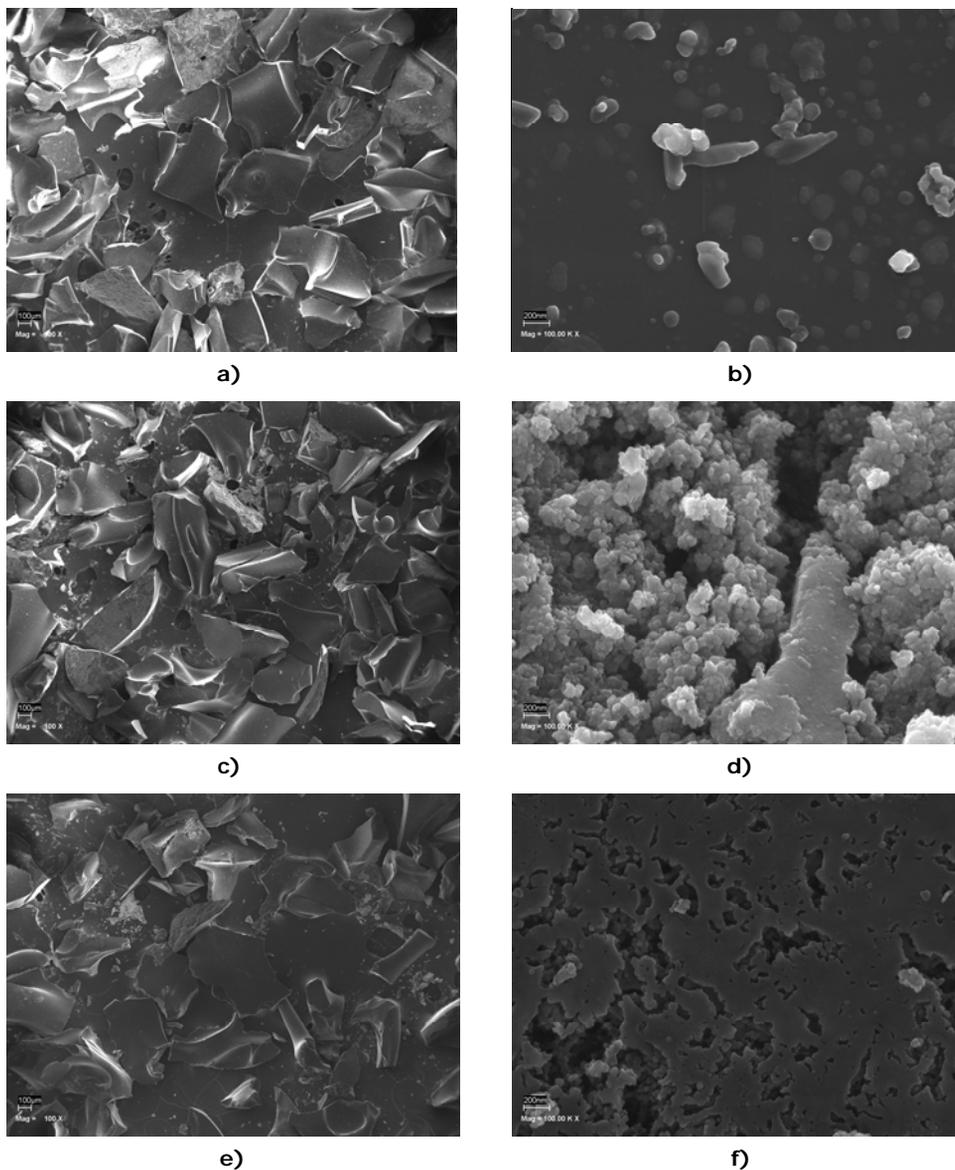


Figura 1.- Fotografías SEM de las muestras C950 (a y b), A950-1 (c y d) y A950-8 (e y f). Las figuras de la izquierda corresponden a una visión general de la superficie (mag = 100 X) y en las de la derecha se puede observar la superficie con mas detalle (mag = 100.000 X).

Adsorción de N_2 y CO_2

Los parámetros texturales de todas las muestras, obtenidas mediante adsorción de N_2 a 77 K y de CO_2 a 273 K, se encuentran recogidos en la Tabla 4. La superficie accesible al nitrógeno se ha determinado mediante la aplicación de la ecuación de BET a los datos de adsorción, lo cual ha permitido obtener el volumen de la monocapa y calcular dicho parámetro (S_{BET}). Por su parte, la ecuación de Dubinin-Radushkevich proporciona una serie de parámetros interesantes como el volumen de microporos (V_0), a partir del cual se puede calcular la superficie accesible (S_{DR}), y la energía característica de adsorción (E_0), la cual se puede relacionar con la anchura media de poro (L_0).

Tabla 4. Parámetros texturales obtenidos de la adsorción de N_2 y CO_2 .

Muestra	Adsorción de N_2					Adsorción de CO_2			
	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{DR} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_0 ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	E_0 ($kJ \cdot mol^{-1}$)	L_0 (nm)	S_{DR} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_0 ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	E_0 ($kJ \cdot mol^{-1}$)	L_0 (nm)
C950	1.7	-	-	-	-	638	0.23	28.9	0.62
A800-4	523	600	0.21	27.3	0.68	736	0.27	29.9	0.59
A950-1	656	753	0.27	26.3	0.73	859	0.31	28.7	0.62
A950-4	1301	1473	0.52	19.9	1.26	1044	0.38	26.0	0.74
A950-8	1927	2040	0.72	17.2	1.48	1166	0.42	24.4	0.83
AK600-1	594	677	0.24	25.9	0.75	713	0.26	29.9	0.58
AK600-4	1123	1307	0.46	20.5	1.19	916	0.33	28.3	0.64
AK600-6	1365	1551	0.55	19.0	1.33	945	0.34	27.3	0.68
AK800-1	320	379	0.13	19.4	1.29	732	0.27	28.9	0.62
AK800-4	1674	1998	0.71	19.0	1.32	1400	0.51	25.4	0.77
AK800-6	2096	2472	0.88	17.2	1.47	1355	0.49	24.5	0.82

En contraste con la muestra original, C950, todos los activados presentan adsorción de N_2 a 77 K. La Figura 2 recoge las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K de las muestras activadas físicamente junto con la del carbonizado original.

Los cuatro activados presentan isothermas tipo I (clasificación BDDT), características de sólidos fundamentalmente microporosos²⁻⁴, si bien los activados A950-4 y A950-8 presentan isothermas con ensanchamiento del codo y con un pronunciado ascenso de la curva de adsorción a presiones cercanas a la de saturación. Este incremento de la cantidad adsorbida cerca de $P/P_0=1$ sugiere condensación capilar del N_2 en la región correspondiente a los mesoporos, indicando la presencia de cierta mesoporosidad en estas muestras²⁻⁴.

Las muestras A800-4 y A950-1 presentan una isoterma de tipo Ia, con una rama lineal o "plateau" prácticamente paralela al eje de abscisas y con un codo muy estrecho. Esto indica que se trata de carbones exclusivamente microporosos, con una porosidad muy homogénea y de dimensiones muy estrechas⁵.

Sin embargo, las muestras A950-4 y A950-8 presentan isothermas de tipo Ib y Ic respectivamente, cuya rama lineal no es totalmente paralela al eje de abscisas, presentando además un codo muy redondeado, siendo esto más pronunciado en la muestra activada a 8 horas. Este hecho hace pensar que se trata de carbones con una microporosidad más ancha y heterogénea, y con cierto volumen de porosidad en tamaños ya correspondientes a mesoporos⁵, como se ha mencionado anteriormente. Por lo tanto, un alto grado de activación con CO_2 desarrolla nueva mesoporosidad que no estaba presente

en absoluto en el carbón original, ya que esto hubiera quedado claramente reflejado en su isoterma de adsorción de N_2 .

Como se ha mencionado, la Tabla 4 recoge los valores de los parámetros resultantes de la aplicación de las ecuaciones de BET y de DR a los datos de adsorción de N_2 a 77 K. Todas las muestras activadas, al contrario que el carbonizado C950, presentan una notable capacidad de adsorción para este gas. Las superficies de BET de los activados físicamente aumentan con el tiempo de activación, desde $656 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (A950-1) hasta $1927 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (A950-8) y con la temperatura de activación, desde $523 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (A800-4) hasta $1301 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (A950-4). Es importante destacar el alto valor de S_{BET} de la muestra A950-8 ($1927 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) comparado con su carbonizado de origen, C950 ($1.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Los valores de S_{BET} son ligeramente inferiores a los valores de superficie calculados mediante la aplicación de la ecuación de DR. En el caso de esta última ecuación, la superficie se calcula a partir del volumen de microporos, por lo que también éste aumenta con las condiciones de activación (mayor temperatura y tiempo). Los valores de E_0 disminuyen con el aumento de las variables de activación y, al ser inversamente proporcionales a estos, los valores de tamaño medio de poro, L_0 , aumentan. Hay que recordar que el valor del potencial de adsorción en los microporos se incrementa por la superposición de los potenciales correspondientes a las dos superficies del poro enfrentadas. Por tanto, un menor tamaño de poro implica una mayor superposición de dichos potenciales y un aumento de la energía de adsorción.

Estos datos permiten concluir, por tanto, que el tiempo y la temperatura de activación afectan a la microporosidad accesible al nitrógeno en el caso de las muestras activadas con CO_2 . Un aumento de estas variables ensancha dicha porosidad, permitiendo una mayor capacidad de adsorción e incrementando la anchura media de poro, obteniéndose así muestras con una porosidad más heterogénea.

Los activados con KOH también presentan isothermas de adsorción de N_2 a 77 K tipo I (Figura 3). Claramente, en las muestras activadas químicamente hay un aumento considerable de la capacidad de adsorción de N_2 en comparación con el carbonizado original, de forma análoga a lo que ocurría con el caso de las muestras activadas físicamente.

Las isothermas presentan codos muy estrechos y alcanzan el plateau, prácticamente paralelo al eje horizontal, a bajas presiones relativas (tipo Ia). Al contrario que en algunos activados con CO_2 , no se observa condensación capilar a altas presiones relativas en ninguna de las muestras, ni siquiera en la que presenta un mayor grado de activación en esta serie, AK800-6, a pesar de que esta muestra tiene un porcentaje de quemado muy similar al de la muestra A950-4, la cual sí presentaba claramente condensación en mesoporos. Los resultados sugieren, por tanto, que las muestras activadas químicamente presentan distribuciones de tamaño de microporos estrechas⁵, exceptuando la muestra AK800-6, cuya isoterma muestra un codo más ancho.

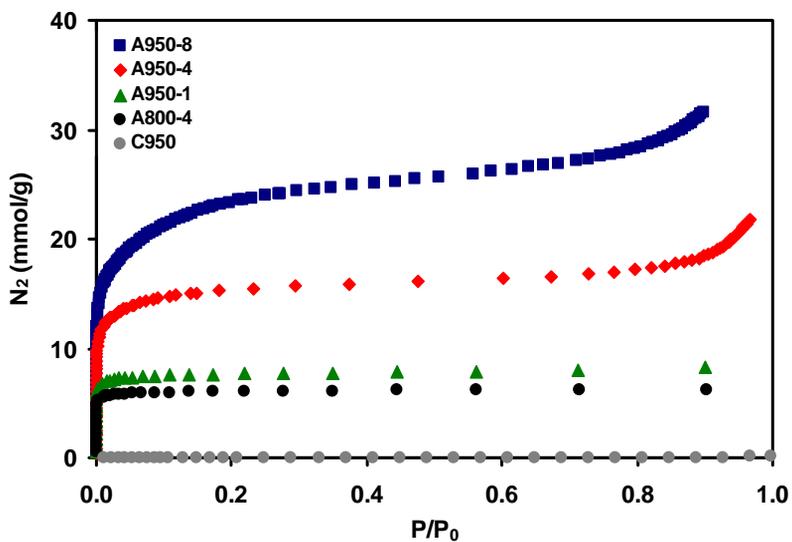


Figura 2.- Isothermas de adsorción de N_2 a 77 K de los activados físicamente.

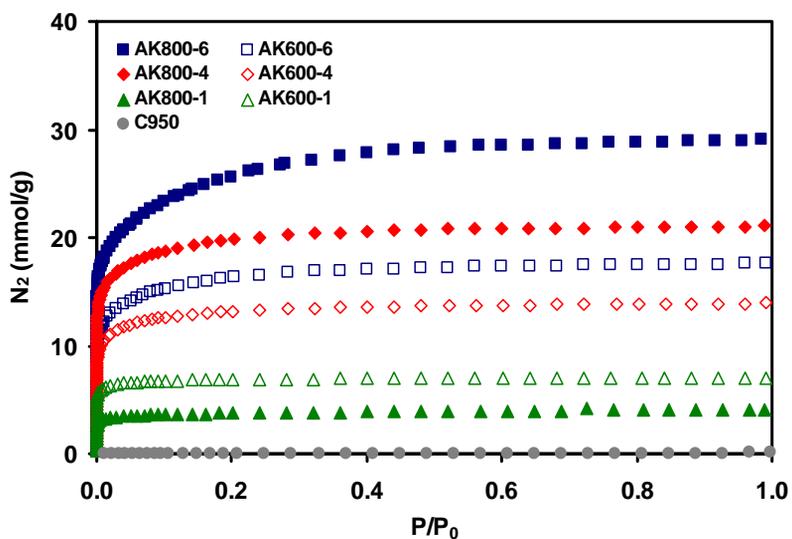


Figura 3.- Isothermas de adsorción de N_2 a 77 K de los activados químicamente.

Respecto a los parámetros texturales (Tabla 4), al igual que en la activación física, las superficies de BET de las muestras obtenidas mediante activación química aumentan con la temperatura y también, en este caso, con la proporción agente activante/carbón, alcanzando un valor de $2096 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para AK800-6, la muestra activada a mayor temperatura ($800 \text{ }^\circ\text{C}$) y con mayor proporción KOH/C (6:1). Respecto a los datos obtenidos a partir de la ecuación DR, los parámetros siguen las mismas tendencias que en los activados físicamente. Las superficies son algo mayores que las calculadas mediante BET. Al aumentar la temperatura y la relación KOH/C aumentan el volumen de microporos y la anchura media de estos y, como consecuencia, la energía de adsorción disminuye.

Al contrario de lo esperado, la muestra AK800-1 presenta una adsorción de nitrógeno menor que la muestra AK600-1 y sin embargo, la anchura media de poro es mayor. Esto indica que en la muestra activada a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ el nitrógeno no está accediendo a los microporos más estrechos. Esto podría ser debido a que estos microporos se han destruido durante el proceso de activación o a que no se hayan eliminado por completo las constricciones presentes en el carbonizado, permaneciendo en los microporos más estrechos. Esta última opción parece la más probable, tal y como se corroborará después en base a los datos de adsorción de CO_2 .

Dada la naturaleza microporosa de las muestras, la adsorción de CO_2 a 273 K ofrece una información más efectiva de la porosidad más estrecha ya que, a presiones relativas tan bajas y a la temperatura a la que se ha llevado a cabo la adsorción, el CO_2 sólo se adsorbe en los microporos de tamaño inferior a $1 \text{ nm}^{6,7}$. La Figura 4 muestra las isotermas de adsorción de CO_2 a 273 K de los carbones activados físicamente.

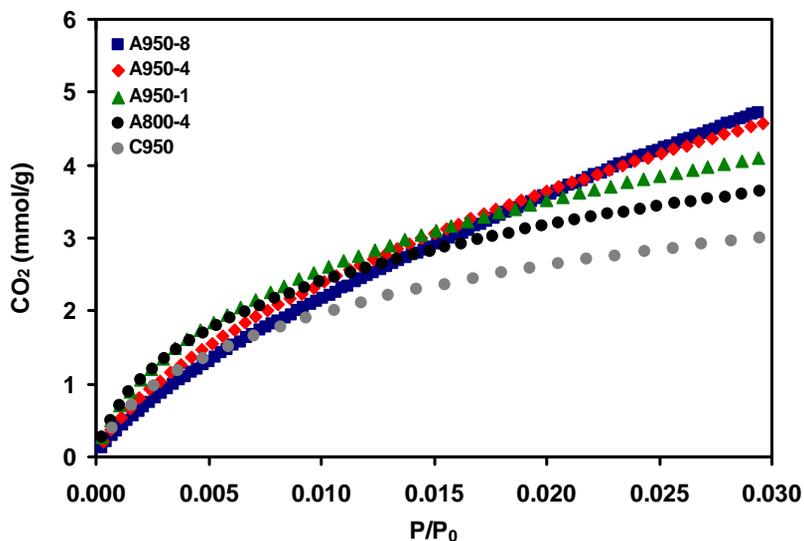


Figura 4.- Isothermas de adsorción de CO₂ a 273 K de los activados físicamente.

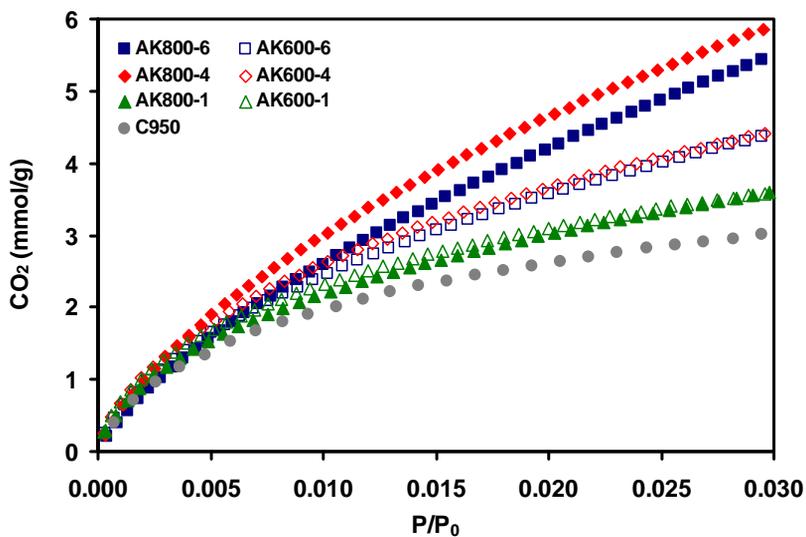


Figura 5.- Isothermas de adsorción de CO₂ a 273 K de los activados químicamente.

Las isotermas, o más exactamente, la parte de la isoterma que permite medir el sistema experimental, que se encuentra limitado por la presión atmosférica, lo cual sólo permite alcanzar presiones relativas cercanas a 0.03, son prácticamente coincidentes a muy bajas presiones relativas (entre 0 y 0.01). Para presiones relativas entre 0.01 y 0.03 la adsorción aumenta ligeramente con el grado de activación. No sigue esta tendencia la isoterma correspondiente al activado A950-8, la cual difiere en su forma del resto. A presiones relativas muy bajas (menores de 0.006), esta muestra presenta menor adsorción que el resto, incluido el carbonizado original, C950, lo que induce a pensar que los tratamientos de activación con CO₂ muy prolongados aumentan considerablemente la porosidad pero también pueden eliminar parte de los microporos más estrechos.

La Tabla 4 también ofrece los datos de adsorción de CO₂. El volumen de microporos y, en consecuencia, las superficie accesibles al CO₂ de las muestras activadas físicamente aumentan ligeramente con el grado de activación (tanto con la temperatura como con el tiempo de activación) respecto al carbonizado de partida. La energía característica disminuye de forma moderada dando lugar a mayores tamaños medios de poro. Sin embargo, hay que destacar que la activación física tiene un efecto mucho menos notable sobre la porosidad evaluada mediante adsorción de CO₂, en comparación con la medida con N₂. Así, por ejemplo, en la muestra A950-4 la adsorción de N₂ aumenta respecto al carbonizado desde un volumen prácticamente nulo hasta 0.52 cm³·g⁻¹, mientras que la adsorción de CO₂ aumenta de 0.23 a 0.38 cm³·g⁻¹.

La Figura 5 muestra las isotermas de adsorción de CO₂ a 273 K de las muestras activadas químicamente. Al contrario de lo que ocurría en el caso de

la activación física, las muestras activadas químicamente sí presentan diferencias importantes en la adsorción de CO_2 . La adsorción aumenta ahora de manera clara con la temperatura de activación y con la proporción KOH/C , indicando un incremento en el número de poros estrechos (ultramicroporos), donde ocurre la adsorción de CO_2 . Los datos obtenidos concuerdan con lo interpretado a partir de la representación de las isotermas. La superficie accesible al CO_2 y la anchura media de poro también aumentan con la temperatura y con la proporción $\text{KOH}/\text{carbón}$.

Como ya se ha indicado, la información obtenida mediante la adsorción de N_2 y CO_2 es complementaria y, como tal, debe ser analizada conjuntamente. Por ello, se han incluido todos los datos en la misma tabla (Tabla 4).

Analizando los parámetros de adsorción, los carbones con un bajo grado de activación, tanto física como química (A800-4, A950-1, AK600-1 y AK800-1), presentan volúmenes de microporos (V_0) medidos con N_2 menores que los obtenidos con CO_2 . Este hecho sugiere que persisten algunas de las constricciones presentes en el carbonizado original, que no han debido ser eliminadas por completo durante el proceso de activación, y que dan lugar a fenómenos de difusión restringida^{2,8,9}. Sin embargo, el resto de muestras presentan mayores valores de V_0 para N_2 que para CO_2 . Una mayor diferencia entre ambos volúmenes significa una mayor heterogeneidad en la porosidad, con poros de tamaños mayores en los que el N_2 puede incluso condensar pero en los que no se produce la adsorción de CO_2 .

Según esto, las seis muestras restantes (en las que los parámetros de adsorción de N_2 son superiores a los de CO_2) se pueden dividir en dos grupos

con diferencias claras en sus características texturales. El primero, formado por A950-4, AK600-4 y AK800-4, incluye muestras con un grado de activación y una heterogeneidad moderados, cuyos valores de $V_0(N_2)$ son del orden de un 40% superiores a los valores de $V_0(CO_2)$. El segundo lo constituyen muestras con un alto grado de activación (A950-8, AK600-6 y AK800-6) y distribuciones anchas de tamaño de microporos, desde ultramicroporos (de dimensiones moleculares) a supermicroporos (con tamaños en el límite de los mismos, 2 nm), y en las que $V_0(N_2)$ llega a ser un 80% superior a $V_0(CO_2)$.

La diferencia entre ambos parámetros, $V_0(N_2)$ y $V_0(CO_2)$, se debe a las distintas condiciones en las que se produce la adsorción de estos dos adsorbatos (temperatura y presión de saturación). En estas condiciones, el CO_2 se adsorbe⁶ en poros de anchura menor o igual a 1 nm mientras, que la adsorción de N_2 se extiende hasta los mesoporos más pequeños, en los que además se pueden producir fenómenos de condensación, como ya se ha mencionado. Según esto, el N_2 dará una medida total de microporos y el CO_2 sólo de los más estrechos o ultramicroporos. Hay que tener en cuenta que, en muestras con un considerable volumen de supermicroporos y mesoporos pequeños, estos fenómenos de condensación pueden hacer que se sobreestimen los valores de superficie específica accesible al N_2 , dando valores anormalmente altos.

Otra prueba clara de que la adsorción de ambos adsorbatos se está produciendo en rangos de microporosidad diferentes son los considerablemente mayores valores de L_0 (anchura media de poro) que se obtienen al aplicar la ecuación de DR a los datos de adsorción de N_2 , en comparación con los que se obtienen de los de CO_2 . Además de esto, hay que tener en cuenta que los activados A950-4 y A950-8 son los únicos que

presentan isothermas de adsorción de N_2 a 77 K con un incremento de la cantidad adsorbida a presiones relativas superiores a 0.8. Este aumento es indicativo de adsorción en multicapas, por lo que han de poseer poros más anchos que el resto de los activados.

Aplicación del método α_s

Las representaciones del método α_s , obtenidas a partir de las isothermas de adsorción de N_2 a 77K, se muestran en las Figuras 6 (activados con CO_2) y 7 (activados con KOH). La Tabla 5 incluye el volumen total de microporos ($V_{mic}(\alpha_s)$) y la superficie externa (S_{EXT}) obtenidas a partir de estas curvas, así como el área superficial de microporos (S_{SPE}) calculada mediante el método SPE¹⁰.

De acuerdo con ambas figuras, los activados son esencialmente microporosos. Solo las muestras A950-4 y A950-8 presentan un ensanchamiento en los poros, como se puede deducir de la aparición del fenómeno conocido como "cooperative swing" (desviación de la linealidad a valores de α_s superiores a 0.5) en la zona de $\alpha_s=0.5-1$. La zona lineal de la representación, a partir de valores de α_s cercanos a 1, tiene para ambas muestras una pendiente bastante pronunciada por lo que se pueden incluir¹¹ dentro del grupo α -1b. Las muestras pertenecientes a este grupo presentan, en sus isothermas de adsorción de N_2 a 77 K, una forma que indica el desarrollo de cierta mesoporosidad y, por tanto, las áreas externas obtenidas a partir de las curvas α_s son significativas. Las muestras A950-4 y A950-8, presentan valores de áreas externas de 47 y 235 $m^2 \cdot g^{-1}$ respectivamente, y una ligera diferencia entre los volúmenes de microporos obtenidos mediante los métodos α_s y DR (Tabla 5).

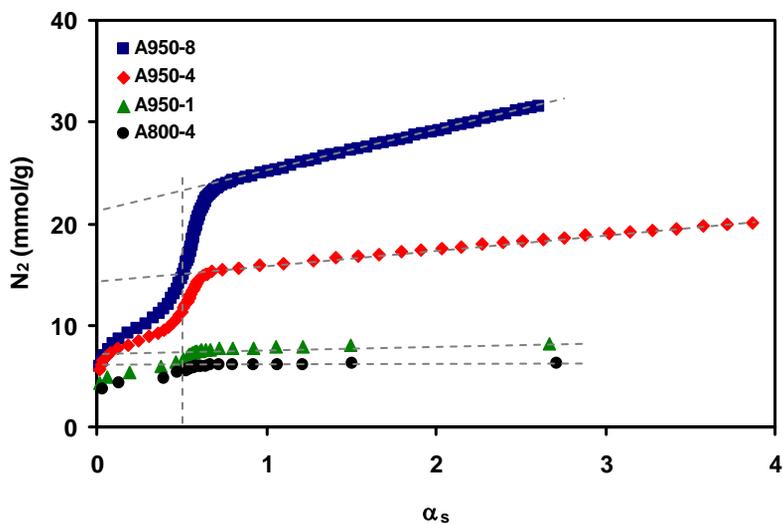


Figura 6.- Curvas α_s de los activados físicamente.

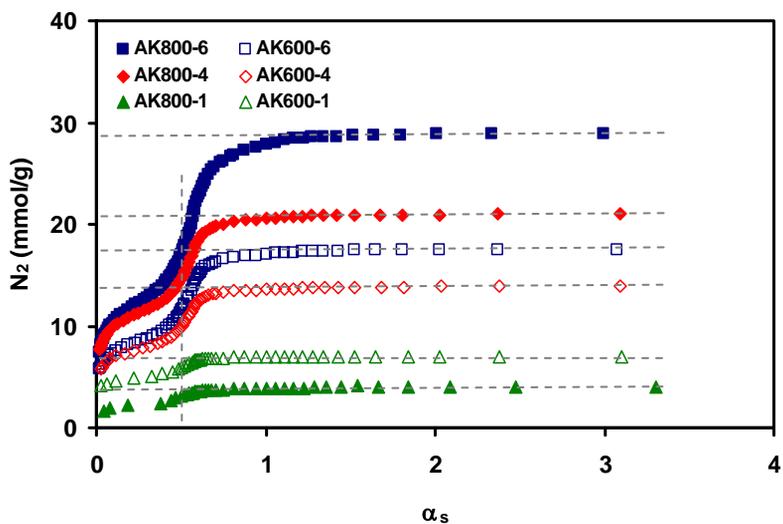


Figura 7.- Curvas α_s de los activados químicamente.

Tabla 5. Parámetros resultantes de la aplicación de los métodos BET, DR, α_s y simulación molecular a la adsorción de N_2 .

Muestra	BET	DR		α_s			Simulación
	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_0 (N_2)$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$S_{DR} (N_2)$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_{mic} (\alpha_s)$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	S_{EXT} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{SPE} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{PSD} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
C950	1.7	-	-	-	-	-	-
A800-4	523	0.21	600	0.21	1.9	-	0.20
A950-1	656	0.27	753	0.26	13.1	-	0.25
A950-4	1301	0.52	1473	0.58	47.1	1245	0.48
A950-8	1927	0.72	2040	0.71	235.1	1534	0.69
AK600-1	594	0.24	677	0.24	0.3	-	0.23
AK600-4	1123	0.46	1307	0.48	1.2	1065	0.42
AK600-6	1365	0.55	1551	0.60	2.1	1248	0.51
AK800-1	320	0.13	379	0.14	0.9	331	0.12
AK800-4	1674	0.71	1998	0.73	1.1	1569	0.63
AK800-6	2096	0.88	2472	1.00	1.4	1844	0.77

Por el contrario, en el resto de carbones activados la zona lineal de las representaciones α_s es prácticamente paralela al eje de abscisas por lo que se pueden considerar de tipo α -1a¹¹. La áreas externas resultantes son muy bajas debido a la ausencia de mesoporosidad y los volúmenes de microporos son coincidentes con los calculados mediante el método DR en casi todas las muestras desviándose ligeramente en las muestras más activadas (Tabla 5). Sin embargo, la muestra AK800-6 presenta diferencias significativas entre ambos volúmenes (0.88 y 1.00 $cm^3 \cdot g^{-1}$) lo que puede relacionarse con una distribución de microporos algo más ancha que la del resto de activados de este grupo. Probablemente sea más correcto incluir esta muestra dentro del grupo α -1c, de acuerdo con la forma de su curva α_s . En este grupo, la extrapolación al eje de ordenadas para obtener el valor de $V_{mic}(\alpha_s)$ solo puede

realizarse usando un pequeño rango de valores a altas presiones relativas por lo que el valor del parámetro obtenido resulta poco realista y siempre mayor que el obtenido mediante la aplicación de la ecuación DR a los datos de adsorción de N₂.

Simulación molecular del proceso de adsorción de nitrógeno

La simulación molecular y el método DFT pueden ser muy útiles en la caracterización de materiales porosos, particularmente en la obtención de distribuciones de tamaño de poro representativas de sus propiedades texturales¹²⁻¹⁴.

En este estudio, se ha aplicado el método de Monte Carlo para simular la adsorción de N₂ a 77 K en poros ideales tipo rendija de diferentes tamaños, con el fin de obtener una serie de isotermas teóricas. Combinando éstas con la isoterma experimental mediante la resolución numérica de la ecuación integral de adsorción, se han obtenido las distribuciones de tamaño de poro, aportando más detalles al análisis de la estructura porosa de los carbones activados con CO₂ y KOH (Figuras 8 y 9, respectivamente). Los detalles de este método se encuentran en el Apartado 1.7 del Capítulo II de esta Memoria. La distribución de tamaño de poro del carbonizado original no se ha representado debido a la prácticamente nula adsorción de N₂ a 77 K que presenta.

De la Figura 8 se puede deducir que la activación física genera cierta microporosidad estrecha (<1 nm) en los primeros estadios del tratamiento, aunque luego dicha porosidad se desarrolla solo ligeramente al aumentar el grado de activación. La muestra más activada, A950-8, presenta incluso un

volumen menor de microporos estrechos que la muestra A950-4 debido, probablemente, a la destrucción de dicha porosidad a grados de activación mayores. Sin embargo, estas muestras altamente activadas presentan un importante incremento en el volumen de microporos más anchos (supermicroporos), con tamaños comprendidos entre 1.1 y 2.0 nm, y también de mesoporos pequeños. Por consiguiente, del análisis de las PSDs se deduce que la activación física desarrolla microporos anchos en los tratamientos largos mientras que el volumen de microporos más estrechos no aumenta en la misma proporción, lo cual concuerda con los resultados comentados anteriormente respecto a los datos experimentales de adsorción.

En el caso de la activación química (Figura 9), a bajas proporciones KOH/C se produce un pequeño desarrollo de la porosidad en la muestra tratada a 800 °C. Sin embargo, la muestra tratada a 600 °C, AK600-1, presenta un marcado aumento en el volumen de microporos más estrechos (<0.8 nm), mientras que el volumen de microporos de mayor tamaño prácticamente no se desarrolla. Al incrementar la ratio hasta 4, se favorece la generación de los microporos estrechos, pero también comienzan a desarrollarse los de tamaño mayor, aunque el volumen de poros menores de 0.8 nm sigue siendo predominante. Este rango de microporosidad es importante ya que parece ser el adecuado para la adsorción de algunas moléculas pequeñas con aplicaciones energéticas, como hidrógeno o metano. Elevadas proporciones KOH/C son solo efectivas en el incremento de poros de tamaño mayor de 1 nm y en la generación de volumen reducido de mesoporosidad estrecha. Las muestras AK600-6 y AK600-4 tienen exactamente el mismo volumen de microporos estrechos y la muestra AK800-6 tiene incluso un volumen menor que la muestra AK800-4.

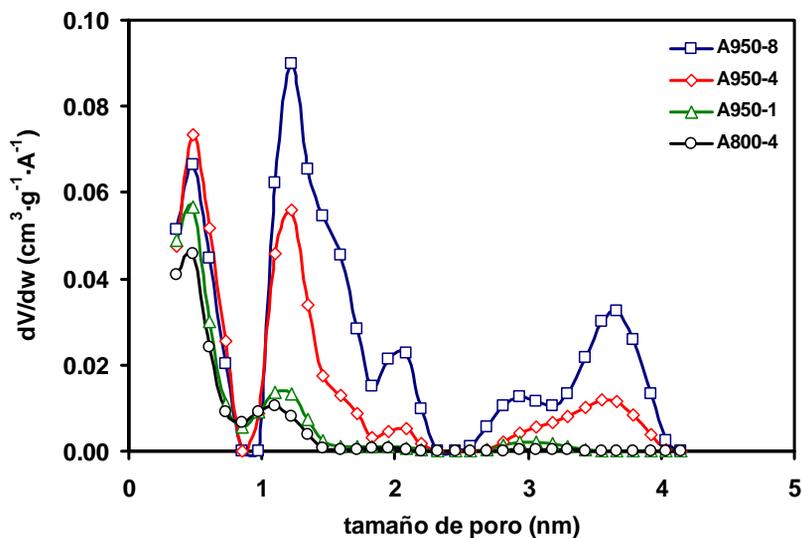


Figura 8.- Distribuciones de tamaño de poro de los carbones activados físicamente.

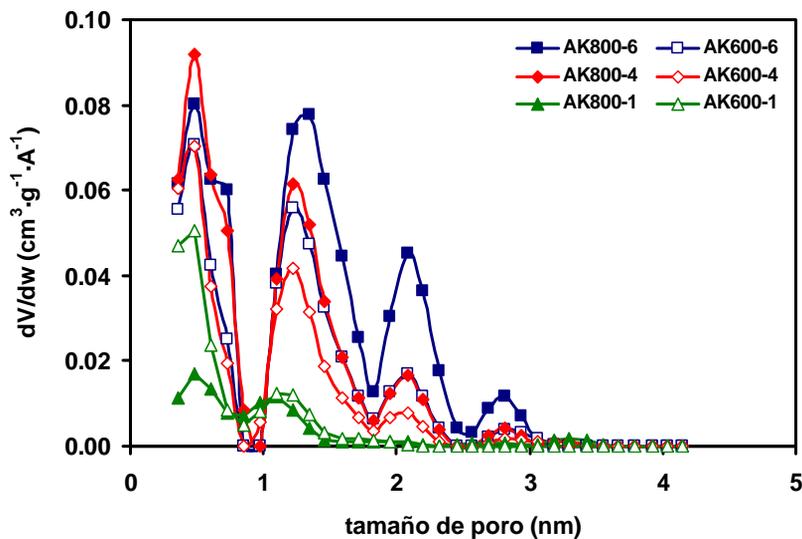


Figura 9.- Distribuciones de tamaño de poro de los carbones activados químicamente.

En conclusión, la activación química con KOH parece ser más efectiva que la activación física con CO₂ a la hora de generar microporos estrechos (<1 nm), lo cual puede ser interesante para adsorber pequeñas moléculas en aplicaciones de almacenamiento o separación de gases. La relación KOH/C 4:1 parece ser la mejor para este propósito. Conclusiones similares se han descrito en la bibliografía para otros materiales carbonosos¹. Por otro lado, mayores ratios KOH/C y la activación con CO₂ incrementan el volumen de poros de mayor tamaño, dando lugar a mayores capacidades de adsorción a expensas de una mayor heterogeneidad en la porosidad.

Cabe destacar que los volúmenes de microporos, V_{PSD} (Tabla 5), calculados a partir de las distribuciones de tamaño de poro son sistemáticamente menores a los obtenidos mediante la ecuación DR y el método α_s en las muestras con alto grado de activación, y muy similares en el resto de muestras.

Esta diferencia puede relacionarse con la presencia de supermicroporos (poros de tamaño en el límite entre la microporosidad y la mesoporosidad). Es muy probable que en los casos en los que exista un número considerable de poros en el límite entre micro y mesoporos, el volumen de microporos obtenido a partir de las representaciones de DR y α_s incluya poros más allá del límite de la microporosidad, mientras que la PSD permite considerar únicamente aquellos que tengan tamaños estrictamente por debajo de 2.0 nm.

Análisis termogravimétrico

Los diagramas de pérdida de peso de los análisis termogravimétricos de las muestras están representados en las Figuras 10 y 11. Asimismo, se incluye el del carbonizado original, C950, ya analizado anteriormente.

En las muestras activadas físicamente (Figura 10), es evidente que existe una gran similitud entre todas las curvas de pérdida de peso, si bien estos activados presentan porcentajes de pérdida de peso final ligeramente superiores al del carbonizado original.

En contraposición con lo que sucede con las muestras activadas con CO_2 , cuyas curvas son muy similares a la del carbonizado de partida, en las muestras activadas con KOH (Figura 11) se observan diferencias apreciables en el análisis termogravimétrico, incluso en las muestras con bajo grado de activación. Se observa un aumento significativo en la pérdida de peso, el cual resulta mayor en las muestras activadas a 600 °C con mayor relación KOH/carbón (AK600-4 y AK600-6).

Parece, por tanto, que las muestras activadas químicamente poseen un mayor contenido en grupos químicos superficiales, lo cual se traduce en mayores porcentajes de pérdida de peso. Este mayor número de grupos no significa necesariamente que exista una mayor concentración superficial de ellos y puede estar simplemente relacionado con el aumento de superficie específica en estas muestras, que además facilita la difusión de los gases generados durante la termogravimetría.

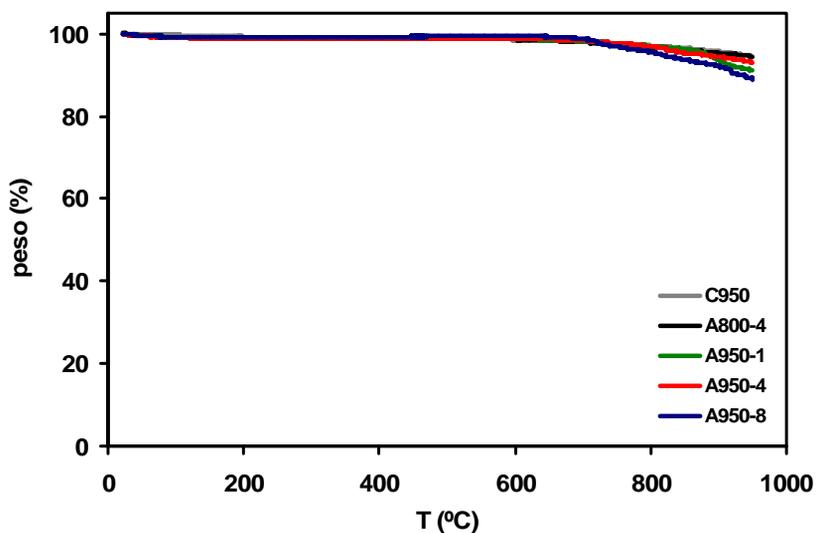


Figura 10.- Análisis termogravimétrico de los carbones activados físicamente.

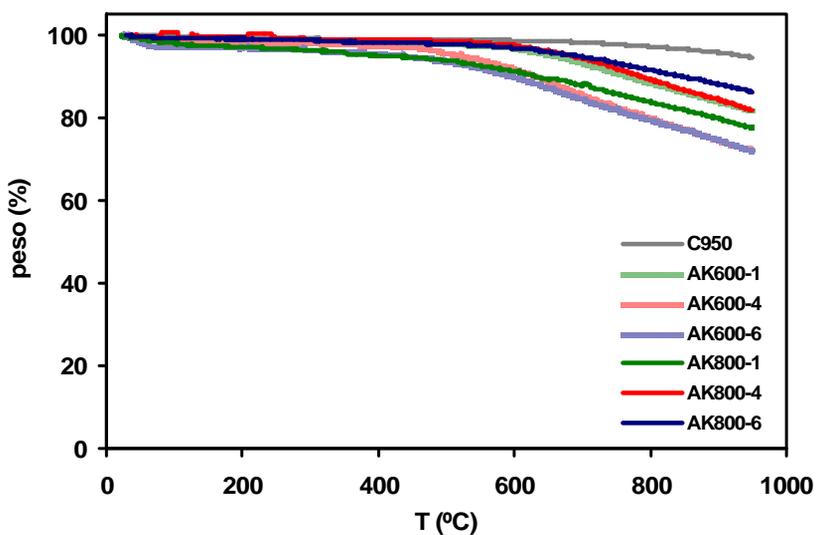


Figura 11.- Análisis termogravimétrico de los carbones activados químicamente.

FTIR

La Figura 12 muestra los espectros de FTIR del carbonizado junto con una de las muestras activadas con CO_2 y una de las muestras activadas con KOH , a modo de ejemplo, ya que los espectros de muestras de una misma serie son muy similares. No obstante, los espectros del resto de las muestras están recogidos en el Apéndice de este Capítulo (Figuras 1 y 2).

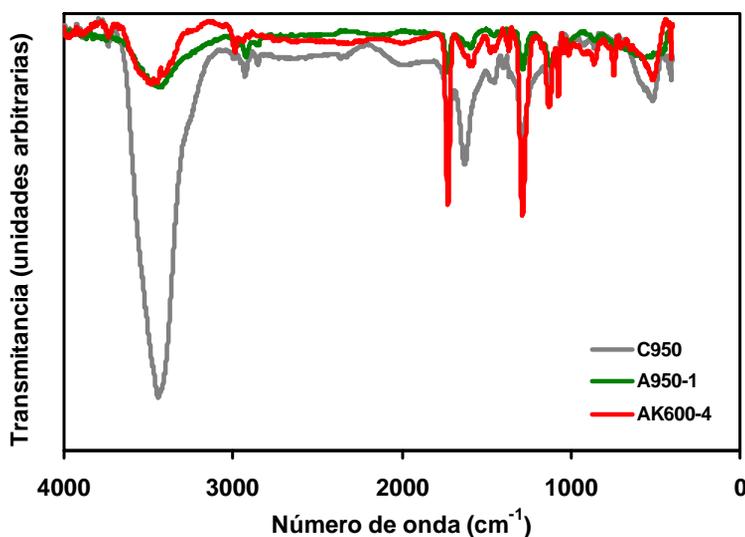


Figura 12.- Espectros de FTIR de las muestras C950, A950-1 y AK600-4.

En el caso de los activados físicamente, los espectros presentan las mismas bandas que el ya comentado carbonizado, si bien estas son de menor intensidad, especialmente la banda a 1600 cm^{-1} en las muestras más activadas, que indica la degradación de los esqueletos aromáticos al aumentar el grado de activación. Los activados químicamente experimentan un fenómeno similar: disminución de la intensidad de las bandas respecto al

carbonizado, en especial la banda correspondiente al esqueleto aromático. Sin embargo, algunas muestras activadas químicamente presentan, además, un incremento en la señal de las bandas correspondientes a las vibraciones de los enlaces C=O y C-O, indicando un aumento en el contenido en grupos oxigenados, lo que estaría en concordancia con el aumento de pérdida de peso ya comentado que presentan estas muestras en las curvas termogravimétricas.

Valoraciones químicas (método de Boehm)

La Tabla 6 recoge los resultados de las valoraciones de los grupos químicos siguiendo el método de Boehm¹⁵. En ella se incluyen, asimismo, los resultados del carbonizado C950, con fines comparativos.

Tabla 6. Grupos químicos superficiales.

Muestra	Grupos Carboxílicos (mmol·g⁻¹)	Grupos Lactónicos (mmol·g⁻¹)	Grupos Fenólicos (mmol·g⁻¹)	Grupos Ácidos (total) (mmol·g⁻¹)	Grupos Básicos (mmol·g⁻¹)
C950	0.000	0.000	0.321	0.321	0.230
A800-4	0.000	0.018	0.000	0.018	0.454
A950-1	0.009	0.000	0.021	0.030	0.427
A950-4	0.000	0.012	0.102	0.114	0.494
A950-8	0.000	0.000	0.073	0.073	0.531
AK600-1	0.037	0.277	0.237	0.552	0.360
AK600-4	0.250	0.671	0.591	1.513	0.390
AK600-6	0.350	0.690	0.598	1.638	0.422
AK800-1	0.048	0.362	0.069	0.479	0.337
AK800-4	0.000	0.283	0.527	0.810	0.571
AK800-6	0.042	0.170	0.807	1.019	0.660

El análisis de los carbones preparados mediante activación física revela un bajo contenido en grupos ácidos. Al igual que en el carbonizado, tampoco se detectan grupos carboxílicos ni lactónicos, mientras que los grupos fenólicos, que se encuentran en una cantidad importante en el carbonizado, no se detectan en el activado A800-4 y sí se encuentran, pero con mucha menor abundancia, en los activados A950-1, A950-4 y A950-8. Esta disminución en el contenido de grupos fenólicos ya se intuía en el análisis de los espectros de FTIR, ya que todas estas muestras presentan una disminución considerable de la banda correspondiente al enlace –OH con respecto a la del carbonizado original.

En cuanto al contenido en grupos básicos, estos aumentan considerablemente respecto al carbonizado de partida, siendo casi el doble incluso para la muestra menos activada. El grado de activación parece incrementar ligeramente el contenido en dichos grupos, llegando a observarse diferencias de $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ entre las muestras activadas a 1 y 8 horas. Sin embargo, parece que este aumento responde más bien al propio tratamiento de activación con CO_2 y no tanto a las condiciones en las que se ha realizado. Se puede concluir que la activación física con CO_2 aumenta en gran medida la presencia de grupos químicos básicos en el carbón, mientras disminuye el contenido de grupos ácidos, tal y como ya se ha comentado².

Los carbones activados químicamente muestran claras diferencias en lo que respecta al contenido en grupos químicos. Presentan elevadas cantidades de grupos ácidos, especialmente las muestras AK600-4 ($1.51 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) y AK600-6 ($1.64 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$). Aunque el número de grupos ácidos aumenta con la agresividad del tratamiento (mayores cantidades de KOH), la presencia de estos grupos es mayor en las muestras activadas a la temperatura más baja,

600 °C. El contenido en grupos fenólicos disminuye respecto al contenido que presenta el carbonizado en las muestras con menor grado de activación, AK600-1 y AK800-1, y aumenta en el resto de las muestras. Sin embargo, los grupos que aumentan de forma más considerable, ya que en el carbonizado no se detectaban, son los carboxílicos y lactónicos, tal y como queda también reflejado en los espectros de FTIR analizados anteriormente y en los resultados del análisis de TPD (cuyos resultados se analizarán a continuación).

En el caso de las muestras activadas físicamente ya se ha comentado que el contenido en grupos básicos aumenta con respecto al carbonizado de forma similar en todas las muestras. Sin embargo, en el caso de las muestras activadas con KOH, se observa que existe un aumento de dichos grupos básicos conforme aumenta la temperatura y la cantidad de agente activante empleada en la activación, alcanzando un valor de $0.66 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ en el activado AK800-6. La basicidad de todas las muestras debe atribuirse principalmente a la presencia de electrones π deslocalizados en los átomos de carbono de los planos basales, que actúan como centros básicos, de acuerdo a lo descrito en bibliografía^{16,17}.

Por tanto, el tratamiento de activación química con KOH no solo aumenta el contenido en grupos básicos, sino también produce un incremento del contenido global de grupos ácidos, al contrario de lo que ocurría con la activación física. Este aumento general en el contenido de grupos químicos se traduce en la elevada pérdida de peso final que experimentan estas muestras en el análisis TG en comparación con el carbonizado y los activados físicamente.

Desorción a Temperatura Programada (TPD)

Los datos correspondientes a las experiencias de desorción a temperatura programada, Tabla 7, muestran las cantidades desorbidas de H₂O, CO y CO₂, la pérdida de peso, y el contenido en oxígeno calculado a partir de los datos de desorción de CO y CO₂. Los perfiles de desorción de CO y CO₂ están recogidos en el Apéndice (Figuras 3-8).

Tabla 7. Cantidades desorbidas en las experiencias de TPD.

Muestra	Cantidades desorbidas (mmol·g ⁻¹)			Pérdida de peso (%)		Contenido en O (%)*
	H ₂ O	CO	CO ₂	TG	EM	
C950	0.108	0.159	0.354	2.70	2.20	1.39
A800-4	0.173	0.062	0.453	2.01	2.48	1.55
A950-1	0.171	0.063	0.444	2.13	2.43	1.52
A950-4	0.185	0.025	0.427	1.52	2.28	1.41
A950-8	0.169	0.125	0.356	2.09	2.22	1.34
AK600-1	0.435	0.725	0.557	5.19	5.26	2.94
AK600-4	0.481	2.140	0.744	10.13	10.13	5.80
AK600-6	0.518	2.443	0.718	10.68	10.93	6.21
AK800-1	0.491	0.288	1.086	5.75	6.47	3.94
AK800-4	0.335	0.503	0.535	4.27	4.37	2.52
AK800-6	0.366	0.621	0.521	4.53	4.69	2.66

* Calculado teniendo en cuenta el CO y el CO₂ desorbidos (Ecuación [19], Capítulo II).

En las muestras activadas físicamente, se observan diferencias notables en la cantidad desorbida de CO, relacionada con grupos oxigenados estables a alta temperatura (carbonilos y fenólicos)³. El carbonizado y el activado A950-8 desorben una mayor cantidad de CO que el resto de las muestras. Esta similitud entre el carbonizado y la muestra más activada también es visible en el resto de los datos, siendo prácticamente iguales los

datos de cantidad desorbida de CO₂ (0.354 y 0.356 mmol/g) y el contenido en oxígeno (1.39 y 1.34 %). Por otro lado, las muestras menos activadas, A800-4 y A950-1, presentan datos muy similares y, aunque la cantidad de CO desorbido es menos de la mitad de las anteriores, la cantidad de CO₂ desorbido y el contenido en oxígeno son ligeramente superiores. La desorción de CO₂ se relaciona normalmente con grupos oxigenados sólo estables a temperaturas moderadas (carboxilos y lactonas)³. Por último, los resultados de la muestra A950-4 son intermedios salvo en el caso del CO desorbido, donde la cantidad es muy inferior a todos.

Respecto a las muestras activadas químicamente, todos los resultados anteriores indicaban que el tratamiento con KOH aumenta el contenido en grupos químicos, y, como era de esperar, los análisis de TPD también conducen a la misma conclusión, ya que estas muestras presentan mayores cantidades desorbidas de CO y CO₂ y registran mayores pérdidas de peso. Las muestras que presentaban un mayor contenido en grupos ácidos (calculados mediante valoraciones siguiendo el método de Boehm), AK600-4 y AK600-6, desorben grandes cantidades de CO y CO₂ (más de 2.8 mmol·g⁻¹) y muestran un elevado contenido en oxígeno (5.8 y 6.2% respectivamente).

2. DESARROLLO DE LA MESO Y MACROPOROSIDAD

2.1. Introducción

Los resultados anteriores revelan que la pirólisis y posterior activación del PC con agentes tales como CO₂ y KOH dan lugar a carbones activados con un carácter fundamentalmente microporoso, que presentan bajos volúmenes de mesoporos. Sin embargo, para muchas aplicaciones, es necesario que los adsorbentes carbonosos contengan un mayor rango de anchuras de poro¹⁸⁻²⁶.

Por tanto, en este Apartado, a diferencia de los anteriores, donde se primaba el mantener distribuciones de poros estrechas aumentando la capacidad de adsorción, se pretende estudiar tratamientos que produzcan carbones activados con distribuciones anchas de microporos y con una cantidad considerable de mesoporos. Esta heterogeneidad en la porosidad puede hacer a los carbones activados más versátiles en ciertas aplicaciones.

Para este propósito ya se han empleado anteriormente agentes activantes como, por ejemplo, aire o vapor de agua². El procedimiento es similar al de la activación con CO₂: una carbonización seguida de una posterior activación. También se han obtenido materiales mesoporosos mediante tratamientos más complejos, como pirólisis junto con agentes químicos y/o catalizadores^{21,27-29}, adición de complejos de tierras raras²⁰, así como el uso de plantillas ("templates")^{24,25,30}. Esta técnica de moldeo consiste en el empleo de materiales con estructura mesoporosa conocida (por ejemplo los silicatos SBA-15 y MCM-48) que son impregnados con un precursor carbonoso de modo que, tras la carbonización, se eliminan dejando huecos y canales que constituyen la estructura porosa del material generado.

Sin embargo, en este Apartado se estudia un tratamiento novedoso consistente en la carbonización y activación en una sola etapa, mediante la mezcla de PC con un agente químico precursor de CO₂. Teóricamente, al aumentar la temperatura, ambos productos se van a degradar conjuntamente: el PC transformándose en carbón y el compuesto químico generando CO₂, que actuará como agente activante.

2.2. Experimental

2.2.1. Elección de los agentes activantes

Debido a la conveniencia de emplear para la obtención de estas muestras las mismas condiciones de tratamiento que en la pirólisis convencional del PC, para así poder comparar los efectos del tratamiento, se realizaron una serie de estudios para la elección del agente químico adecuado para esas condiciones.

La principal característica que debía tener el compuesto era que descompusiera generando CO₂ a temperaturas por encima de la temperatura a la que comienza a carbonizar el PC (en torno a 400 °C) y por debajo de la temperatura final de tratamiento (950 °C). Una característica deseable que debía poseer el agente, y el producto sólido de su descomposición térmica, era una adecuada solubilidad en agua, ya que es conveniente poder lavar el carbón resultante para eliminar cualquier impureza.

Se eligieron dos compuestos fácilmente accesibles y manejables: los carbonatos de calcio (CaCO₃) y de magnesio (4MgCO₃·Mg(OH)₂·xH₂O)²⁹. Se realizaron análisis termogravimétricos para observar su descomposición en el

rango de temperaturas del tratamiento (Figura 13). Los compuestos fueron sometidos a un calentamiento gradual de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en un flujo de nitrógeno, hasta alcanzar una temperatura final de $950\text{ }^{\circ}\text{C}$.

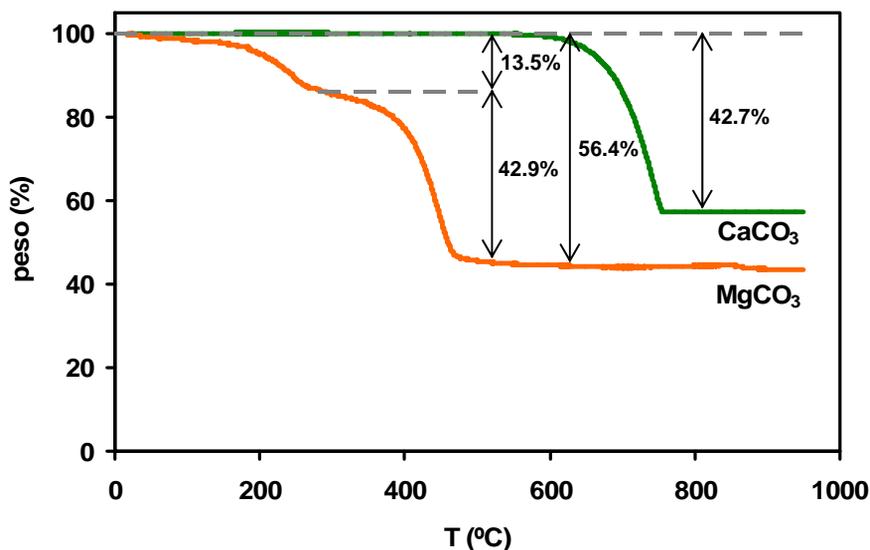
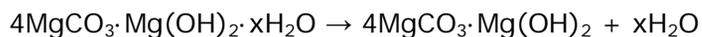


Figura 13.- Análisis termogravimétrico de los carbonatos de calcio y de magnesio.

En el caso del carbonato de magnesio, la descomposición térmica discurre en tres etapas²⁹, si bien la primera y la segunda se solapan, tal y como puede observarse en el diagrama de termogravimetría de la Figura 13. Las reacciones correspondientes a estos procesos son:



La primera etapa consiste en la pérdida de las moléculas de agua. En la siguiente etapa, el hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) se descompone dando lugar a una molécula de óxido de magnesio (MgO) y una de agua por cada molécula de hidróxido. Por último, el carbonato de magnesio se descompone generando CO_2 , y quedando como residuo óxido de magnesio. Esta última etapa comienza a una temperatura ($280\text{ }^\circ\text{C}$) inferior a la temperatura de carbonización del PC ($400\text{ }^\circ\text{C}$) por lo que parte del CO_2 generado no activará el carbón, ya que a esas temperatura aún no se ha producido la carbonización (Apartado 1, Capítulo III). Por este motivo, el carbonato de magnesio no se consideró un agente activante adecuado para este proceso y se descartó.

La descomposición térmica del carbonato de calcio ocurre en una sola etapa y a una temperatura muy superior a $400\text{ }^\circ\text{C}$ (entre 600 y $750\text{ }^\circ\text{C}$), según la reacción:



Por ello, de acuerdo a los estudios de la pirólisis del PC ya comentados en el Capítulo III, a esas temperaturas el carbonizado ya se ha formado y todo el CO_2 generado va a actuar como agente activante. Además, la solubilidad en agua del óxido de calcio va a permitir su posterior eliminación en la etapa de lavado del carbón de una manera fácil y efectiva. Todo esto lleva a pensar que el carbonato de calcio puede ser un agente adecuado para este tipo de tratamiento.

Como posible alternativa al CaCO_3 en procesos de carbonización/activación en una sola etapa manteniendo las premisas ya citadas, se pensó que un oxalato podría incluso mejorar los resultados de un carbonato. Esta hipótesis está basada en el hecho de que durante su

descomposición térmica genera, además de CO_2 , monóxido de carbono que podría también reaccionar con el material carbonoso. Se realizó un análisis TG del oxalato cálcico ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Figura 14, para ver si efectivamente podía tratarse de un compuesto útil para un proceso de este tipo. Las reacciones de descomposición térmica del oxalato de calcio correspondientes a su termograma (Figura 14) son las siguientes:

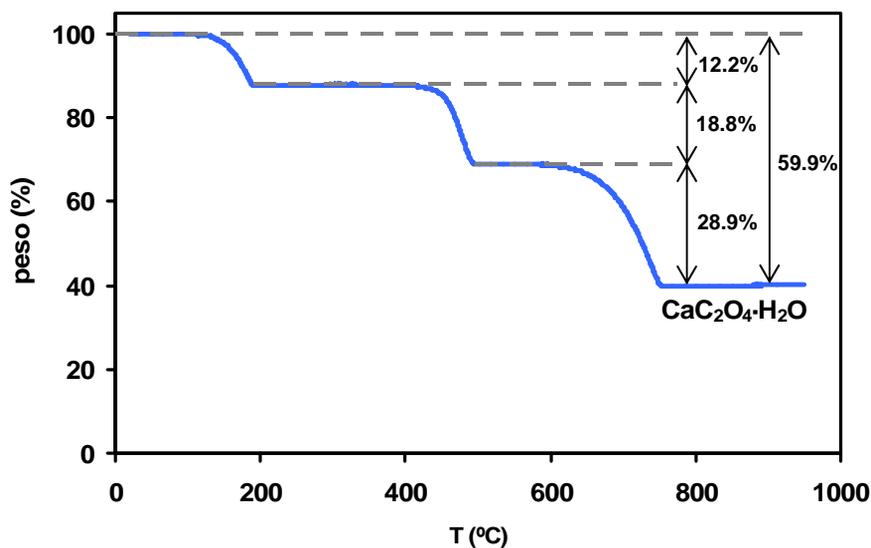
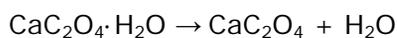


Figura 14.- Análisis termogravimétrico del oxalato de calcio.

La deshidratación ocurre entre 100 y 200 °C y conlleva una pérdida experimental de peso del 12.2%. La siguiente reacción sucede a partir de los

410 °C y consiste en la descomposición del oxalato en carbonato y CO. La pérdida de peso experimental de esta etapa es del 18.8%, siendo 19.2 el porcentaje teórico. Finalmente, la descomposición del carbonato en óxido de calcio y CO₂ comienza a 600 °C y lleva asociada una pérdida de peso del 28.9 %. La pérdida de peso total en el oxalato (H₂O + CO + CO₂) es del 59.9%, mientras que la del carbonato de calcio (CO₂) era del 42,7%. Por tanto, el oxalato de calcio puede también ser considerado como un potencial agente activante "in situ" del policarbonato durante su carbonización.

Teniendo en cuenta las pérdidas de peso totales, teóricamente, cada gramo de carbonato genera 0.44 g de CO₂ y 0.56 g de CaO y cada gramo de oxalato genera 0.19 g de CO, 0.30 g de CO₂ y 0.38 g de CaO.

2.2.2. Preparación de las muestras

Activación con carbonato cálcico

Se utilizó carbonato cálcico precipitado, polvo, purísimo, suministrado por PANREAC. El PC se mezcló con la cantidad correspondiente de carbonato cálcico para obtener dos proporciones en peso de la relación agente/PC (1:1 y 2:1). Pese a estar programado, no fue posible obtener una muestra con proporción 4:1 ya que la enorme cantidad de CO₂ generada consumía prácticamente todo el policarbonato durante el proceso, alcanzando porcentajes de quemado cercanos al 100%. La mezcla fue sometida al mismo tratamiento que la pirólisis convencional de PC: calentamiento a una velocidad de 5 °C·min⁻¹ hasta una temperatura final de 950 °C y en atmósfera inerte, proporcionada por un flujo de N₂ de 100 cm³·min⁻¹. Las muestras permanecieron una hora a la temperatura final y se dejaron enfriar hasta

temperatura ambiente manteniendo el flujo de nitrógeno. El tratamiento se realizó en el mismo equipo utilizado para la pirólisis convencional.

Para eliminar el residuo de CaO, las muestras se lavaron con agua destilada hasta obtener una conductividad del agua de lavado similar a la del agua original. Posteriormente se secaron en estufa. Para comprobar la eficacia del lavado se hizo la determinación del contenido en cenizas. Dado que el lavado no fue totalmente efectivo y que dicho contenido se consideró elevado en algunas muestras, se procedió al tratamiento de estas con 100 ml de disolución de ácido clorhídrico 1M. Posteriormente, las muestras se lavaron de nuevo con agua destilada para eliminar los cloruros.

Las muestras obtenidas se denominaron **AC950-1** y **AC950-2**, donde la letra "A" denota que se trata de una muestra activada, mientras que la siguiente hace referencia al agente activante empleado (carbonato), la primera cifra numérica indica la temperatura de tratamiento y la segunda la proporción agente/PC. Las condiciones del tratamiento, el porcentaje de quemado y el contenido en cenizas de estas muestras están recogidos en la Tabla 8.

Activación con oxalato cálcico

Se empleó oxalato cálcico monohidratado suministrado por FLUKA y se mezclaron las cantidades correspondientes de éste y PC para obtener tres relaciones agente/PC (1:1, 2:1 y 4:1). En este caso, el tratamiento al que fueron sometidas varía ligeramente respecto al anterior debido a que, tras analizar los resultados del TGA, se creyó conveniente realizar una parada intermedia a 450 °C, manteniendo la muestra durante una hora a dicha

temperatura. A esta temperatura se ha desprendido todo el CO y aún no ha comenzado a formarse CO₂, por lo que con esta pausa de una hora se pretende dar tiempo para que todo el CO reaccione. En resumen, el tratamiento realizado fue el siguiente:

- Calentamiento de la mezcla a 5 °C·min⁻¹ con un flujo de N₂ de 100 cm³·min⁻¹ hasta 450 °C y mantenimiento de dicha temperatura durante una hora.
- Continuación del calentamiento a igual velocidad y flujo hasta 950 °C., mantenimiento durante una hora y posterior enfriamiento.
- Lavado con HCl y agua destilada para eliminar el CaO.

La nomenclatura de las muestras obtenidas, **AO950-1**, **AO950-2** y **AO950-4**, sigue la misma sistemática empleada en el caso de las muestras tratadas con carbonato. Únicamente cambia la segunda letra, que hace referencia al agente empleado, siendo en este caso O (de oxalato) en lugar de C. Las condiciones del tratamiento, el porcentaje de quemado y el contenido en cenizas de estas muestras están recogidos en la Tabla 8.

Tabla 8. Condiciones de activación, porcentaje de quemado y contenido en cenizas de las muestras.

Muestra	Temperatura (°C)	Agente activante	Relación agente/PC	BO (%)*	Contenido en cenizas (%)
AC950-1	950	CaCO ₃	1	85.1	0.83
AC950-2	950	CaCO ₃	2	91.5	3.50
AO950-1	450 - 950	CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O	1	83.0	0.80
AO950-2	450 - 950	CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O	2	87.1	2.57
AO950-4	450 - 950	CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O	4	99.0	-

* Porcentaje de quemado referido al PC (en los activados del Apartado anterior se refiere al C950).

2.2.3. Métodos experimentales

Para la caracterización de las muestras obtenidas mediante el tratamiento del PC con carbonato y oxalato cálcicos, se han empleado las siguientes técnicas (descritas en el Capítulo II):

- Análisis elemental
- Porosimetría de mercurio
- Adsorción de N₂ (BET y DR) y CO₂ (DR)
- Análisis termogravimétrico
- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Tabla 9. Experimental realizado a las muestras.

Muestra	EAN	Porosimetría Hg	N ₂ , CO ₂	TGA	FTIR
AC950-1	■	■	■	■	■
AC950-2	■	■	■	■	■
AO950-1	■	■	■	■	■
AO950-2	■	■	■	■	■
AO950-4	■	■	■	■	■

2.3. Resultados

Dado que en la obtención de esta serie de muestras se ha seguido exactamente el mismo tratamiento que en la obtención del pirolizado C950, y que la única variación respecto a este es la adición, según cada caso, de carbonato u oxalato cálcico, en el tratamiento de los resultados se ha decidido incluir también los datos correspondientes a la muestra C950. Cualquier variación de los datos respecto a los del carbonizado debe de ser consecuencia del efecto producido por los agentes activantes.

Análisis Elemental

La Tabla 10 contiene los porcentajes de nitrógeno, carbono, hidrógeno y oxígeno de las muestras, obtenidos mediante análisis elemental. Como ya se ha comentado anteriormente, el porcentaje en oxígeno se obtiene mediante diferencia con el 100%. Todas las nuevas muestras poseen un alto contenido en carbono, si bien resulta algo inferior al del carbonizado. Como consecuencia, el contenido en oxígeno de los activados es superior debido, probablemente, a la formación de grupos químicos oxigenados en su superficie por la acción de los agentes activantes. Respecto al hidrógeno, que se encontraba en la muestra C950 en una proporción muy baja (0.4%), no se detecta su presencia en los activados salvo en la muestra AO950-4. Cabe mencionar la presencia en los activados de cierta cantidad de nitrógeno, aunque en ninguno de los casos supera el 1%.

Tabla 10. Contenido en N, C, H y O determinado mediante análisis elemental.

Muestra	Nitrógeno (%)	Carbono (%)	Hidrógeno (%)	Oxígeno* (%)
C950	0.00	94.04	0.40	5.56
AC950-1	0.63	90.21	0.00	9.16
AC950-2	0.38	75.16	0.00	24.46
AO950-1	0.55	85.80	0.00	13.65
AO950-2	0.50	78.54	0.00	20.96
AO950-4	0.76	75.06	0.64	23.54

*Valor estimado por diferencia con el 100%.

Porosimetría de mercurio

Tras haber obtenido en el Apartado anterior de este Capítulo materiales fundamentalmente microporosos mediante la pirólisis del PC y su

posterior activación con CO_2 o KOH , el objetivo principal de este Apartado, como ya se ha indicado, es la obtención de adsorbentes con porosidad distinta a la de los anteriores, compuesta básicamente por poros de mayor tamaño (mesoporos y macroporos). Existen diversas técnicas para determinar la cantidad de poros de tamaños por encima del rango de los microporos, muchas de ellas basadas en métodos que utilizan datos de adsorción como, por ejemplo, el modelo BJH³¹. Otros métodos, en cambio, recurren a técnicas intrusivas (intrusión de ciertos fluidos en la textura porosa mediante presión). De entre este tipo de técnicas, destaca la porosimetría de mercurio, donde se relaciona la cantidad de mercurio introducida en la textura porosa del material en estudio con la presión ejercida. La ecuación de Washburn permite relacionar de manera sencilla dicha presión con un tamaño de poro y con el volumen introducido, con lo que se puede derivar una función de distribución de tamaño de poro (Apartado 1.5, Capítulo II). Esto, a nivel práctico, se consigue introduciendo la muestra del material en cuestión en una celda con mercurio, que posteriormente se somete a presión de modo que la disminución de volumen se corresponde con el mercurio que invade los poros. El límite técnico de este tipo de sistemas, en cuanto a la presión que pueden llegar a ejercer, permite analizar las distribuciones de tamaño de poros hasta valores cercanos a los 4 nm en el mejor de los casos, muy cerca del límite inferior de los mesoporos.

Las distribuciones de tamaño de poro resultantes (Figura 15) indican, a simple vista, que las muestras contienen una cantidad considerable de meso y macroporos, fundamentalmente de estos últimos. La Tabla 11 incluye los volúmenes correspondientes a cada muestra. Según la clasificación de la IUPAC, se considera mesoporo todo aquel con tamaño comprendido entre 2 y

50 nm y macroporo si su anchura es mayor de 50 nm. El tamaño mínimo de poro medido por el equipo en estas experiencias es en todos los casos superior a 7 nm, por lo que los valores que se han obtenido no incluyen datos de mesoporos con tamaños comprendidos entre 2 y 7 nm.

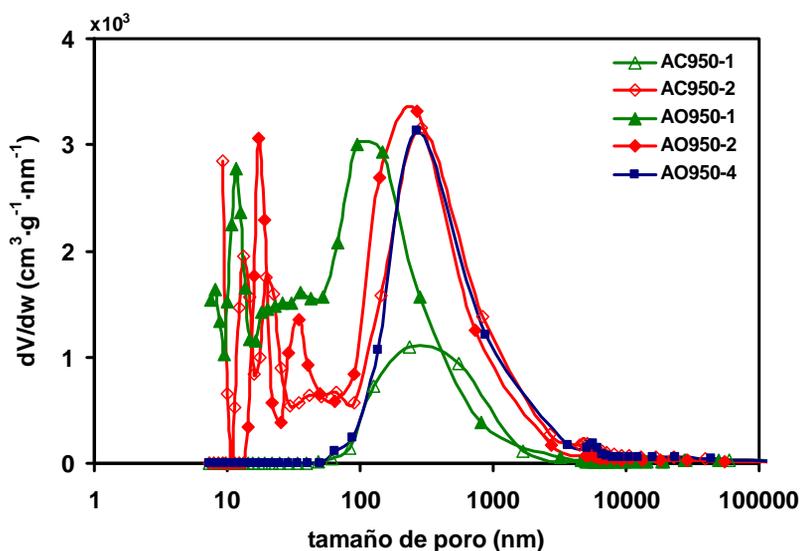


Figura 15.- Distribuciones de tamaño de poro de los carbones activados obtenidas mediante porosimetría de mercurio.

Tabla 11. Volúmenes de mesoporos y macroporos obtenidos.

Muestra	$V_{\text{mesoporos}}$ (tamaño < 50 nm) ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{macroporos}}$ (tamaño > 50 nm) ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
AC950-1	0.000	3.763
AC950-2	0.046	6.989
AO950-1	0.065	3.610
AO950-2	0.039	5.654
AO950-4	0.000	6.832

Mientras que las muestras AC950-1 y AO950-4 no contienen mesoporos (Figura 15 y Tabla 11), el resto de muestras presentan volúmenes de estos relativamente bajos. Sin embargo, todas las muestras presentan volúmenes considerables de poros con tamaño mayor de 50 nm alcanzando valores próximos a $7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ en las muestras AC950-2 y AO950-4, las cuales presentan curvas prácticamente coincidentes en esa zona. Cabe destacar que el valor de tamaño de poro correspondiente al máximo de las curvas de distribución es similar para todas las muestras (237, 267, 271, 288 nm), si bien se desvía a valores de tamaño de poro más bajos en la muestra AO950-1 (95 nm), que presenta una distribución de tamaño de poro más ancha.

Adsorción de N_2 y CO_2

La Figura 16 recoge las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K. Dado que el propósito de la preparación de estas muestras es la obtención de carbones activados meso y macroporosos, se incluye la rama de desorción ya que la forma de ésta podrá indicar la existencia de mesoporosidad. La existencia de ciclos de histéresis en la rama de desorción de las isotermas de N_2 a 77 K se relacionan con procesos de condensación capilar en mesoporos y, por tanto, son reflejo de la presencia de dicho tipo de porosidad²⁻⁴.

Todos los activados presentan adsorción de N_2 a 77 K, frente a la muestra obtenida en condiciones similares pero en ausencia de agentes químicos (C950), cuya adsorción es nula. Sin embargo, existen diferencias significativas en la forma de las isotermas. Las muestras preparadas a partir de mezclas de PC y carbonato cálcico (AC950-1 y AC950-2) presentan isotermas tipo IV de la clasificación BDDT, caracterizadas por la presencia de ciclos de histéresis y típicas de materiales mesoporosos pudiendo o no

contener microporos²⁻⁴. Su parte inicial es semejante a la de la isoterma tipo II, pero a presiones medias comienza la condensación capilar en mesoporos. Este fenómeno es más notable en la muestra AC950-2. La forma del ciclo de histéresis es típica de poros tipo rendija (“slit-shape”)⁴. En este tipo de poros y a estos tamaños, la adsorción ocurre por la formación de multicapas mientras que la desorción ocurre por evaporación capilar. Por otra parte, en ambas isotermas se observa un ascenso muy rápido de la rama de adsorción a presiones relativas muy bajas indicando la existencia de microporosidad, hecho que se comprobará a partir de los resultados obtenidos de la aplicación de los modelos de BET y DR (Tabla 12).

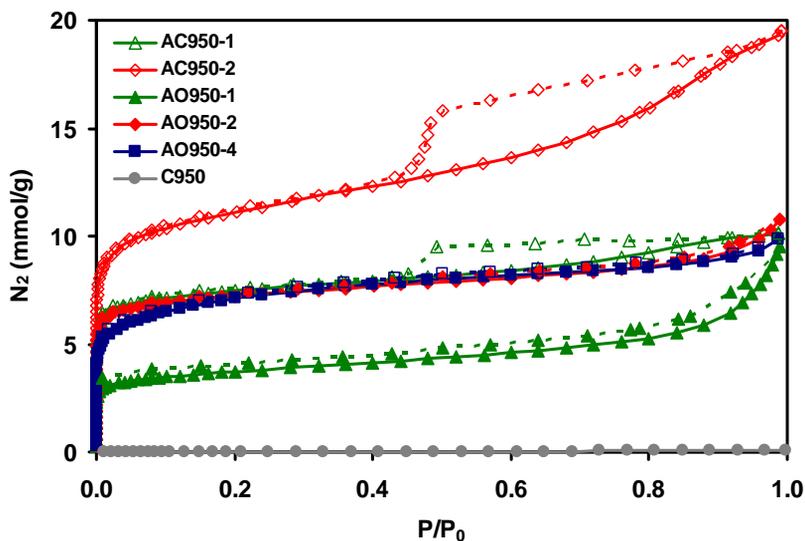


Figura 16.- Isotermas de adsorción (línea continua) y desorción (línea discontinua) de N_2 a 77 K de las muestras activadas con carbonato y oxalato cálcicos.

Las muestras AO950-2 y AO950-4 presentan isotermas tipo I (clasificación BDDT), características de sólidos fundamentalmente

microporosos pero con un ensanchamiento del codo y con un pronunciado ascenso de la rama a presiones cercanas a la de saturación ($P/P_0=1$), indicando la presencia de cierta mesoporosidad²⁻⁴. Apenas se aprecian diferencias entre las ramas de adsorción y desorción ya que coinciden prácticamente. Ambas se podrían incluir en el subgrupo Ib, que se caracteriza por tener la rama lineal no totalmente paralela al eje de abscisas y el codo muy redondeado. Este fenómeno es más pronunciado en la muestra AO950-4.

Por último, el análisis de la forma de la isoterma de la muestra AO950-1 es algo más complejo ya que no es posible encuadrarlo dentro de un tipo determinado. Presenta ciclo de histéresis, pero muy estrecho y, además, la curvatura de la rama de adsorción a presiones cercanas a la de saturación no cambia de dirección, ni quisiera se atenúa, por lo que no puede incluirse dentro del grupo IV. Tampoco pertenece al tipo I ya que, aunque se observa la existencia de microporosidad, el gran ascenso de la rama a presiones relativas mayores indica claramente la presencia de mesoporosidad, además de presentar un ciclo de histéresis estrecho en la desorción que no se cierra hasta presiones muy bajas. Por todo ello, habría que clasificar esta isoterma en un tipo intermedio, destacando que dicha muestra posee una porosidad muy ancha y heterogénea.

La Tabla 12 recoge los valores de los parámetros resultantes de la aplicación de las ecuaciones de BET y de DR a los datos de adsorción de N_2 a 77 K. Las superficies de BET aumentan con el aumento de la proporción agente/PC de 1:1 a 2:1 y son mayores para las muestra preparadas con carbonato cálcico. El valor más alto lo alcanza la muestra AC950-2 con $922 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, muy superior al de la muestra C950. Los valores de S_{BET} son ligeramente inferiores a los valores de superficie calculados mediante la

aplicación de la ecuación de DR. La muestra AO950-4 presenta capacidades de adsorción algo inferiores a las de la muestra preparada en similares condiciones pero con proporción 2:1. Esto hace pensar que la microporosidad aumenta con la proporción agente/PC hasta alcanzar un valor óptimo. Un mayor incremento de la proporción de agente activante se refleja en un incremento del volumen de macroporos (Tabla 11).

Tabla 12. Parámetros texturales obtenidos de la adsorción de N_2 y CO_2 .

Muestra	Adsorción de N_2					Adsorción de CO_2			
	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{DR} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_0 ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	E_0 ($kJ \cdot mol^{-1}$)	L_0 (nm)	S_{DR} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_0 ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	E_0 ($kJ \cdot mol^{-1}$)	L_0 (nm)
C950	1.7	-	-	-	-	638	0.23	28.9	0.62
AC950-1	632	734	0.26	22.9	0.94	742	0.27	29.2	0.61
AC950-2	922	1044	0.37	20.6	1.18	839	0.31	27.4	0.67
AO950-1	308	359	0.13	19.8	1.26	602	0.22	30.4	0.57
AO950-2	609	703	0.25	23.5	0.89	697	0.25	29.6	0.59
AO950-4	581	658	0.23	18.8	1.34	559	0.20	26.2	0.73

La Figura 17 muestra las isothermas de adsorción de CO_2 a 273 K. Todas las muestras salvo la AO950-4 presentan isothermas prácticamente iguales a la de policarbonato pirolizado, como en el caso de la muestra AO950-1, o algo por encima. En este segundo caso, por tanto, el tratamiento con estos agentes mejora ligeramente la capacidad de adsorción de CO_2 , el cual esta íntimamente relacionado con la presencia de microporosidad estrecha ($<1nm$)^{6,7}. Las isothermas coinciden a muy bajas presiones relativas (entre 0 y 0.01) y a presiones relativas entre 0.01 y 0.03 la adsorción aumenta con la proporción agente/PC y, al igual que en el caso de adsorción de N_2 , los preparados con carbonato presentan mayores capacidades.

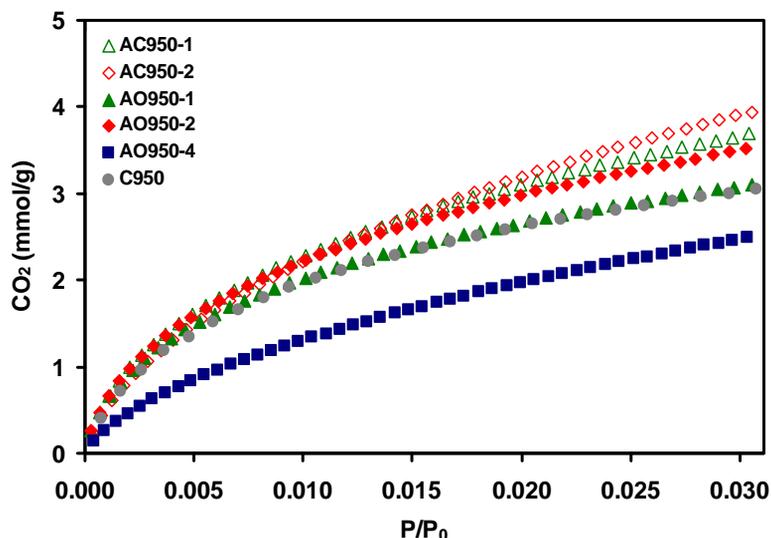


Figura 17.- Isotermas de adsorción de CO₂ a 273 K de las muestras activadas con carbonato y oxalato cálcicos.

La muestra AO950-4 presenta una isoterma con de adsorción de CO₂ muy por debajo de la de la muestra C950. Por tanto, el volumen de microporos de la muestra preparada con proporción 4:1 disminuye, debido probablemente a la gran cantidad de CO₂ generado en el proceso de descomposición del oxalato cálcico, que al difundirse en el seno del material actúa ensanchando la porosidad del mismo. Hay que recordar, que no ha sido posible obtener la muestra con una relación carbonato/PC igual a 4 (AC950-4) debido a la gasificación total del PC en el proceso.

Los datos de adsorción de CO₂ (Tabla 12) concuerdan con lo interpretado a partir de la representación de las isotermas. La superficie accesible al CO₂ y la anchura media de poro aumentan con la proporción agente/PC, si bien el aumento no es tan notable como en el caso de la

adsorción de N_2 a 77 K y, al igual que ocurría entonces, los adsorbentes preparados a partir de mezclas del polímero y carbonato cálcico presentan las mayores capacidades de adsorción. La muestra AO950-4 presenta un volumen de microporos ($0.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) y, en consecuencia, una superficie accesible al CO_2 ($559 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), inferiores a los del resto de muestras. Sin embargo, el tamaño medio de poro obtenido es el de mayor valor (0.73 nm) debido, como se ha comentado anteriormente, a la eliminación de la microporosidad mas estrecha.

Analizando conjuntamente la información obtenida mediante la adsorción de N_2 y CO_2 (Tabla 12), puede verse claramente como ambos adsorbatos generan valores de L_0 distintos, siendo superiores los valores obtenidos a partir de los datos de adsorción de N_2 a 77 K. El hecho de que los valores elevados de $L_0(N_2)$ no estén asociados a valores mayores superficie específica indica que en estas muestras los adsorbatos (N_2 y CO_2) se están adsorbiendo en poros con rangos de tamaño diferentes: ultramicroporos en el caso del CO_2 y supermicroporos en el caso del N_2 . Puesto que el $V_0(CO_2)$ prácticamente no se modifica, se puede concluir que la microporosidad que se genera mediante estos tratamientos es una microporosidad ancha, de tamaños superiores a 1 nm.

Asimismo, en el análisis global de los datos de adsorción, en concreto de los correspondientes a las muestras AC950-1 y AO950-2, se observa que ambas muestras se comportan de manera similar pese a tener distintas relaciones agente/PC. Así, en la preparación de la muestra AO950-2 se ha añadido el doble de cantidad (en peso) que en el caso de la muestra AC950-1, y, sin embargo, los resultados son similares. El hecho de que el empleo de carbonato resulte más efectivo en el desarrollo de la porosidad podría estar

relacionado con la cantidad de CO_2 que emiten ambos agentes al descomponerse térmicamente, la cual es un 50% mayor en el caso del carbonato de calcio (0.44 g de CO_2 por g de CaCO_3 frente a 0.30 g de CO_2 por $\text{g de CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Como consecuencia, el efecto del CO emitido por el oxalato parece resultar poco relevante.

Aplicación del método α_s

Las representaciones del método α_s , obtenidas a partir de las isotermas de adsorción de N_2 a 77K , y los parámetros resultantes de la aplicación de los métodos α_s de Sing^{2,4} y SPE¹⁰ están recogidos en la Figura 18 y en la Tabla 13 respectivamente.

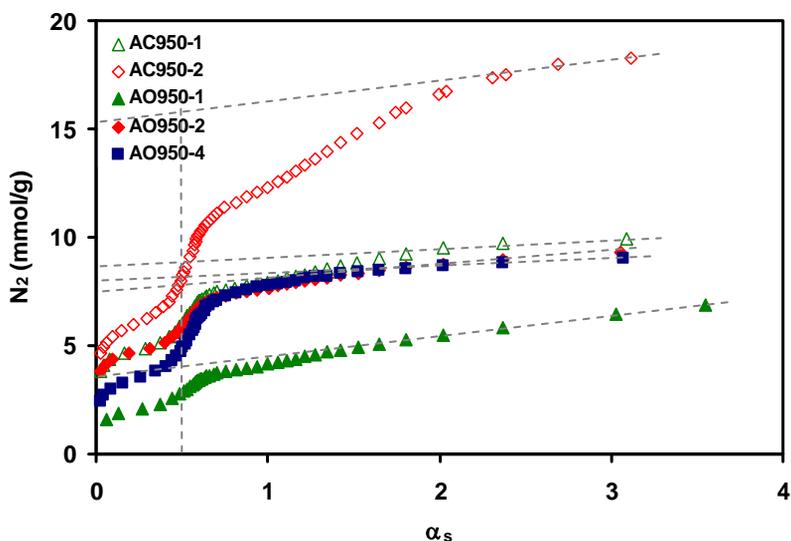


Figura 18.- Curvas α_s de las muestras activadas con carbonato y oxalato cálcicos.

Por la forma de las curvas α , se puede deducir claramente el desarrollo de microporosidad ancha y mesoporosidad, ya que todas las muestras presentan cierta pendiente en la zona lineal de la representación. En todas ellas se advierte el fenómeno de "filling swing" pero solo las muestras AC950-2 y AO950-4 presentan "cooperative swing" en la zona de $\alpha_s=0.5-1$.

Tabla 13. Parámetros resultantes de la aplicación de los métodos BET, DR y α_s a la adsorción de N_2 .

Muestra	BET	DR		α_s		
	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_0 (N_2) ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	S_{DR} (N_2) ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{mic} (α_s) ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	S_{EXT} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{SPE} ($m^2 \cdot g^{-1}$)
AC950-1	632	0.26	734	0.32	12.6	647
AC950-2	922	0.37	1044	0.58	24.1	870
AO950-1	308	0.13	359	0.15	37.2	308
AO950-2	609	0.25	703	0.26	30.4	601
AO950-4	581	0.23	658	0.28	16.9	528

Los valores de áreas externas determinados a partir de las curvas α_s son significativos (entre 12.6 y 37.2 $m^2 \cdot g^{-1}$). Los volúmenes de microporos calculados mediante el método α_s son ligeramente superiores a los obtenidos mediante la aplicación de la ecuación de DR en el caso de las muestras preparadas con oxalato. Sin embargo, en las muestras activadas con carbonato de calcio, la diferencia es bastante significativa, especialmente en la muestra AC950-2 (Tabla 13). Las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K (Figura 16) de estas dos muestras presentan marcados ciclos de histéresis y son características de materiales mesoporosos. Esta diferencia puede estar relacionada con la forma de sus curvas α . Así, en estos dos casos, la extrapolación al eje de ordenadas para obtener el valor de $V_{mic}(\alpha_s)$ solo puede

realizarse usando pocos valores y a presiones relativas altas. Estos valores corresponden a la zona donde se está produciendo la condensación capilar del adsorbato, lo que hace pensar que el valor del parámetro obtenido pueda incluir cierta porosidad por encima del límite de los microporos. Por último, los valores de S_{SPE} , determinados a partir del ajuste de datos en la región lineal de valores de α cercanos 0.5 que puede ser extrapolada al origen de coordenadas, se han podido calcular para todas las muestras y resultan bastante similares a los valores de superficie obtenidos mediante el método BET.

Análisis termogravimétrico

Los diagramas de pérdida de peso de estas muestras, obtenidos mediante termogravimetría, están representados en la Figura 19, en la cual también se incluye en de la muestra C950. En general, se observa una gran pérdida de peso en las muestras, lo cual se traduce en un contenido notable en grupos químicos superficiales muy superior al de la muestra C950. Esto significa que los grupos químicos presentes no provienen de la propia estructura del PC, sino que son consecuencia de la reacción con los agentes activantes.

La pérdida de peso aumenta claramente con la proporción agente/PC y parece no verse afectada por el tipo de agente activante, ya que las curvas son prácticamente coincidentes para las dos muestras con proporción 1:1, tanto la obtenida a partir de la mezcla PC-carbonato como correspondiente a la mezcla PC-oxalato, y muy similares entre las muestras obtenidas mediante proporción 2:1, aunque es cierto que existe una pequeña diferencia a temperaturas superiores a 800°C, donde la muestra AC950-2 presenta una

pérdida de peso ligeramente mayor. Estas coincidencias sugieren que los grupos oxigenados introducidos son consecuencia de la reacción de la matriz carbonosa con el CO_2 . Por tanto, el papel del CO proveniente del oxalato parece ser poco relevante, como se ha mencionado anteriormente.

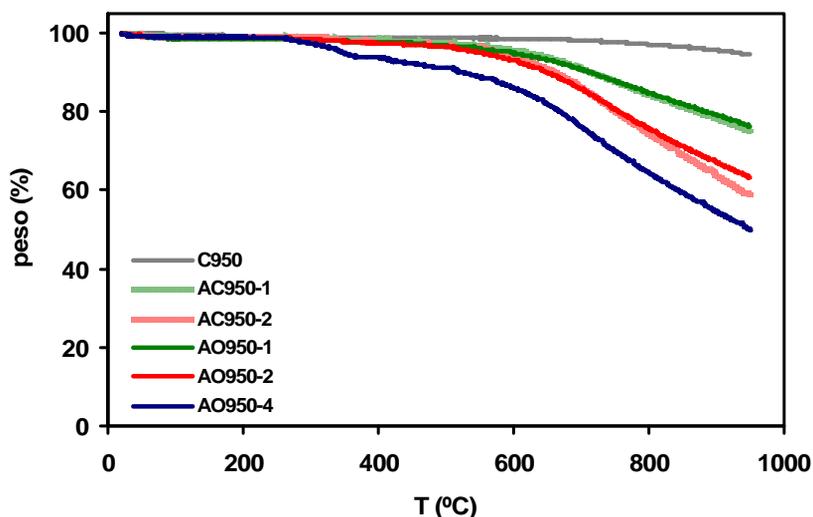


Figura 19.- Análisis termogravimétrico de las muestras activadas con carbonato y oxalato cálcicos.

FTIR

La Figura 20 muestra los espectros de FTIR de esta serie de muestras. Dichos espectros son muy similares entre sí y presentan las mismas bandas que el espectro del residuo carbonoso resultante de la pirólisis del PC en las mismas condiciones. No se observan grandes diferencias.

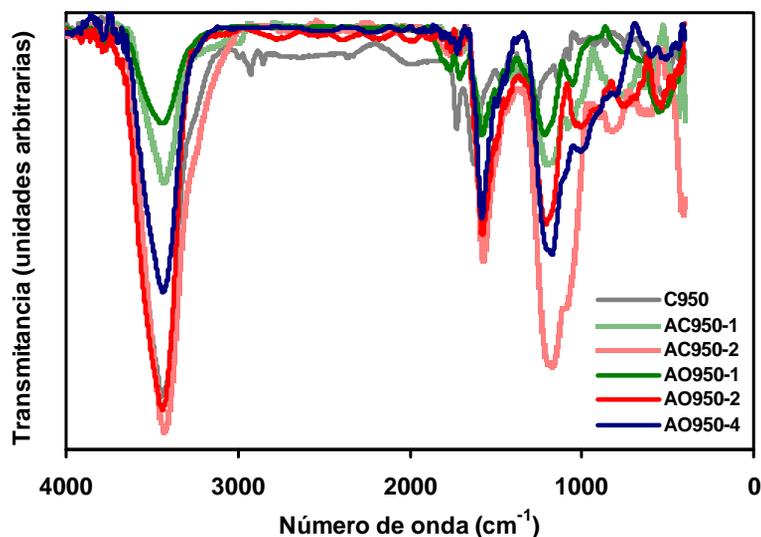


Figura 20.- Espectros de FTIR de las muestras activadas con carbonato y oxalato cálcicos.

Durante el tratamiento a 950 °C se produce la degradación térmica del polímero, la mayoría de los enlaces se rompen y parte sustancial del polímero se elimina al volatilizarse. Como consecuencia, el material resultante queda compuesto por restos de ese esqueleto polimérico y las bandas de FTIR obtenidas corresponden a estructuras tales como grupos CH₃ (2927 y 2853 cm⁻¹), hidrógenos aromáticos (743 cm⁻¹), grupos oxigenados (3442, 1728, 1452, 1401, 1288 y 1137 cm⁻¹) y restos de la estructura aromática (1630 cm⁻¹), tal y como ya se comentó en el Apartado 2 del Capítulo III. En las muestras activadas aparecen las mismas bandas salvo la correspondiente a los grupos CH₃, situada en la zona cercana a los 3000 cm⁻¹. Es destacable que las bandas correspondientes a la vibración C=O se atenúan considerablemente resultando prácticamente inapreciables en algunas muestras mientras que el resto de bandas correspondientes a grupos

oxigenados (C-O y O-H) aumentan considerablemente. Este aumento es mayor en las muestras preparadas a partir de proporciones agente/PC 2:1, cuyos espectros son muy similares. La banda correspondiente al esqueleto aromático también se hace más notable en todas las muestras.

CONCLUSIONES

Desarrollo de la microporosidad

El análisis de las muestras obtenidas mediante activación física (CO₂) y química (KOH) del pirolizado C950 permite establecer las siguientes conclusiones:

- En los carbones activados físicamente, el tratamiento a 800 °C no mejora significativamente las propiedades del carbonizado original. El aumento de la temperatura hasta 950 °C elimina las constricciones y genera nueva porosidad, aumentando considerablemente la capacidad de adsorción. Elevados tiempos de tratamiento producen muestras con alto grado de activación en las que existe una distribución muy ancha del tamaño de los microporos, que puede dar lugar al desarrollo de mesoporos.
 - La activación química da lugar a carbones exclusivamente microporosos, con una porosidad muy homogénea y de dimensiones estrechas. Mayores temperaturas y ratios KOH/C incrementan el volumen de poros de mayor tamaño, dando lugar a materiales con mayores capacidades de adsorción.
 - La activación química con KOH parece ser más efectiva que la activación física con CO₂ a la hora de generar microporos estrechos (<1 nm), lo cual puede ser interesante de cara a adsorber pequeñas moléculas en aplicaciones de almacenamiento o separación de gases. La relación KOH/C 4:1 parece ser la mejor para este propósito.
-

- Desde el punto de vista químico-superficial, la activación física no modifica el contenido en grupos de naturaleza ácida del carbonizado de partida, mientras que da lugar a un incremento de grupos básicos, probablemente relacionados con la presencia de electrones deslocalizados en los planos gráficos. La activación química aumenta en gran medida el contenido de grupos, tanto ácidos como básicos, siendo estos últimos de la misma naturaleza explicada anteriormente.
- En comparación con la activación física, la activación con KOH da lugar a materiales que presentan mejores rendimientos, mayores capacidades de adsorción (a igualdad de porcentaje de quemado), una textura porosa más homogénea y estrecha y un mayor contenido en grupos químicos superficiales.

Desarrollo de la meso y macroporosidad

Los resultados de la caracterización de las muestras obtenidas mediante carbonización/activación en una sola etapa de mezclas de PC y carbonato u oxalato de calcio, permiten alcanzar las siguientes conclusiones:

- Los materiales obtenidos contienen una cantidad considerable de mesoporos y/o macroporos. La existencia de la mesoporosidad queda evidenciada no solo mediante porosimetría sino también por la forma que presentan las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K.
 - Estos materiales también poseen cierta microporosidad, la cual aumenta con la proporción agente/PC hasta alcanzar un valor óptimo (2:1).
-

- El tratamiento con CaCO_3 resulta más efectivo probablemente debido a que genera durante su descomposición térmica una mayor cantidad de CO_2 (50% más) que el oxalato de calcio. Este gas es el principal responsable del desarrollo de la porosidad en estos materiales mientras que la acción del CO emitido por el oxalato resulta poco relevante.
-

BIBLIOGRAFÍA

1. Lozano-Castello D., Lillo-Rodenas M.A., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. *Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I. Activation by KOH*. **Carbon** 2001, 39 (5), 741-749.
 2. Rodriguez-Reinoso F., Linares-Solano A. *Microporous structure of activated carbons as revealed by adsorption methods*. In: Thrower P.A., editor. **Chemistry and Physics of Carbon**, vol 21, Marcel Dekker, New York, 1989.
 3. Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli F. **Active Carbon**. Marcel Dekker, New York, 1988.
 4. Gregg S.J., Sing K.S.W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Academic Press, London, 1982.
 5. Rodriguez-Reinoso F. *Preparation and characterization of activated carbons*. In: Figueredo J.L., Moulijn J.A., editors. **Carbon and Coal Gasification**, Martinus Nijhoff, Dordrecht (The Netherland), 1986, 601-642.
 6. Vishnyakov A., Ravikovitch P.I., Neimark A.V. *Molecular level models for CO₂ sorption in nanopores*. **Langmuir** 1999, 15 (25), 8736-8742.
 7. Fernandez-Morales I., Almazan-Almazan M.C., Perez-Mendoza M., Domingo-Garcia M., Lopez-Garzon F.J. *PET as precursor of microporous carbons: preparation and characterization*. **Microporous and Mesoporous Materials** 2005, 80 (1-3), 107-115.
 8. Garrido J., Linares-Solano A., Martin-Martinez J.M., Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F., Torregrosa R. *Use of N₂ vs CO₂ in the characterization of activated carbons*. **Langmuir** 1987, 3 (1), 76-81.
 9. McEnaney B. *Adsorption and structure in microporous carbons*. **Carbon** 1988, 26 (3), 267-274.
 10. Kaneko K., Ishii C., Ruike M., Kuwabara H. *Origin of superhigh surface-area and microcrystalline graphitic structures of activated carbons*. **Carbon** 1992, 30 (7), 1075-1088.
 11. Selles-Perez M.J., Martin-Martinez J.M. *Classification of alpha-s plots obtained from N₂/77 K adsorption isotherms of activated carbons*. **Fuel** 1991, 70 (7), 877-881.
 12. Perez-Mendoza M., Schumacher C., Suarez-Garcia F., Almazan-Almazan M.C., Domingo-Garcia M., Lopez-Garzon F.J., Seaton N.A. *Analysis of the microporous texture of a glassy carbon by adsorption measurements and Monte Carlo simulation. Evolution with chemical and physical activation*. **Carbon** 2006, 44 (4), 638-645.
 13. Davies G.M., Seaton N.A., Vassiliadis V.S. *Calculation of pore size distributions of activated carbons from adsorption isotherms*. **Langmuir** 1999, 15 (23), 8235-8245.
 14. Davies G.M., Seaton N.A. *Development and validation of pore structure models for adsorption in activated carbons*. **Langmuir** 1999, 15 (19), 6263-6276.
 15. Boehm H.P. *Some aspects of the surface-chemistry of carbon-blacks and other carbons*. **Carbon** 1994, 32 (5), 759-769.
 16. Menendez J.A., Phillips J., Xia B., Radovic L.R. *On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: In the search of carbons with stable basic properties*. **Langmuir** 1996, 12 (18), 4404-4410.
 17. Montes-Moran M.A., Menendez J.A., Fuente E., Suarez D. *Contribution of the basal planes to carbon basicity: an ab initio study of the H₃O⁺-p interaction in cluster models*. **Journal of Physical Chemistry B** 1998, 102 (29), 5595-5601.
-

18. Moreno-Castilla C., Maldonado-Hodar F.J. *Carbon aerogels for catalysis applications: an overview.* **Carbon** 2005, 43 (3), 455-465.
 19. Dias J.M., vim-Ferraz M.C.M., Almeida M.F., Rivera-Utrilla J., Sanchez-Polo M. *Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review.* **Journal of Environmental Management** 2007, 85 (4), 833-846.
 20. Tamai H., Kakii T., Hirota Y., Kumamoto T., Yasuda H. *Synthesis of extremely large mesoporous activated carbon and its unique adsorption for giant molecules.* **Chemistry of Materials** 1996, 8 (2), 454-462.
 21. Morishita T., Soneda Y., Tsumura T., Inagaki M. *Preparation of porous carbons from thermoplastic precursors and their performance for electric double layer capacitors.* **Carbon** 2006, 44 (12), 2360-2367.
 22. Ramirez J.H., Maldonado-Hodar F.J., Perez-Cadenas A.F., Moreno-Castilla C., Costa C.A., Madeira L.M. *Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts.* **Applied Catalysis B-Environmental** 2007, 75 (3-4), 312-323.
 23. Perez-Cadenas A.F., Morales-Torres S., Kapteijn F., Maldonado-Hodar F.J., Carrasco-Marin F., Moreno-Castilla C., Moulijn J.A. *Carbon-based monolithic supports for palladium catalysts: The role of the porosity in the gas-phase total combustion of m-xylene.* **Applied Catalysis B-Environmental** 2008, 77 (3-4), 272-277.
 24. Zhuang X., Wan Y., Feng C.M., Shen Y., Zhao D.Y. *Highly efficient adsorption of bulky dye molecules in wastewater on ordered mesoporous carbons.* **Chemistry of Materials** 2009, 21 (4), 706-716.
 25. Banham D., Feng F.X., Burt J., Alsrayheen E., Birss V. *Bimodal, templated mesoporous carbons for capacitor applications.* **Carbon** 2010, 48 (4), 1056-1063.
 26. Ji L.L., Liu F.L., Xu Z.Y., Zheng S.R., Zhu D.Q. *Adsorption of pharmaceutical antibiotics on template-synthesized ordered micro- and mesoporous carbons.* **Environmental Science & Technology** 2010, 44 (8), 3116-3122.
 27. Liu C., Tang Z.G., Chen Y., Su S.J., Jiang W.J. *Characterization of mesoporous activated carbons prepared by pyrolysis of sewage sludge with pyrolusite.* **Bioresource Technology** 2010, 101 (3), 1097-1101.
 28. Wang Y.S., Wang C.Y., Chen M.M. *New mesoporous carbons prepared from pitch by simultaneous templating and carbonization.* **New Carbon Materials** 2009, 24 (2), 187-190.
 29. Przepiorski J., Karolczyk J., Takeda K., Tsumura T., Toyoda M., Morawski A.W. *Porous carbon obtained by carbonization of PET mixed with basic magnesium carbonate: pore structure and pore creation mechanism.* **Industrial & Engineering Chemistry Research** 2009, 48 (15), 7110-7116.
 30. Vinu A., Srinivasu P., Takahashi M., Mori T., Balasubramanian V.V., Ariga K. *Controlling the textural parameters of mesoporous carbon materials.* **Microporous and Mesoporous Materials** 2007, 100 (1-3), 20-26.
 31. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. 1. Computations from nitrogen isotherms.* **Journal of the American Chemical Society** 1951, 73 (1), 373-380.
-

FIGURAS INCLUIDAS EN ESTE APÉNDICE

Figura 1	Espectros FTIR de los materiales activados con CO ₂ .
Figura 2	Espectros FTIR de los materiales activados con KOH.
Figura 3	Perfiles de desorción de CO y CO ₂ de la muestra AK600-1.
Figura 4	Perfiles de desorción de CO y CO ₂ de la muestra AK600-4.
Figura 5	Perfiles de desorción de CO y CO ₂ de la muestra AK600-6.
Figura 6	Perfiles de desorción de CO y CO ₂ de la muestra AK800-1.
Figura 7	Perfiles de desorción de CO y CO ₂ de la muestra AK800-4.
Figura 8	Perfiles de desorción de CO y CO ₂ de la muestra AK800-6.

FTIR

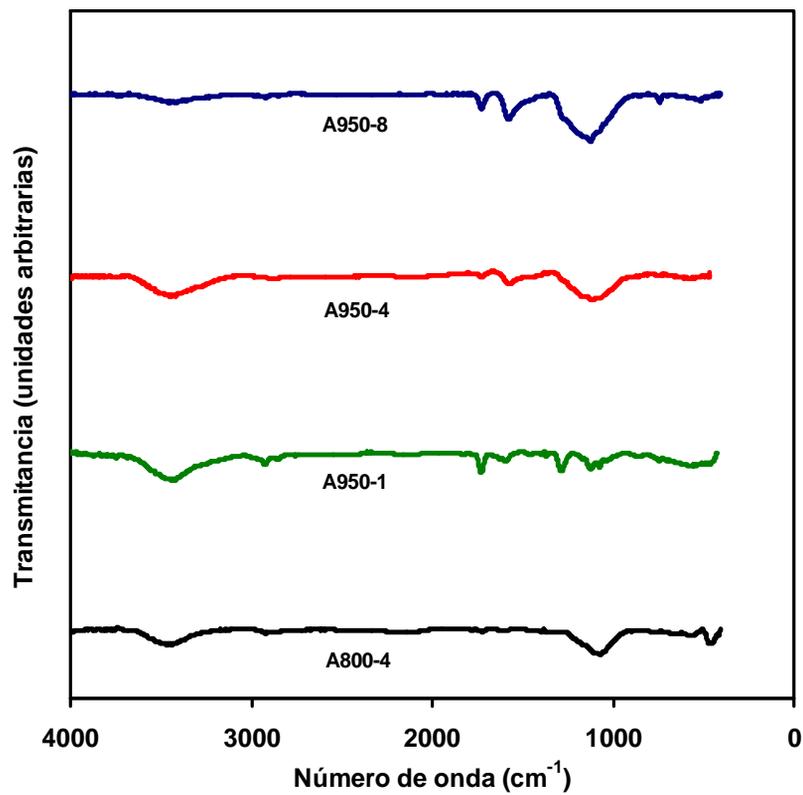


Figura 1.- Espectros FTIR de los materiales activados con CO₂.

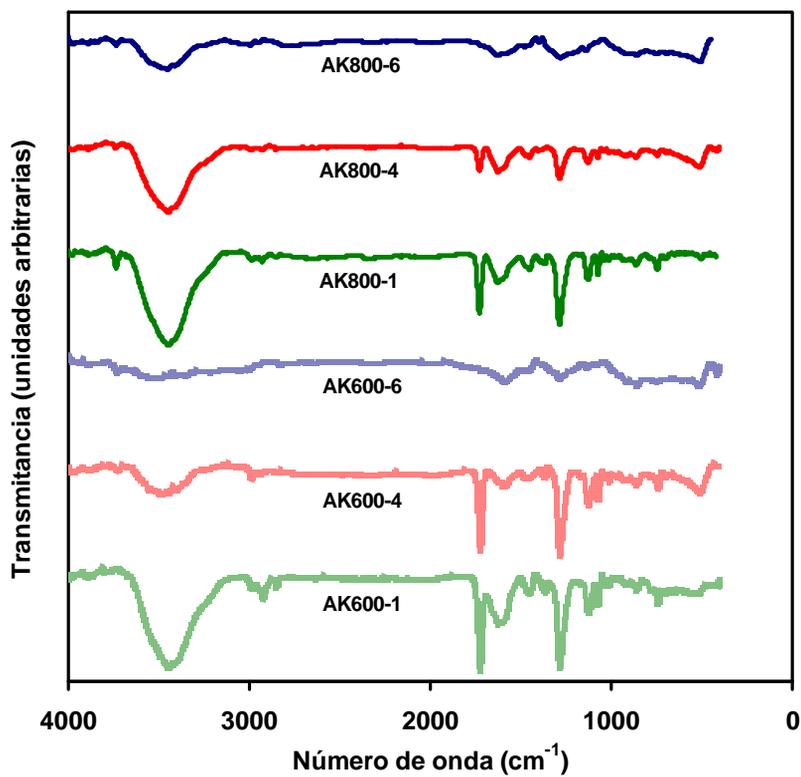


Figura 2.- Espectros FTIR de los materiales activados con KOH.

DTP

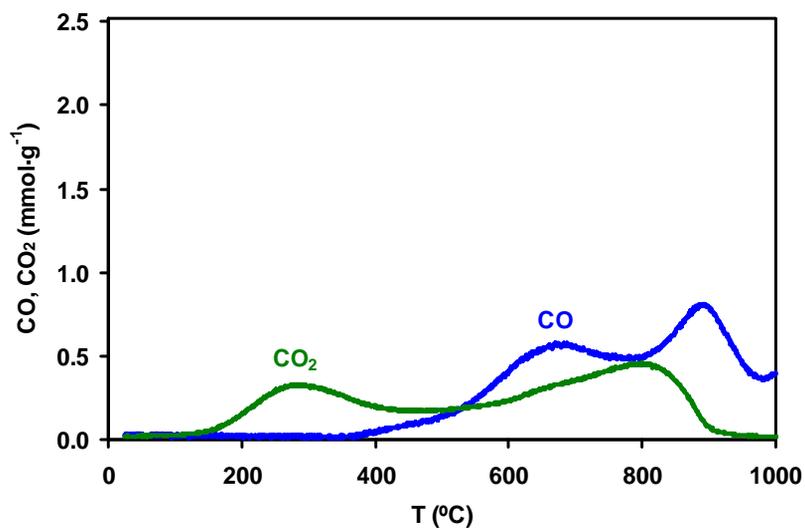


Figura 3.- Perfiles de desorción de CO y CO₂ de la muestra AK600-1.

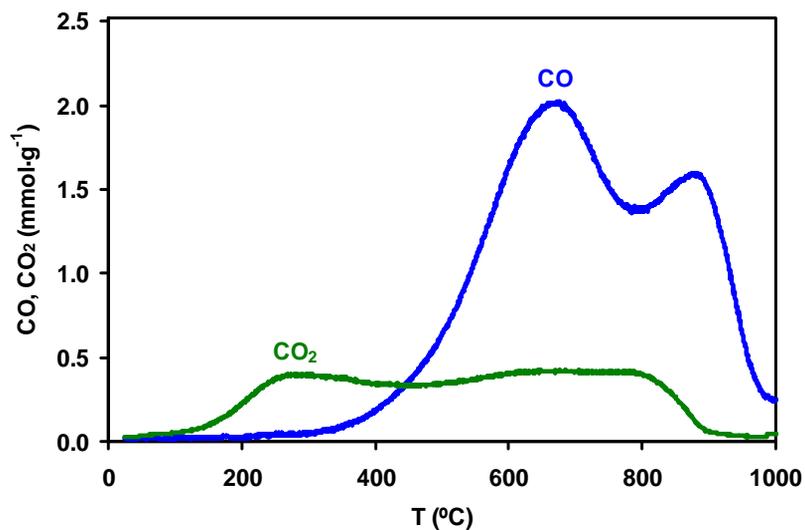


Figura 4.- Perfiles de desorción de CO y CO₂ de la muestra AK600-4.

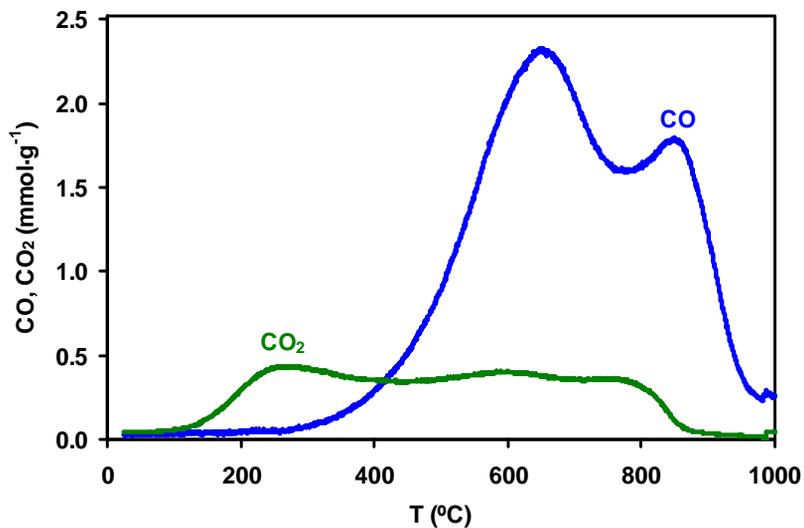


Figura 5.- Perfiles de desorción de CO y CO₂ de la muestra AK600-6.

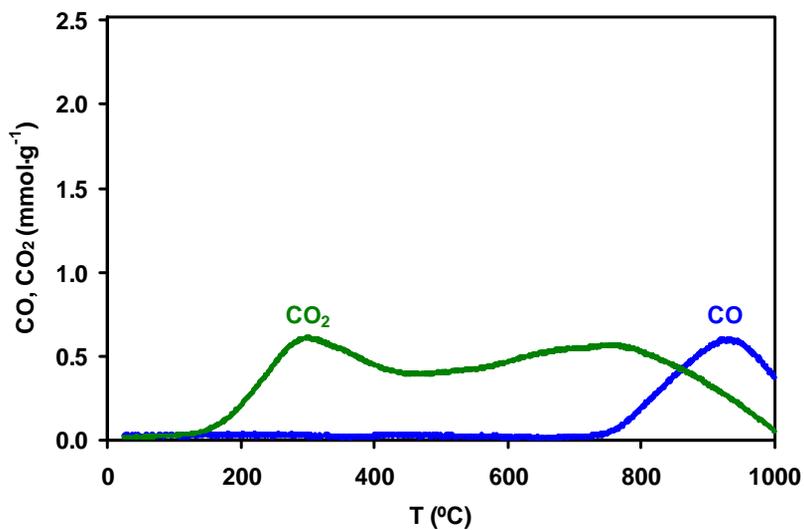


Figura 6.- Perfiles de desorción de CO y CO₂ de la muestra AK800-1.

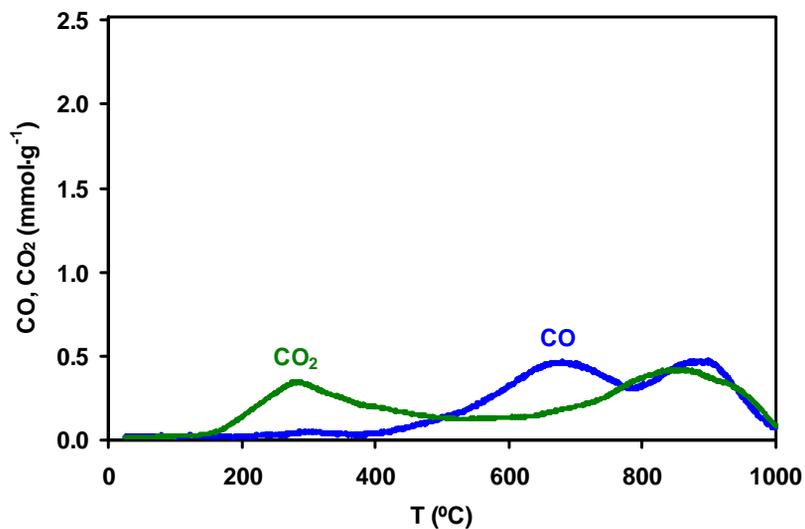


Figura 7.- Perfiles de desorción de CO y CO₂ de la muestra AK800-4.

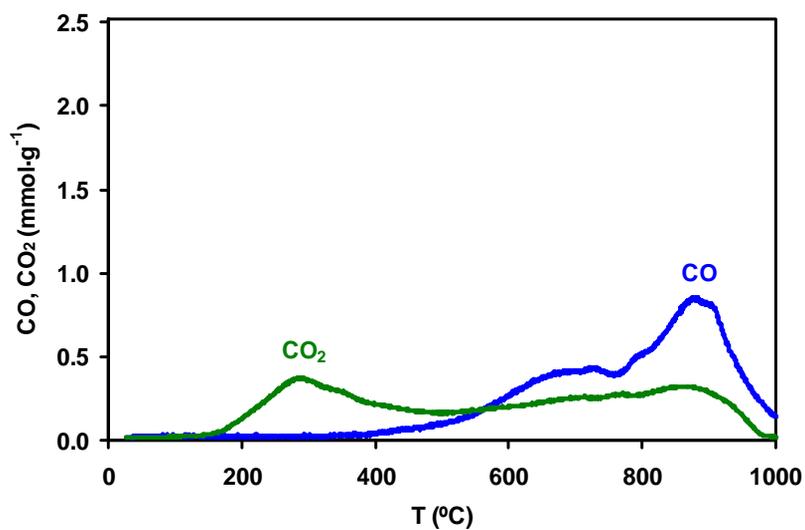


Figura 8.- Perfiles de desorción de CO y CO₂ de la muestra AK800-6

CAPÍTULO V

ADSORCIÓN DE GASES A ELEVADA PRESIÓN



INTRODUCCIÓN

EXPERIMENTAL

RESULTADOS

El Capítulo 5 de esta Memoria se dedica al análisis de las capacidades de adsorción de gases de interés energético y medioambiental, como hidrógeno y metano, por las muestras descritas en el Capítulo. Asimismo, se han obtenido las isotermas de adsorción de CO₂ a 273 K hasta presiones cercanas a la de saturación (3 MPa) con objeto de completar el análisis textural de las muestras.

1. INTRODUCCIÓN

Una importante aplicación de los adsorbentes está relacionada con la posibilidad de emplearlos para el almacenamiento de gases de interés energético. Así, por ejemplo, se han invertido muchos esfuerzos investigadores en intentar encontrar adsorbentes capaces de almacenar cantidades elevadas de hidrógeno y metano, para evitar usar presiones elevadas o licuefacción, y que presenten procesos de desorción rápidos y sencillos. En el caso del hidrógeno, este aspecto es de crucial importancia de cara a poder usar este gas como combustible y desarrollar una tecnología limpia y renovable de garantías, que pueda sustituir en un futuro a los combustibles derivados del petróleo. En cuanto al metano (gas natural), el interés de su almacenamiento reside en que éste constituye una magnífica fuente de energía alternativa a las que hay actualmente¹.

Para dichas aplicaciones, los carbones activados pueden ser excelentes candidatos ya que, además de una elevada capacidad de adsorción, es crucial poseer poros de un tamaño adecuado para que la adsorción de moléculas del gas en cuestión pueda tener lugar de manera eficiente. El hecho de usar un precursor carbonoso de estructura regular hace factible el poder ejercer cierto

control sobre dicho tamaño de poro. Además, los procesos en los que se ven involucrados los carbones activos son procesos de fisisorción reversible, con una rápida desorción para recuperar el gas almacenado.

La adsorción en régimen estático a presiones elevadas y a temperaturas que pueden oscilar desde valores criogénicos hasta temperatura ambiente, constituye un sistema de adsorción análogo a los presentes en las aplicaciones para solventar los ya mencionados problemas de almacenamiento de dichos gases. Por tanto, las medidas de este tipo servirán para obtener conclusiones acerca de la posible aplicación de los materiales carbonosos obtenidos en el almacenamiento de hidrógeno y metano. Dichas conclusiones, además, podrán ser extrapoladas para obtener nueva información acerca del diseño óptimo de adsorbentes que puedan proporcionar respuestas a las necesidades industriales que se vayan generando.

1.1. Almacenamiento de metano

El metano es el componente mayoritario del gas natural, constituyendo más de un 90 % del volumen de este, dependiendo del yacimiento de donde se extraiga. El gas natural es una fuente de energía no renovable formada por una mezcla de gases que se encuentra ampliamente repartido por el mundo y con una abundancia considerable. De hecho, las reservas mundiales de gas natural, aunque limitadas, son muy importantes y las estimaciones de su dimensión continúan progresando a medida que avanzan las técnicas de exploración, explotación y extracción. Las mayores reservas mundiales se encuentran en la antigua Unión Soviética y Oriente Medio, suponiendo aproximadamente las tres cuartas partes del total. La ratio mundial de

reservas de gas natural respecto a la producción a niveles actuales, que representa el tiempo de duración de las reservas manteniendo los actuales niveles de producción, está entre sesenta y setenta años, prácticamente el doble del valor estimado para las reservas de petróleo. Aún así, se estima que una cantidad significativa de gas queda aún por descubrir¹.

Además de metano, el gas natural contiene nitrógeno, dióxido de carbono, helio, etano, propano, butano y otros hidrocarburos de cadena superior. También contiene, en valores de partes por millón, azufre y otros compuestos organosulfurados, que pueden eliminarse con facilidad. De este modo, se obtiene un combustible excelente desde el punto de vista medioambiental ya que las emisiones de NO_x y CO₂ durante su combustión quedan minimizadas.

Sin embargo, la principal desventaja del gas natural frente a los combustibles líquidos es el elevado coste de su transporte desde los lugares remotos donde se encuentran sus reservas, restringiendo su uso actual al abastecimiento mediante tuberías. Es importante, por tanto, desarrollar técnicas que permitan su almacenamiento en recipientes para así facilitar su transporte y poder emplear gas natural en aplicaciones que precisen su uso en dispositivos móviles como, por ejemplo, para combustible de vehículos.

La compresión del gas, que requiere presiones superiores a los 25 MPa, conlleva su almacenamiento en recipientes de gran tamaño y elevado coste, lo cual supone un obstáculo para su uso, además de la peligrosidad añadida por la elevada presión. Una técnica de almacenaje de metano que se encuentra actualmente desarrollada a gran escala consiste en su licuación a presión atmosférica y a -161 °C, reduciendo 632 veces el volumen². Sin

embargo, los elevados costes de licuefacción, los contenedores específicos que se requieren y el riesgo de incendio hacen de ésta una técnica inadecuada para su uso a pequeña escala. También se han considerado otras alternativas como la disolución en determinados disolventes o la retención en redes cristalinas de moléculas de otro compuesto (clatratos)². En el primer caso, el metano es soluble en hidrocarburos parafínicos pero la solubilidad en ellos es baja ($0.13 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ en pentano y $0.15 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ en decano) y se precisan presiones elevadas (17 MPa en el caso del pentano y 35 MPa para el decano). En el segundo caso, los clatratos de agua y metano han sido ampliamente estudiados y la mayor riqueza en metano de ellos corresponde a un valor de $0.12 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ y la presión de equilibrio es muy elevada (24 MPa a $25 \text{ }^\circ\text{C}$)².

Por tanto, dados los inconvenientes que presentan las técnicas mencionadas anteriormente, la adsorción de metano sobre carbones activados aparece como una forma de almacenaje de metano viable, ya que aporta ventajas con respecto a eficiencia energética, coste y seguridad y además reúne una serie de características interesantes como son la resistencia mecánica, a la temperatura y a la corrosión, larga vida útil, bajo impacto ambiental y aceptable relación peso/volumen.

1.2. Almacenamiento de hidrógeno

Como se ha comentado anteriormente, se necesita un suministro de energía limpio, seguro, fiable y garantizado, que pueda dar soporte a una calidad de vida elevada y sostenible. Las fuentes de energía futuras deberán atenuar los efectos del cambio climático, sin producir emisiones

contaminantes nocivas, y ayudando al mismo tiempo a reducir la dependencia de muchos países de fuentes energéticas importadas.

Además, es preciso dar el paso a las nuevas fuentes de energía sin provocar un impacto negativo en la economía y se requiere una planificación estratégica muy detallada. Uno de los compuestos identificados como ideales para llevar a cabo este cambio es el hidrógeno. Así, se ha esbozado una estrategia preliminar para Europa³, relativa a la producción y distribución de hidrógeno, con objeto de llegar a una economía basada en este combustible en el año 2050. Europa se encuentra en una posición muy fuerte en investigación, desarrollo y en la aplicación de las tecnologías clave, fundamentales para una economía basada en el hidrógeno. Sin embargo, la magnitud del reto exige la colaboración mundial en este campo de investigación y ya se han puesto en marcha los primeros proyectos de cooperación internacional entre países de Europa, América y Asia en estas áreas fundamentales de investigación.

La combinación de hidrógeno y electricidad ofrece una posibilidad prometedora de lograr un futuro sin emisiones contaminantes, basado en fuentes energéticas sostenibles. Ni el hidrógeno ni la electricidad son fuentes primarias de energía (como el carbón o el gas), pero sirven para transportar la energía. Conjuntamente, son capaces de ofrecer una vía para lograr la transición gradual de una economía basada en los combustibles fósiles hacia un futuro energético prácticamente sin carbono, gracias a la utilización de la nueva tecnología de pilas de combustible para la interconversión del hidrógeno y la electricidad.

En la práctica, el hidrógeno puede producirse de muchas maneras a partir de distintas fuentes de energía, entre las que cabe señalar la procedente de combustibles fósiles, las energías renovables y la nuclear. Algunas de esas tecnologías ya existen, pero otras precisan todavía importantes avances en investigación y desarrollo. En la actualidad, la mayor parte del hidrógeno se produce a gran escala a partir de hidrocarburos. Entre otras posibilidades de producción de hidrógeno estudiadas actualmente, destacan las siguientes: gasificación de hidrocarburos pesados o biomasa, electrólisis del agua utilizando electricidad en horas de baja demanda, separación del agua a través de ciclos termoquímicos empleando altas temperaturas procedentes de energía nuclear o solar y producción biológica con algas o bacterias en condiciones controladas³.

Durante muchos años, el hidrógeno se ha almacenado sin peligro en grandes unidades industriales. Puede guardarse en depósitos subterráneos o en tanques de alta presión. El reto más importante es proveer de una capacidad suficiente de almacenamiento a depósitos para aplicaciones en automóviles y dispositivos móviles, de manera que proporcionen un rango aceptable de conducción (superior a 480 Km) ocupando un espacio apropiado de almacenamiento. Para lograr dicho objetivo se estudia la optimización de distintos métodos, que incluyen: altas presiones, temperaturas criogénicas, o la captación, ya sea mediante enlaces químicos o por fisiorción.

El hidrógeno proporciona casi tres veces más energía que la misma cantidad en peso de gasolina (120 MJ/kg frente a 44 MJ/kg). Por tanto, la cantidad necesaria de hidrógeno que debe almacenarse en el depósito de combustible de un vehículo se estima entre 5 y 13 Kg. Sin embargo, si los datos

se aportan en base volumétrica, la situación se cambia radicalmente a favor de la gasolina (8 MJ/l de hidrógeno líquido frente a 32 MJ/l de gasolina).

Lo mismo ocurre con el hidrógeno en estado gaseoso. La densidad energética del hidrógeno gas resulta baja si se compara con la de los hidrocarburos, por lo tanto requiere de un tanque más grande para ser almacenado. Sin embargo, esto puede ser mejorado mediante su almacenamiento a presiones elevadas (35 y 70 MPa). La compresión presenta como ventaja principal la reducción del volumen de los tanques, pero no los hace más livianos. Otro inconveniente importante es el relacionado con la seguridad. Trabajar a una presión tan elevada requiere avances en la tecnología de compresión en cuanto a diseño y materiales empleados con objeto de asegurar la integridad de los depósitos y también en lo referente a reducción de costes. Los costes en los depósitos de gas comprimido a alta presión están directamente relacionados con los costes de la fibra de carbono empleada para reforzarlos estructuralmente sin elevar el peso del tanque, debido a ligereza de esta. Actualmente, se encuentran en desarrollo los tanques reforzados con fibra de carbono y revestidos interiormente con polímeros de elevado peso molecular y ya existen algunos prototipos para su uso en vehículos (Figura 1)⁴.

Alternativamente, el hidrógeno puede almacenarse como líquido. Las principales cuestiones relacionadas con la técnica de licuefacción son las pérdidas por evaporación, la elevada energía requerida para el proceso, el volumen, el peso y el coste del tanque. El almacenamiento como hidrógeno líquido requiere temperaturas criogénicas ya que este hierve alrededor de los -252.8 °C, por lo que se precisa una elevada cantidad de energía para enfriarlo a esa temperatura, en torno al 30% de su valor calorífico. Para que

esta técnica sea viable es necesario reducir esta demanda de energía ya que tiene una participación muy importante en los elevados costes. Los tanques deben estar bien aislados para minimizar la evaporación. Este aislamiento suele ser caro y reduce la capacidad gravimétrica y volumétrica del sistema. La Figura 2 muestra el esquema de un depósito de hidrógeno líquido. En cuanto a seguridad, es necesario considerar este aspecto cuando los vehículos se encuentran aparcados en espacios confinados. Asumiendo que todo eso sea resuelto, el problema de la densidad energética continúa ya que el hidrógeno líquido tiene una densidad energética cuatro veces menor que los hidrocarburos líquidos usados como combustibles.

Los tanques de hidrógeno líquido pueden almacenar una mayor cantidad de hidrógeno que los tanques de hidrógeno comprimido de igual volumen (Figura 3). La capacidad volumétrica del hidrógeno líquido es 0.07 kg/L frente a 0.03 kg/L del gas a 70 MPa⁴.

Como se ha mencionado anteriormente, el hidrógeno puede también almacenarse sobre la superficie de sólidos (adsorción), o en el interior de estos (absorción). En el primer caso, el hidrogeno puede adherirse a la superficie como molécula (fisisorción) o como átomo ya dissociado mediante un enlace (quimisorción), y en el segundo caso son solo los átomos de hidrógeno los que quedan incorporados al entramado del material (Figura 4). A simple vista, puede parecer que el proceso de absorción es capaz de capturar mayor cantidad de hidrógeno debido a una primera idea de que la relación interior/superficie es muy superior en los sólidos. Sin embargo existen materiales porosos con una superficie específica muy elevada, superior a 2000 m² por gramo, dando lugar a capacidades de adsorción muy elevadas.



Figura 1.- Imagen del tanque de hidrógeno gas comprimido desarrollado por Quantum Technologies⁴.

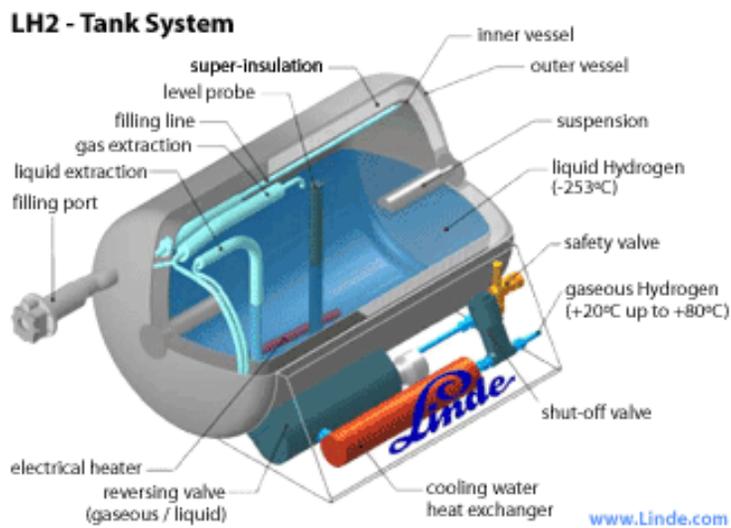


Figura 2.- Esquema de un depósito de hidrógeno líquido⁴.

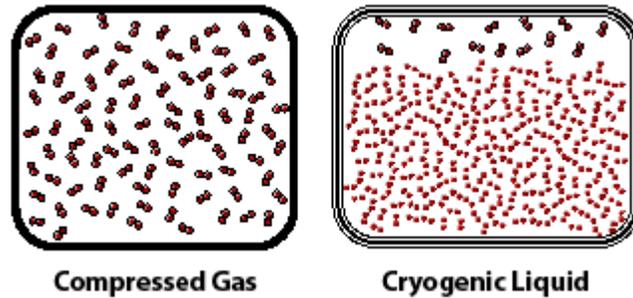


Figura 3.- Esquema de las moléculas de hidrógeno cuando se encuentran como gas comprimido (izquierda) y como líquido (derecha).

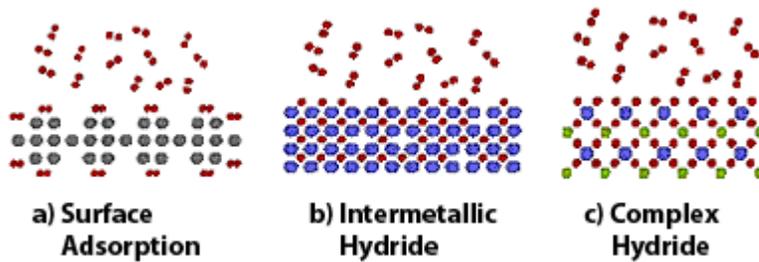


Figura 4.- Distintos tipos de almacenamiento de hidrógeno en sólidos.

El almacenamiento de hidrógeno en sólidos permite capturar grandes cantidades en pequeños volúmenes y en condiciones de presión y temperatura mucho menos drásticas que en los casos de almacenamiento como gas comprimido o líquido criogénico.

Existen diversos tipos de materiales capaces de almacenar hidrógeno. Los más importantes son los basados en el carbono (carbones activados, nanotubos de carbono, nanofibras y aerogeles de carbono) y, por otra parte, las redes metalorgánicas (MOFs), polímeros conductores y clatratos e hidruros metálicos.

El Programa de Hidrógeno del Departamento de Energía de los Estados Unidos⁴ establece unos objetivos de almacenamiento del 6.0% en peso para 2010 y de 9.0% en peso para 2015 como mínimos asumibles para la transformación de la economía actual, basada en los combustibles fósiles, a una economía basada en el hidrógeno. Actualmente, la capacidad de la mayoría de los materiales no alcanza el valor del 6.0% ni incluso a temperaturas criogénicas o subambientales y los esfuerzos en estas técnicas deben ir encaminados hacia la mejora de las capacidades de almacenamiento, la reproducibilidad y la reversibilidad del proceso de adsorción y hacia la reducción de los costes de fabricación. La clave se encuentra en la caracterización de estos materiales, coordinando métodos experimentales y teóricos, para así poder comprender el mecanismo y la esfera de acción de la adsorción/absorción, de hidrógeno y poder obtener una estimación realista del potencial de estos sólidos para almacenar y liberar hidrógeno en condiciones de operación reales.

2. EXPERIMENTAL

Las capacidades de adsorción para hidrógeno y metano de los carbones activados con CO₂ y con KOH (Apartado 1, Capítulo IV) y los preparados a partir de mezclas de PC y carbonato u oxalato cálcicos (Apartado 2, Capítulo IV), se han medido en un equipo de adsorción volumétrico de alta presión (hasta 3 MPa) que ha sido construido para tal efecto en el departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada (Apartado 4, Capítulo II). Para adsorber ambos gases, es deseable disponer de adsorbentes con gran capacidad de adsorción y una porosidad homogénea y de tamaño de poro estrecho⁵⁻⁸. Por ello, es de esperar que,

según los resultados incluidos en capítulos anteriores, los activados con CO₂ y KOH sean los materiales más adecuados para este propósito. También se ha utilizado el carbonizado original, C950, con objeto de poder observar el efecto de los tratamientos.

Asimismo, se han medido mediante esta técnica las isothermas de adsorción de CO₂ a 273 K que servirán para completar el análisis de la textura porosa de los materiales preparados. En capítulos anteriores se ha empleado la adsorción de CO₂ hasta presiones atmosféricas y la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich para determinar la microporosidad al ser este un método estandarizado. Sin embargo, debido a la elevada presión de saturación del CO₂ (3.5 MPa), la adsorción hasta presiones atmosféricas solo permite obtener información de una pequeña primera parte de la isoterma, en concreto hasta presiones relativas iguales a 0.03. Trabajar hasta presiones cercanas a 3 MPa aporta la ventaja de poder obtener la isoterma de adsorción prácticamente completa, hasta presiones cercanas a la saturación⁹.

Las isothermas de adsorción de CH₄ y CO₂ se han medido a 273 K, y las de H₂, a 273 y 77 K. Las muestras, en torno a 0.5 g, se desgasificaron a 150°C con un vacío dinámico de 10⁻⁵ bar durante, al menos, 12 horas antes de empezar las experiencias. Las capacidades de adsorción de metano e hidrógeno se han expresado en base másica (% peso) y en base volumétrica (g/l). La Tabla 1 incluye las condiciones de preparación de las distintas muestras así como el rendimiento respecto al polímero de partida y la densidad empleada para el cálculo de la capacidad de adsorción en base volumétrica.

Tabla 1. Condiciones de preparación, rendimiento y densidad de las muestras.

Muestra	Material de partida	Agente	T (°C)	Tiempo (h)	Relación ag/mat	Rendimiento respecto del PC (%)	Densidad "bulk" (g·cm ⁻³)
C950	PC	-	950	4	-	73.7	1.50
A800-4	C950	CO ₂	800	4	-	24.0	1.37
A950-1	C950	CO ₂	950	1	-	21.6	1.33
A950-4	C950	CO ₂	950	4	-	11.5	0.85
A950-8	C950	CO ₂	950	8	-	5.8	0.52
AK600-1	C950	KOH	600	1	1	24.0	1.35
AK600-4	C950	KOH	600	1	4	19.7	1.20
AK600-6	C950	KOH	600	1	6	19.3	1.00
AK800-1	C950	KOH	800	1	1	22.2	1.25
AK800-4	C950	KOH	800	1	4	16.4	0.89
AK800-6	C950	KOH	800	1	6	12.0	0.78
AC950-1	PC	CaCO ₃	950	1	1	14.9	0.49
AC950-2	PC	CaCO ₃	950	1	2	8.5	0.23
AO950-1	PC	CaC ₂ O ₄	950	1	1	17.0	0.45
AO950-2	PC	CaC ₂ O ₄	950	1	2	13.0	0.28
AO950-4	PC	CaC ₂ O ₄	950	1	4	1.0	0.30

3. RESULTADOS

En todas las figuras y tablas se incluyen los resultados no solo de los activados sino también los del carbonizado C950. En el caso de los carbones activados con dióxido de carbono e hidróxido potásico, ambos provienen del tratamiento de la muestra C950 con dichos activantes y en el de los materiales preparados a partir de mezclas de policarbonato de bisfenol A con carbonato y oxalato cálcicos, el proceso de obtención es exactamente el mismo que en el caso de la muestra C950, variando únicamente la presencia

de los agentes químicos. Por lo tanto, se considera conveniente incluir esta muestra en la discusión de resultados, a pesar de que por sus características no se considera a priori adecuada para su aplicación en procesos de almacenamiento energético, ya que su consideración puede proporcionar gran información debido a que la diferencia en la capacidad de adsorción de los materiales finales con ésta es únicamente atribuible al efecto de los distintos agentes empleados en los procesos de obtención.

3.1. Adsorción de CH₄ a 273 K

Cualquier material con poros de tamaño menor de 2 nm es susceptible de adsorber gases por encima de su temperatura crítica². La temperatura crítica del metano es baja, -82.6 °C, por lo que su comportamiento a temperatura ambiente puede aproximarse al del gas ideal. Además, al ser una molécula esférica simétrica, no presenta momento dipolar ni cuadrupolar, como ocurre en el caso del N₂ y CO₂. El tipo de fuerzas de van der Waals que inducen la adsorción son únicamente interacciones de dispersión de London de manera que el metano no muestra preferencia por centros de adsorción específicos. En este sentido, su adsorción ha de estar controlada únicamente por su interacción con las paredes opuestas del poro y, por tanto, ha de tener gran influencia el tamaño de dicho poro.

Las isothermas de adsorción de metano a 273 K de los distintos materiales preparados se encuentran recogidas en las Figuras 5, 6 y 7. En ellas, la cantidad de gas adsorbida está expresada en base másica (porcentaje en peso).

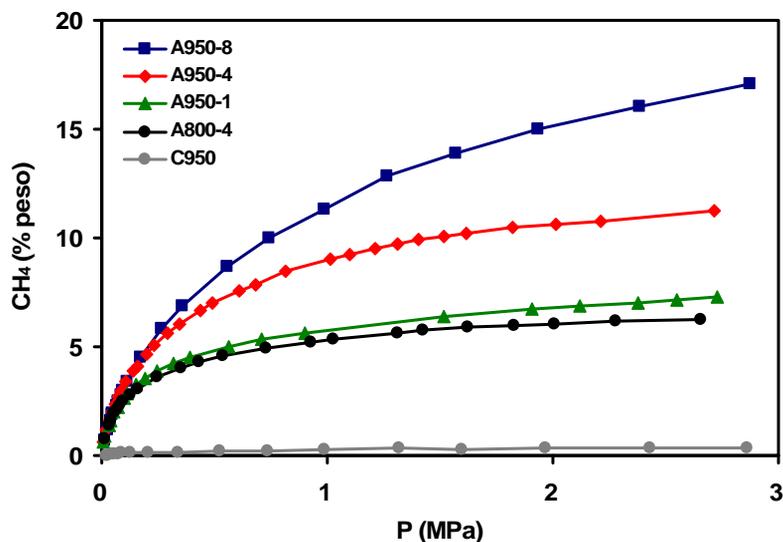


Figura 5.- Isothermas de adsorción de CH₄ a 273 K de los carbones activados con CO₂.

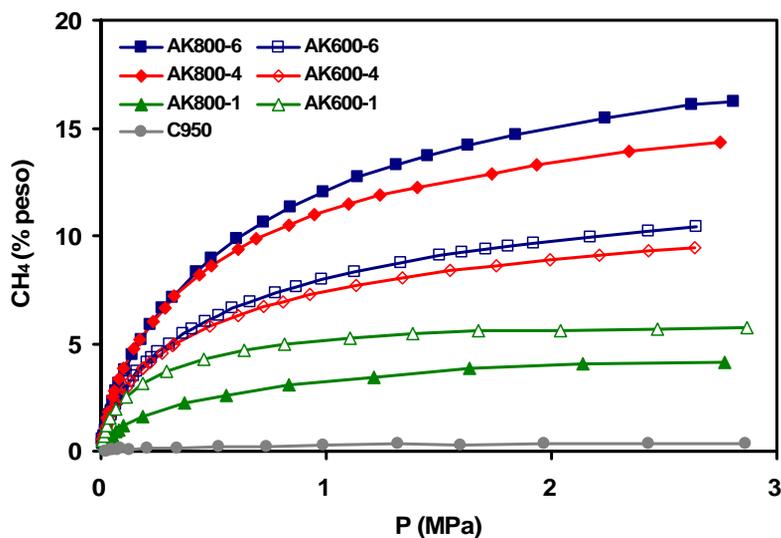


Figura 6.- Isothermas de adsorción de CH₄ a 273 K de los carbones activados con KOH.

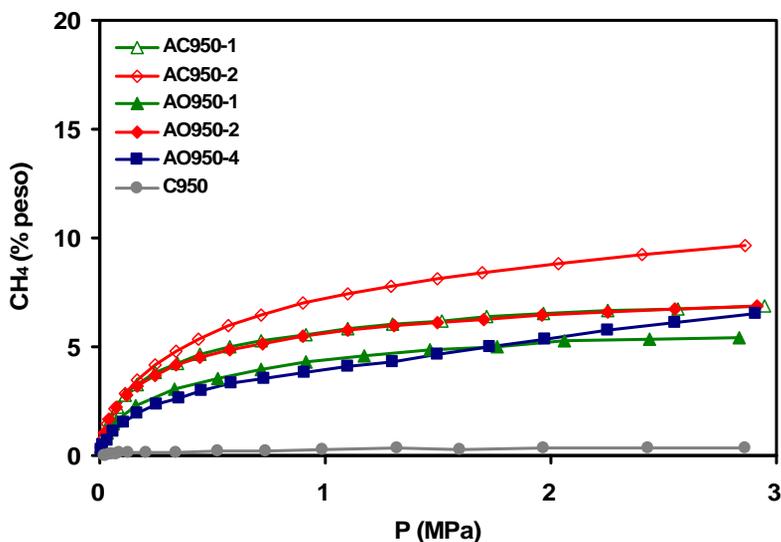


Figura 7.- Isotermas de adsorción de CH₄ a 273 K de los carbones preparados con CaCO₃ y CaC₂O₄·H₂O.

En general, en todas las series existe un aumento de la capacidad de adsorción de metano con el grado de activación de las muestras, es decir, con mayores valores de las variables de activación (temperatura, tiempo y relación agente-material de partida). La muestra de referencia, C950, tiene una adsorción prácticamente nula por lo que se puede concluir que todos los tratamientos provocan un desarrollo de la porosidad apta para la adsorción de las moléculas de metano en estas condiciones. Sin embargo, unos tratamientos resultan más efectivos que otros. El efecto de los distintos agentes y condiciones empleados se puede observar a simple vista comparando las figuras. Los activados con CO₂ y KOH con un grado de activación medio-alto son los que presentan las capacidades más elevadas, siendo las muestras A950-8 y AK800-6 las que alcanzan valores mayores, por encima del 15% en peso. De hecho, numerosos trabajos^{5,6} coinciden en que la

capacidad de adsorción de metano está favorecida en materiales con elevadas áreas superficiales ($>1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), elevado volumen de microporos y tamaños de poro en el rango de 0.8-1.5 nm.

Los materiales preparados a partir de mezclas de PC con carbonato u oxalato cálcicos son los que presentan peores rendimientos en la adsorción de metano. Estos materiales se caracterizan (Apartado 2, Capítulo IV) por presentar una porosidad muy heterogénea (micro, meso y macroporos) y unos volúmenes de microporos no demasiado elevados, al contrario que los demás activados (KOH y CO_2), que resultan eminentemente microporosos (Apartado 1, Capítulo IV). El hecho de que el metano solo se adsorba en poros de tamaño relativamente pequeño explica la baja capacidad de retención que presentan estos materiales hacia este gas.

Hay que mencionar que el C950 presenta una capacidad de adsorción para CH_4 casi nula, a pesar de poseer una microporosidad muy estrecha o con restricciones de accesibilidad, a la cual accede el CO_2 a la misma temperatura (Apartado 2, Capítulo III). Por tanto, poros demasiado estrechos, o con constricciones a su entrada, no parecen adecuados para la adsorción de este gas. Esto probablemente es debido a que la molécula de CH_4 es de mayor tamaño ($d=0.4 \text{ nm}$)⁹ que la de CO_2 y presenta una forma esférica, mientras que la de CO_2 es lineal (Figura 8).

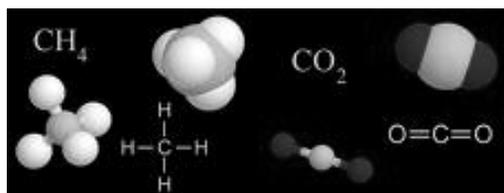


Figura 8.- Diagramas de las moléculas de CH_4 y CO_2 .

Hay dos aspectos cruciales que determinan si un material es realmente efectivo para el almacenamiento de gas: su capacidad de adsorción y la cantidad de adsorbente que puede ser empaquetada en un contenedor. Es evidente que un material que adsorba poco gas no resulta adecuado para esta aplicación, pero tampoco tiene por qué ser efectivo todo material que sí sea capaz de adsorber una cantidad considerable de gas. A esto hace referencia el segundo aspecto mencionado anteriormente. En la práctica interesa conocer la cantidad de gas que se podría almacenar dentro de un recipiente de volumen determinado. Por tanto, es necesario, además de estudiar las capacidades de adsorción, conocer la densidad de los adsorbentes para así poder realizar la conversión a términos volumétricos.

La densidad escogida como la más apropiada es la denominada "bulk density", definida como la masa de las partículas dividida por el volumen que ocupan, el cual incluye el volumen de sólido de cada partícula, el espacio vacío de las partículas y el espacio interparticular. Los valores de densidad se encuentran recogidos en la Tabla 1. El Apartado 4 del Capítulo 2 incluye más información acerca de esta densidad y la forma en que se ha obtenido.

Así, la capacidad de adsorción se puede expresar como gramos de gas por litro de adsorbente (en este caso, carbón) a partir de los valores de adsorción en base másica (% en peso), haciendo uso de dicha densidad. Las isotermas de adsorción de metano a 273 K así expresadas se encuentran recogidas en el Apéndice de este Capítulo (Figuras 1, 2 y 3). La Tabla 2 muestra los valores de capacidad de adsorción de metano, tanto en base másica como volumétrica, a la presión de 2.6 MPa, valor que es factible para aplicaciones de almacenamiento de gas.

Tabla 2. Capacidades de adsorción de metano a 273 K y 2.6 MPa.

Muestra	% peso	g·l ⁻¹
C950	0.35	5.2
A800-4	6.21	84.8
A950-1	7.18	95.4
A950-4	11.11	95.0
A950-8	16.52	86.0
AK600-1	5.70	77.1
AK600-4	9.40	113.2
AK600-6	10.37	103.4
AK800-1	4.12	51.5
AK800-4	14.16	126.3
AK800-6	16.04	124.4
AC950-1	6.76	33.0
AC950-2	9.40	21.4
AO950-1	5.41	24.6
AO950-2	6.75	19.2
AO950-4	6.17	18.3

Como se ha mencionado anteriormente, los valores más elevados de capacidad de adsorción en base másica corresponden a los carbones microporosos con elevado grado de activación. En el caso de los activados con CO₂, los valores aumentan con la temperatura (6.21<11.11) y con el tiempo de tratamiento (7.18<11.11<16.52) y en los activados con KOH se observa el mismo comportamiento respecto a la temperatura (9.40<14.16, 10.37<16.04) salvo en la muestra AK800-1, cuya capacidad es ligeramente inferior a la de la muestra activada a 600 °C. Como se ha expuesto en el Capítulo anterior, esta muestra presenta menores valores de superficie específica y volumen de microporos debido a constricciones que impiden el

acceso de la molécula de N_2 a su textura porosa. No es de extrañar, por tanto, que dichas restricciones supongan un impedimento parcial para el metano dado a su mayor tamaño. En cuanto a la proporción agente-carbón, la capacidad de adsorción también se ve afectada, incrementándose con los valores mayores ($5.70 < 9.40 < 10.37$ para la muestra activada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ y $4.12 < 14.16 < 16.04$ para la muestra activada a $800\text{ }^\circ\text{C}$). En la última serie de adsorbentes, la proporción 2 es la que genera mayores valores ($9.40 > 6.76$ para la muestra obtenida con carbonato y $6.75 > 6.17 > 5.41$ para la obtenida con oxalato) y, respecto al agente empleado, los preparados mediante carbonato cálcico presentan mayor adsorción que los preparados con oxalato cálcico ($6.76 > 5.41$, $9.40 > 6.75$). Sin embargo, si la capacidad de adsorción se expresa en gramos por litro, alguna de estas tendencias se invierte como consecuencia de que los materiales con mayor grado de activación presentan a veces una densidad menor y, por tanto, verán mermada su capacidad si esta se expresa por volumen. Por ejemplo, la muestra A950-8 tiene una capacidad del 16.52% en peso, casi tres veces superior que la de la muestra A800-4 (6.21%), mientras que, expresando la capacidad de adsorción en base volumétrica, ambos valores son similares (86.0 y $84.8\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$).

Para el elegir el material adecuado se debe llegar a una solución de compromiso teniendo en cuenta distintos factores como capacidad de adsorción, densidad, resistencia mecánica y empaquetamiento, así como rendimiento y coste del proceso de obtención.

Dado que el desarrollo de la técnica de almacenamiento de gases mediante adsorción en sólidos se encuentra de actualidad, existen numerosos datos en bibliografía de capacidades de adsorción de metano de muy diversos materiales. Algunos de ellos se encuentran recogidos, a modo de resumen, en

la Tabla 3, donde se puede observar que alguno de los valores obtenidos en este trabajo se encuentra entre los más elevados.

Tabla 3. Capacidades de adsorción de metano publicadas para algunos materiales.

Referencia y tipo de material	T (K)	P (MPa)	Capacidad (% peso)
Porosity in Carbons, cap. 11 (1995) ²			
- Zeolita 5A	298	3.5	4.9
- Zeolita 3A	298	3.5	2.5
- Carbón comercial Calgon BPL	298	3.5	8.0
- Carbón comercial Norit R3	298	3.5	9.2
Applied Surface Science 253 (2007) 5721 ⁵			
- Carbón activado C10	303	3.5	17.0
Microporous and Mesoporous Materials 124 (2009) 110 ⁶			
- Carbón activado K3802 (antracita con KOH)	298	4.0	20.8
Journal of American Chemical Society 131 (2009) 8875 ¹⁰			
- Red orgánica covalente COF-102	298	3.5	18.7
Adsorption 15 (2009) 133 ¹¹			
- Sílica Gel	298	3.5	1.4
- Sílica mesoporosa MCM41	298	3.5	3.4
- Resina de adsorción H103	298	3.5	5.3
- Red polimérica hiperentrecruzada ML-L	298	3.5	10.5
- Carbón activado AC-BY2	298	3.5	17.0
Carbon 44 (2006) 1386 ¹²			
- Carbón mesoporoso CMK-3-1.25 (template SBA-15)	275	9.0	15.4
Fuel 81 (2002) 1777 ¹³			
- Fibra de carbón activado LFC73	298	4.0	20.8
- Carbón activado KUA41701 (antracita con KOH)	298	4.0	19.1
- Carbón superactivado Maxsorb-A	298	4.0	19.7

En numerosos trabajos se ha intentado relacionar la capacidad de adsorción de metano con parámetros texturales de los materiales^{2,5,6,13}, como la superficie específica o el volumen de microporos. Dado que se asume que la molécula de metano se adsorbe en poros de tamaño estrecho, dentro del rango de los microporos, quizás resulta más apropiada la correlación con dicho volumen. Si se representan las capacidades de adsorción (en base másica) de aquellos materiales eminentemente microporosos (carbones activados con CO₂ y KOH) en función del volumen de poros que presentan para diferentes rangos de porosidad, se obtienen las relaciones lineales representadas en la Figura 9.

Los volúmenes de cada rango de porosidad se han derivado de las distribuciones de tamaño de poro obtenidas mediante simulación molecular a partir de los datos de adsorción de N₂ a 77 K. Teniendo en cuenta que algunos trabajos⁶ hacen referencia a que el metano sólo se adsorbe en los microporos más estrechos (<0.7 nm), mientras que otros⁵ sitúan el valor óptimo entre 0.8 y 1.5 nm, se han considerado dos volúmenes de microporos correspondientes a dos rangos distintos de tamaño de poro (<2 nm y 0.60-0.85 nm), para poder observar si los datos se ajustan mejor a un determinado rango. El primero engloba toda la microporosidad mientras que el segundo incluye sólo los microporos más estrechos. Los datos de los ajustes de las representaciones lineales de la Figura 9 se incluyen en la misma. La muestra C950 no se ha incluido debido a que no se han podido obtener los correspondientes valores de volumen de microporos porque la adsorción de nitrógeno en este material es prácticamente nula.

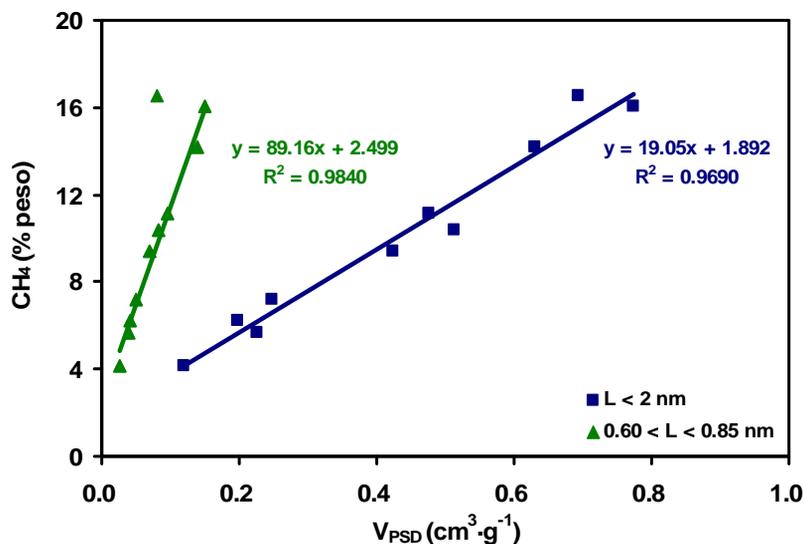


Figura 9.- Representación de la cantidad de metano adsorbida (% peso) a 273 K y 2.6 MPa en función del volumen de microporos.

Claramente existe una correlación entre ambos volúmenes de microporos y la capacidad de adsorción de metano en estas condiciones. El ajuste es mejor en el caso del volumen de microporos comprendido entre 0.6 y 0.8 nm pero hay que señalar que en este caso no se ha incluido en dicho ajuste el activado A950-8, debido a que difiere de la tendencia general que siguen el resto de las muestras. Por tanto, no es fácil llegar a una conclusión acerca de que rango de microporos es más importante en la adsorción de este gas. Parece evidente que los poros con tamaño comprendido entre 0.6 y 0.85 nm son cruciales para la adsorción de metano, pero también es cierto que los poros más anchos, que contribuyen a aumentar el volumen total de microporos, pueden tener influencia en la adsorción en estas condiciones.

3.2. Adsorción de H₂ a 77 y 273 K

Adsorción a 77 K

Las Figuras 10, 11 y 12 recogen las isotermas de adsorción de hidrógeno a 77 K, expresadas como porcentaje de la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente. Las mismas isotermas, pero expresadas por litro de adsorbente se encuentran recogidas en el Apéndice de este Capítulo (Figuras 4, 5 y 6).

Como era de esperar, la capacidad de adsorción de hidrógeno a 77 K aumenta con el grado de activación de las muestras en todos los tratamientos, ya que estos aumentan el volumen de poros en el que tiene lugar la adsorción de H₂. No obstante, la adsorción en las muestras obtenidas mediante los tratamientos con CaCO₃ y CaC₂O₄·H₂O (excepto la muestra AO950-4) es solo ligeramente superior a la del carbonizado C950 (en la zona en la que ha sido posible obtenerla). Esto indica que, como era de esperar, la porosidad ancha (mesoporos) desarrollada en estas muestras resulta inefectiva para la adsorción de este gas.

En las distribuciones de tamaño de poro incluidas en el Capítulo 4 puede observarse como esta porosidad a la que se hace referencia está constituida por mesoporos. Esta mesoporosidad no contribuye a la adsorción de hidrógeno pero disminuye considerablemente la densidad de los materiales carbonosos, lo que da lugar a valores más bajos de capacidad de adsorción por unidad de volumen.

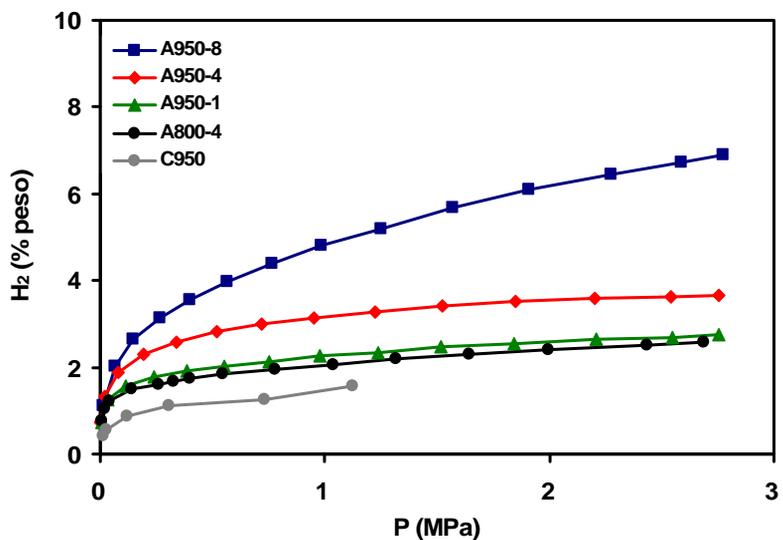


Figura 10.- Isothermas de adsorción de H₂ a 77 K de los carbones activados con CO₂.

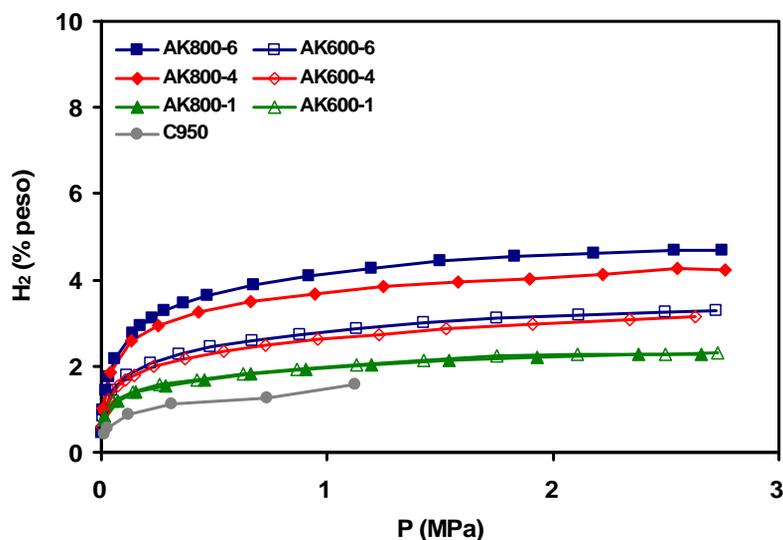


Figura 11.- Isothermas de adsorción de H₂ a 77 K de los carbones activados con KOH.

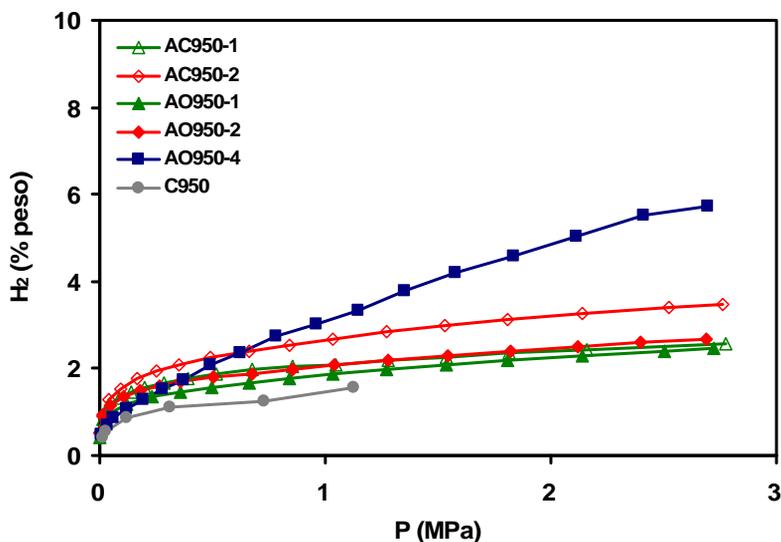


Figura 12.- Isotermas de adsorción de H₂ a 77 K de los carbones preparados con CaCO₃ y CaC₂O₄·H₂O.

Es importante mencionar el caso concreto del carbonizado de PC (C950). La porosidad de esta muestra, ya estudiada anteriormente, es totalmente inaccesible a las moléculas de N₂ a la temperatura de 77 K y presenta una difusión restringida hacia las moléculas de CO₂ a 273 K. Sin embargo, su porosidad resulta accesible a las moléculas de H₂ a 77 K, aunque también presenta problemas de difusión que dan lugar a elevados tiempos de equilibrio (Figura 13). Por ello, la medida de esta isoterma se llevó a cabo mediante puntos diarios con desgasificación de la muestra entre estos. En estas condiciones, no se ha podido alcanzar la zona de presiones más elevadas ya que el último punto, cuya presión inicial es la mayor posible de acuerdo a las limitaciones técnicas del equipo (3.0 MPa), alcanza el equilibrio de adsorción a una presión de 1.1 MPa.

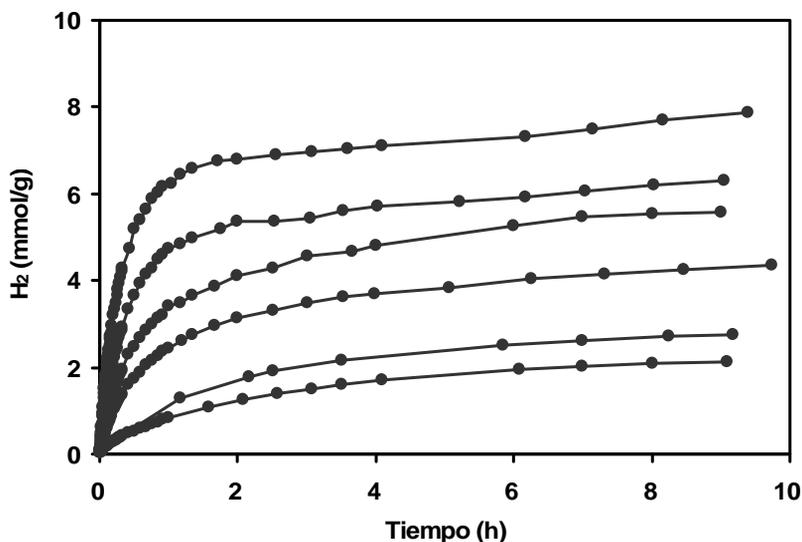


Figura 13.- Tiempo de equilibrio de adsorción de H₂ a 77 K sobre la muestra C950 a distintas presiones iniciales (0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 y 3.0 MPa).

En cualquier caso esta muestra C950 presenta una capacidad de adsorción de hidrógeno considerable y similar a la de carbones con bajo grado de activación. Este hecho es más evidente si la adsorción se expresa volumétricamente, debido a la elevada densidad que presenta. Esto destaca la importancia de la porosidad más estrecha, no detectable mediante adsorción de N₂, en la adsorción de hidrógeno. Por otro lado, se vuelve a poner de manifiesto la marcada dificultad que encuentran las moléculas de adsorbato para acceder a la textura microporosa de esta muestra. Cuando se discutieron las características texturales del carbonizado (Apartado 2, Capítulo III) ya se mencionó que es inusual para un material carbonoso los tiempos de equilibrio en la adsorción de CO₂ a 273 K que presenta esta muestra. Ahora, se puede comprobar que la accesibilidad restringida afecta incluso a la adsorción de

moléculas tan pequeñas como la de H₂, caracterizadas, por lo general, por tiempos de equilibrio de adsorción rapidísimos.

La capacidades de adsorción a la presión máxima alcanzada (2.6 MPa), expresadas en función de la masa y el volumen de adsorbente, están recopiladas en la Tabla 4. Al igual que en el apartado correspondiente a la adsorción de metano, la Tabla 5 contiene algunos valores de capacidades de adsorción de hidrógeno a baja temperatura de diferentes materiales encontrados en la bibliografía reciente.

Tabla 4. Capacidades de adsorción de hidrógeno a 77 K y 2.6 MPa.

Muestra	% peso	g·l ⁻¹
C950	-	-
A800-4	2.55	34.9
A950-1	2.71	36.0
A950-4	3.64	31.1
A950-8	6.75	35.1
AK600-1	2.30	31.0
AK600-4	3.13	37.7
AK600-6	3.27	32.6
AK800-1	2.27	28.4
AK800-4	4.25	37.9
AK800-6	4.68	36.3
AC950-1	2.54	12.4
AC950-2	3.42	7.8
AO950-1	2.42	11.0
AO950-2	2.66	7.5
AO950-4	5.67	16.8

Tabla 5. Capacidades de adsorción de hidrógeno a bajas temperaturas publicadas para algunos materiales.

Referencia y tipo de material	T (K)	P (MPa)	Capacidad (% peso)
International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 3091 ¹⁴ - Fibra de carbón activado (Donacarbo SL con KOH)	77	4.0	3.8
Journal of American Chemical Society 131 (2009) 2159 ¹⁰ - Polímero metalorgánico isoestructurado NOTT-103	77	6.0	7.8
Journal of American Chemical Society 131 (2009) 8875 ¹⁵ - Red orgánica covalente COF-102	77	3.5	7.2
Carbon 43 (2005) 2209 ¹⁶ - Carbón activado I	77	4.8	4.5
International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 2504 ⁸ - Fibra de carbón activado ACF	77	10	6.0
- Nanohorns de carbono de pared simple SWNH-773	77	10	4.0
- Nanotubos de carbono de pared simple r-SWNT	77	10	3.5
Carbon 45 (2007) 293 ¹⁷ - Carbón activado KUA5 (antracita con KOH)	77	4.0	5.6
Microporous and Mesoporous Materials 98 (2007) 89 ¹⁸ - Carbón activado K-4-N-500 (Q, agrifolia con KOH)	77	0.1	2.7
Journal of Alloys and Compounds 379 (2004) 280 ¹⁹ - Carbón activado PC75 (carbón de PET con CO ₂)	77	0.1	2.3
Journal of Alloys and Compounds 404-406 (2005) 399 ²⁰ - Red organometálica MOF-5	77	4.3	1.6
Microporous and Mesoporous Materials 79 (2005) 121 ²¹ - Carbón mesoporoso CS48 (template MCM-48)	77	1.0	3.5

Como puede observarse, los valores alcanzados por las muestras A950-8 (6.75%) y AK800-6 (4.68%) se encuentran entre los mayores publicados para carbones y otro tipo de materiales en estas condiciones de

presión y temperatura. El análisis de los datos expresados en base volumétrica pone de manifiesto que las diferencias entre los activados con CO₂ y KOH se atenúan, resultando todos los valores en torno a 30 g·l⁻¹. Un caso especial lo constituye la muestra AO950-4, que presenta un elevado porcentaje en peso de hidrógeno adsorbido (5.7%) pero sin embargo, una vez realizada la conversión a términos volumétricos, su rendimiento como adsorbente resulta enormemente mermado.

Adsorción a 273 K

La capacidad de adsorción de hidrógeno disminuye dramáticamente si la adsorción no se lleva a cabo a presiones criogénicas, tal y como cabe esperar en un proceso de fisorción. Las isothermas de adsorción de hidrógeno a 273 K, expresadas en base másica, se encuentran incluidas en las Figuras 14, 15 y 16 mientras que las expresadas en base volumétrica están recogidas en el Apéndice de este Capítulo (Figuras 7, 8 y 9). Las Tablas 6 y 7 recogen respectivamente los valores de las capacidades de adsorción obtenidos a 2.6 MPa (por gramo y por litro de adsorbente) de las muestras objeto de estudio, así como valores publicados en bibliografía para algunos materiales, junto con las condiciones a las que se llevó a cabo la adsorción.

La baja capacidad de adsorción que presentan los materiales es un comportamiento común en el caso de fisorción de hidrógeno a temperaturas cercanas a la ambiental, como ya se ha indicado, y actualmente es el mayor inconveniente que presentan los sistemas de almacenamiento de hidrógeno mediante adsorción en sólidos. También resulta bastante común la relación lineal entre los valores de adsorción y la presión de equilibrio a estas temperaturas.

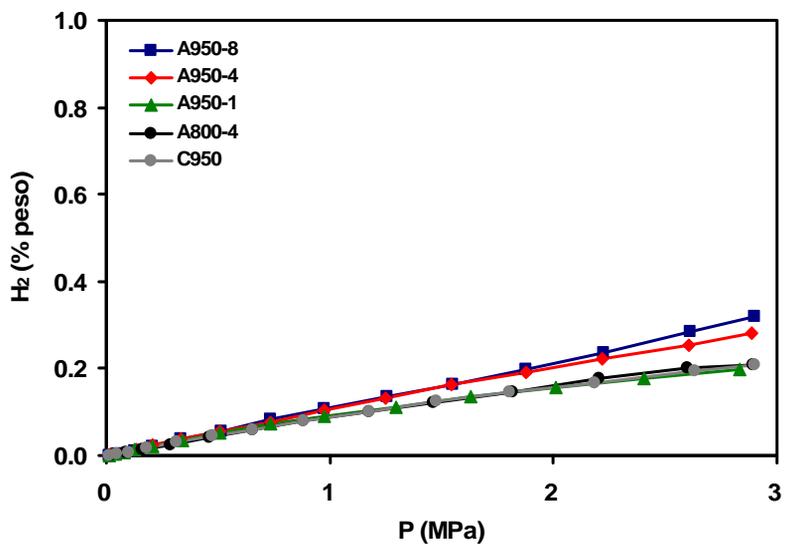


Figura 14.- Isothermas de adsorción de H₂ a 273 de los carbones activados con CO₂.

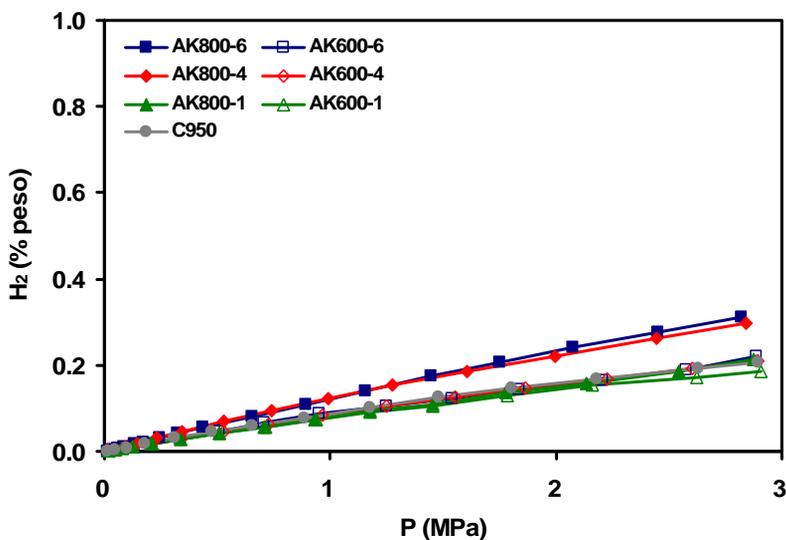


Figura 15.- Isothermas de adsorción de H₂ a 273 K de los carbones activados con KOH.

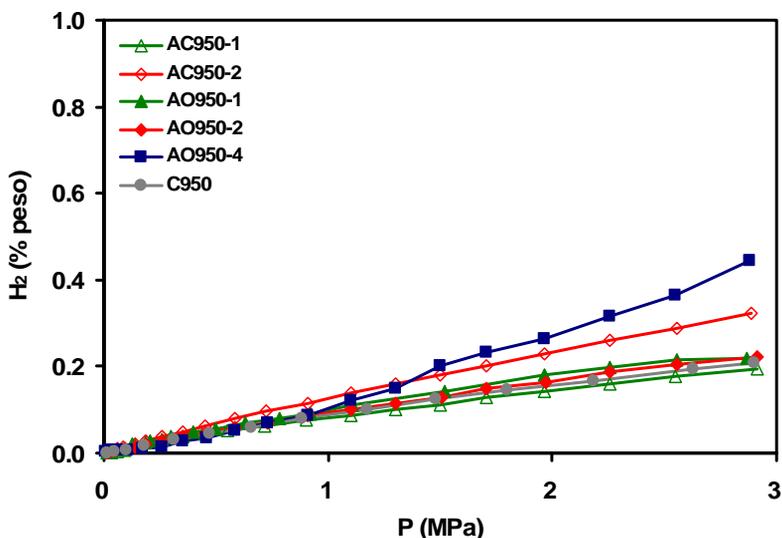


Figura 16.- Isotermas de adsorción de H₂ a 273 K de los carbones preparados con CaCO₃ y CaC₂O₄·H₂O.

Las isotermas de la mayoría de los activados son muy similares a las del carbonizado C950, lo cual indica que los distintos tratamientos no mejoran significativamente la capacidad de adsorción a esta temperatura. Únicamente en las muestras con alto grado de activación (A950-4, A950-8, AK800-4, AK800-6, AC950-2 y AO950-4) se observa un ligero aumento de dicha capacidad en % en peso (Figuras 14-16) que, sin embargo, queda anulado si dicha capacidad se expresa volumétricamente (Figuras 7-9 del Apéndice). La muestra con mayor densidad, C950, es la que presenta la mayor capacidad por volumen ($2.88 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$).

Los valores aquí presentados son similares a los publicados para otros materiales carbonosos, pero desafortunadamente se encuentran lejos de los requerimientos industriales y de los objetivos fijados por las diferentes agencias estatales de energía.

Tabla 6. Capacidades de adsorción de hidrógeno a 273 K y 2.6 MPa.

Muestra	% peso	g·l ⁻¹
C950	0.191	2.88
A800-4	0.200	2.73
A950-1	0.187	2.48
A950-4	0.254	2.17
A950-8	0.284	1.48
AK600-1	0.172	2.32
AK600-4	0.191	2.29
AK600-6	0.193	1.92
AK800-1	0.190	2.37
AK800-4	0.275	2.45
AK800-6	0.292	2.26
AC950-1	0.181	0.88
AC950-2	0.294	0.67
AO950-1	0.215	0.98
AO950-2	0.208	0.59
AO950-4	0.377	1.12

Tabla 7. Capacidades de adsorción de hidrógeno a temperaturas cercanas a la ambiental publicadas para algunos materiales.

Referencia y tipo de material	T (K)	P (MPa)	Capacidad (% peso)
International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 3091 ¹⁵			
- Fibra de carbón activado (Donacarbo SL con KOH)	298	20	1.0
Carbon 43 (2005) 2209 ¹⁶			
- Carbón activado I	298	6.5	0.50
International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 2504 ⁸			
- Carbón superactivado Maxsorb	303	10	0.67
- Fibra de carbón activado ACF	303	10	0.52
- Nanohorns de carbono de pared simple SWNH-773	303	10	0.55
- Nanotubos de carbono de pared simple n-SWNT	303	10	0.50
- Nanofibra de grafito GNF-g	303	10	0.22
Carbon 45 (2007) 293 ²⁰			
- Carbón activado KUA5 (antracita con KOH)	298	20/50	1.2/2.7
Microporous and Mesoporous Materials 79 (2005) 121			
- Carbón mesoporoso CS48 (template MCM-48)	298	6.8	0.20

Relación entre la capacidad de adsorción y el volumen de microporos

Al igual que en el caso del metano, se han intentado correlacionar la capacidad de adsorción de H₂ con, en la mayoría de los casos, el volumen de microporos. El problema radica en la elección del volumen de microporos utilizar. En la bibliografía se describen diferentes correlaciones usando el volumen total de microporos a partir de los datos de adsorción de N₂ a 77K, el volumen de microporos obtenido a partir de aplicación de la ecuación de DR a los datos de adsorción de CO₂ a 273 K, el volumen de microporos menor de

un tamaño específico (1.3 nm) o el volumen de microporos de tamaño medio obtenido mediante el método t-plot^{8,15-18,20}.

En el caso de los materiales estudiados en este Capítulo, los volúmenes empleados han sido los obtenidos a partir de las distribuciones de tamaño de poro calculadas mediante simulación molecular del proceso de adsorción a partir de los datos de N₂ a 77 K. Este método permite acotar con gran exactitud el volumen de poros para un rango de tamaño definido. De forma similar a como sucedía con el metano, se han encontrado dos correlaciones utilizando dos volúmenes de microporos distintos: el volumen total acumulado hasta 2 nm, que incluye todos los microporos, y el volumen de poros de tamaño comprendido entre 0.60 y 0.85 nm ya que dentro de este intervalo se encuentra el valor de tamaño de poro que se considera óptimo para la adsorción de la molécula de hidrógeno (0.6 nm)^{7,8}.

Las representaciones para ambas temperaturas de adsorción y los datos de los ajustes correspondientes se encuentran recogidos en las Figuras 17 y 18. La muestra C950 tampoco se incluye por la baja adsorción de nitrógeno que presenta, lo cual no permite obtener la distribución de tamaño de poro, como ya se ha mencionado.

Como en el caso del metano, existe una correlación clara entre los volúmenes de microporos y las capacidades de adsorción de hidrógeno. En este caso también ha sido necesario eliminar de algunos ajustes (todos salvo L<2 nm a 273 K) los valores correspondientes al carbón activado A950-8 que, de nuevo, se sale de la tendencia de las demás muestras.

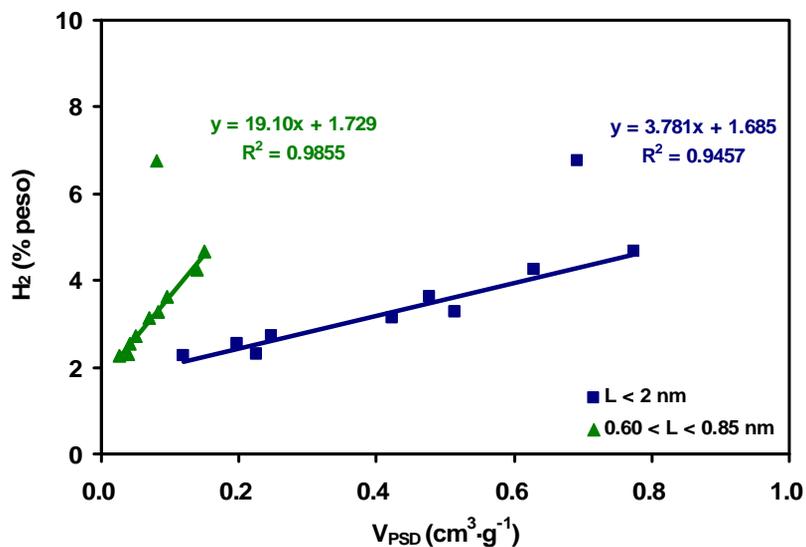


Figura 17.- Representación de la cantidad de hidrógeno adsorbida (% peso) a 77 K y 2.6 MPa en función del volumen de microporos.

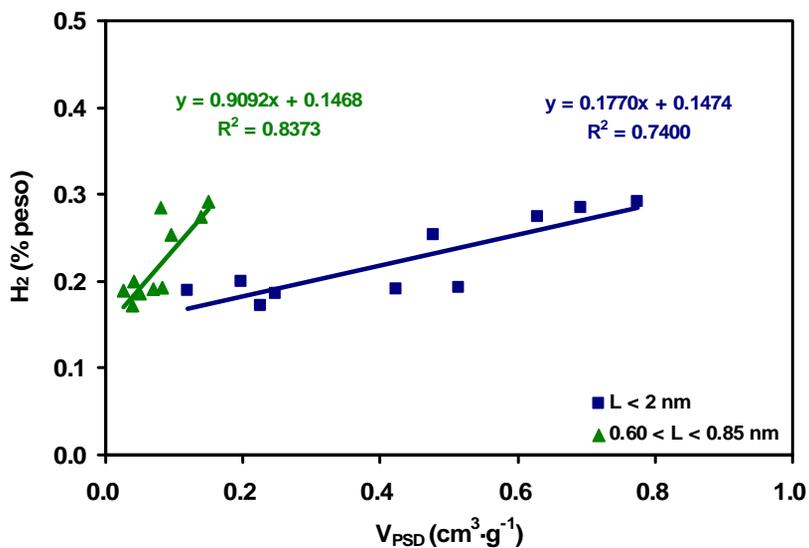


Figura 18.- Representación de la cantidad de hidrógeno adsorbida (% peso) a 273 K y 2.6 MPa en función del volumen de microporos.

La correlación es peor para la adsorción a 273 K pero hay que tener en cuenta que valores tan bajos de adsorción pueden generar mayores errores relativos. A 77 K, ambas correlaciones se ajustan bastante bien obteniéndose coeficientes de regresión elevados siendo el correspondiente al volumen de poros de tamaños entre 0.6 y 0.8 ligeramente superior (0.986 frente a 0.946). Esto refleja, en contra de lo que cabría esperar en un principio, la importancia de poros mayores de 1 nm en la adsorción de H₂ a 77 K. Conclusiones similares ya se habían descrito previamente para otros materiales carbonosos²¹ y se atribuía a la elevada presión relativa que se alcanza en estas condiciones de adsorción.

Como se ha mencionado anteriormente, la muestra A950-8 se desvía de la tendencia lineal del resto de muestras, especialmente en el caso de la adsorción de H₂ a 77 K. Este comportamiento no es fácilmente explicable. Esta muestra no contiene cenizas y ha sido activada mediante CO₂ por lo que no parece factible relacionar la cantidad adsorbida de hidrógeno con algo distinto a un proceso de fisisorción, de manera que dicha adsorción tan elevada debe estar de alguna manera relacionada con los parámetros texturales. Es posible que esta muestra contenga una cierta cantidad de microporos muy estrechos que no se detectan en la adsorción de nitrógeno y que probablemente se hayan subestimado en la adsorción de CO₂. Estos poros muy estrechos pueden tener también una gran importancia en la adsorción de H₂ a 77 K, tal y como sucede con muestra C950, la cual no presenta prácticamente adsorción de N₂ y sin embargo adsorbe una cantidad bastante elevada de H₂ a 77 K.

Todos estos resultados indican que la capacidad de fisisorción de estos materiales carbonosos es independiente de la naturaleza y de la estructura de

los carbones y sólo depende de los parámetros texturales. Esta debe ser la razón por la cual materiales carbonosos de muy diversos orígenes y precursores se comportan de manera similar frente a la adsorción de CH_4 y H_2 .

3.3. Adsorción de CO_2 a 273 K

Las Figuras 19, 20 y 21 contienen las isotermas completas de adsorción de CO_2 a 273 K. Los datos experimentales han permitido cubrir prácticamente todo el rango de presiones relativas aunque no ha sido posible obtener el último tramo (0.8-1) debido a la imposibilidad de medir en el equipo presiones superiores a 3 MPa.

En la zona de bajas presiones relativas las isotermas son muy similares pero, a medida que aumenta la presión, la capacidad de adsorción aumenta respecto a la del material de referencia (C950) y dicha adsorción se ve favorecida por el aumento de las variables de tratamiento: temperatura, tiempo y proporción agente-material de partida.

Se observa también que las muestras fundamentalmente microporosas (C950, activados con CO_2 de bajo grado de activación y serie AK completa) presentan isotermas tipo I de la clasificación BDDT²²⁻²⁴, siendo las curvas más paralelas al eje x y los codos más estrechos conforme la porosidad es más estrecha y homogénea. Los materiales que presentan distribuciones muy anchas del tamaño de poro e incluso mesoporos (A950-4, A950-8 y los preparados con carbonato y oxalato cálcicos) presentan un ascenso de la rama lineal a partir de presiones relativas medias.

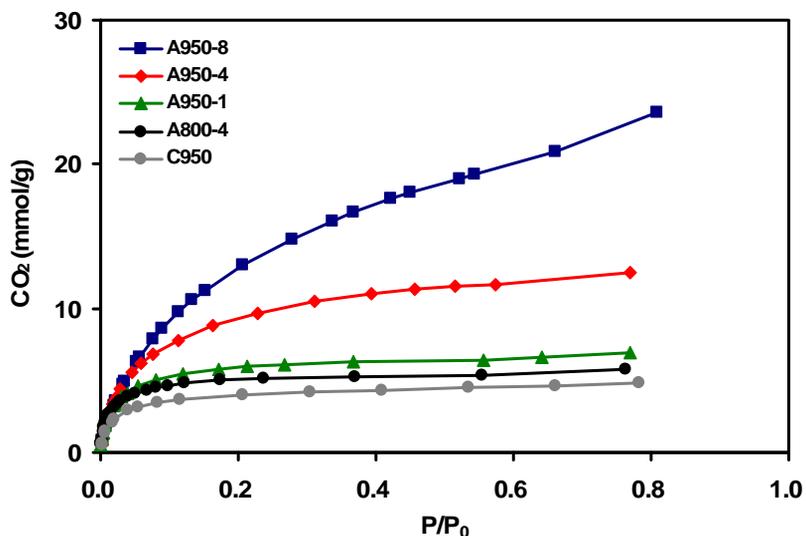


Figura 19.- Isothermas de adsorción de CO₂ a 273 K de los carbones activados con CO₂.

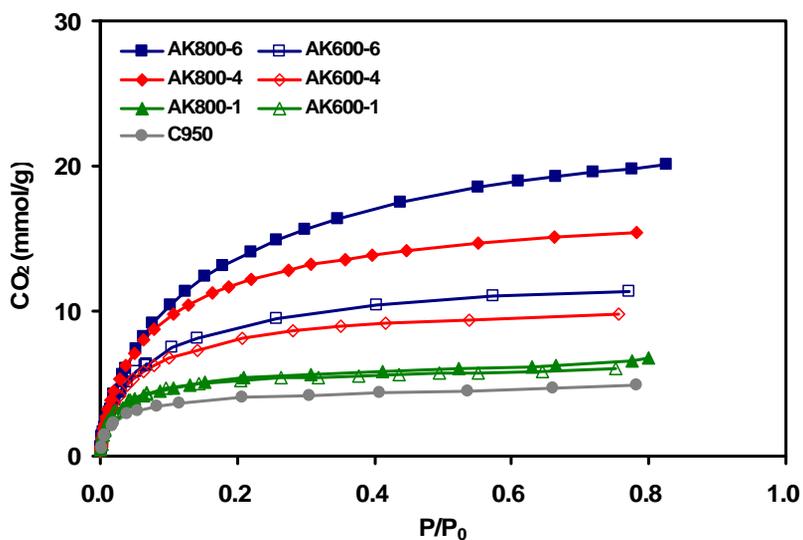


Figura 20.- Isothermas de adsorción de CO₂ a 273 K de los carbones activados con KOH.

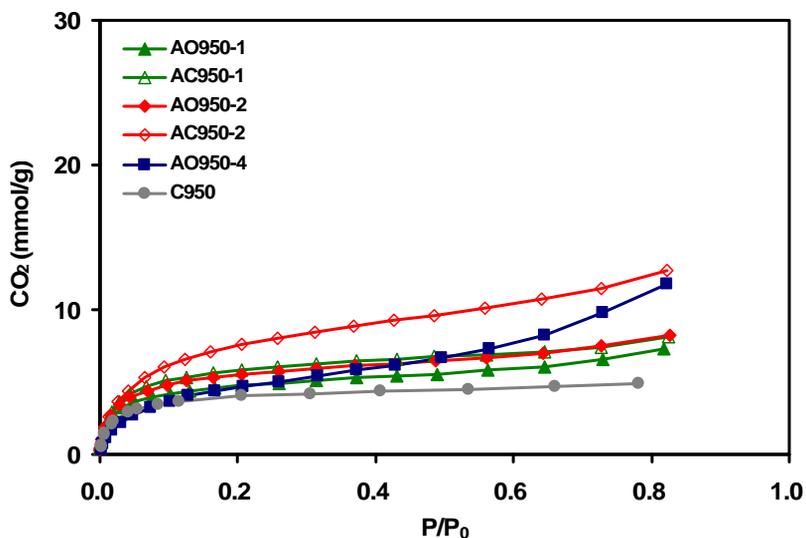


Figura 21.- Isotermas de adsorción de CO_2 a 273 K de los carbones preparados con CaCO_3 y $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) se han obtenido los parámetros texturales para las diferentes muestras (S_{DR} , V_0 , E_0 y L_0) a partir de los datos de adsorción de CO_2 a 273 K a altas presiones (Tabla 8). Las representaciones gráficas de los ajustes se encuentran recogidos en el Apéndice de este Capítulo (Figuras 10-25).

Tabla 8. Parámetros texturales obtenidos aplicando DR a la adsorción de CO₂.

<i>Muestra</i>	S_{DR} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_0 ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	E_0 ($kJ \cdot mol^{-1}$)	L_0 (<i>nm</i>)
C950	529	0.19	28.9	0.62
A800-4	665	0.24	31.0	0.55
A950-1	769	0.28	29.3	0.60
A950-4	1244	0.45	24.7	0.81
A950-8	1505	0.55	22.4	0.99
AK600-1	669	0.24	30.6	0.56
AK600-4	993	0.36	27.6	0.66
AK600-6	1090	0.40	26.9	0.70
AK800-1	703	0.26	28.8	0.62
AK800-4	1596	0.58	24.3	0.84
AK800-6	1763	0.64	23.0	0.93
AC950-1	776	0.28	29.0	0.61
AC950-2	937	0.34	27.5	0.67
AO950-1	629	0.23	30.3	0.57
AO950-2	725	0.26	29.9	0.58
AO950-4	590	0.21	25.5	0.76

En la Tabla 9 se comparan los valores de volumen de microporos (V_0) y tamaño medio de poro (L_0) con los obtenidos en el Capítulo anterior a partir de la adsorción de N₂ a 77 K, $V_0(N_2)$ y $L_0(N_2)$, y de CO₂ a 273 K a presiones subatmosféricas, $V_0(CO_2)$ y $L_0(CO_2)$.

En el caso de que las muestras tengan una porosidad totalmente accesible a ambos adsorbatos (N₂ y CO₂), lo cual no ocurre en todos los casos, los volúmenes $V_0(N_2)$ y $V_0(CO_2AP, \text{ alta presión})$ deben ser similares ya que la adsorción de ambos ocurre en todo el rango de microporosidad.

Tabla 9. Volumen de microporos y tamaño de poro medio procedentes de la aplicación de la ecuación de DR a los datos de adsorción de N₂ a 77 K y de CO₂ a 273 K a presiones subatmosféricas y a elevadas presiones.

<i>Muestra</i>	$V_0(N_2)$ (cm ³ ·g ⁻¹)	$L_0(N_2)$ (nm)	$V_0(CO_2)$ (cm ³ ·g ⁻¹)	$L_0(CO_2)$ (nm)	$V_0(CO_2AP)$ (cm ³ ·g ⁻¹)	$L_0(CO_2AP)$ (nm)
C950	-	-	0.23	0.62	0.19	0.62
A800-4	0.21	0.68	0.27	0.59	0.24	0.55
A950-1	0.27	0.73	0.31	0.62	0.28	0.60
A950-4	0.52	1.26	0.38	0.74	0.45	0.81
A950-8	0.72	1.48	0.42	0.83	0.55	0.99
AK600-1	0.24	0.75	0.26	0.58	0.24	0.56
AK600-4	0.46	1.19	0.33	0.64	0.36	0.66
AK600-6	0.55	1.33	0.34	0.68	0.40	0.70
AK800-1	0.13	1.29	0.27	0.62	0.26	0.62
AK800-4	0.71	1.32	0.51	0.77	0.58	0.84
AK800-6	0.88	1.47	0.49	0.82	0.64	0.93
AC950-1	0.26	0.94	0.27	0.61	0.28	0.61
AC950-2	0.37	1.18	0.31	0.67	0.34	0.67
AO950-1	0.13	1.26	0.22	0.57	0.23	0.57
AO950-2	0.25	0.89	0.25	0.59	0.26	0.58
AO950-4	0.23	1.34	0.20	0.73	0.21	0.76

Comparando los distintos volúmenes de microporos obtenidos, se puede observar la existencia de tres grupos de materiales⁹:

- Carbones en los que existen constricciones que dificultan la adsorción de las moléculas de N₂ (C950, A800-4, A950-1, AK800-1 y AO950-1) y por lo tanto presentan un valor de $V_0(N_2)$ inferior a los correspondientes a CO₂. Además, $V_0(CO_2)$ y $V_0(CO_2AP)$ son bastante similares, indicando que principalmente contienen microporosidad estrecha.

- Carbones cuyos volúmenes de microporos obtenidos por adsorción de N_2 , CO_2 a presiones subatmosféricas y CO_2 a altas presiones prácticamente coinciden (AK600-1, AC950-1 y AO950-2), mostrando la homogeneidad de la microporosidad (esencialmente microporosidad estrecha). El tamaño de poro medio obtenido, que puede servir de aproximación de la distribución de tamaño de poro, refleja claramente la homogeneidad de la microporosidad de estas muestras.

- El resto de materiales (A950-4, A950-8, AK600-4, AK600-4, AK800-4, AK800-6, AC950-2 y AO950-4), presenta valores similares de $V_0(N_2)$ y $V_0(CO_2AP)$, pero son superiores a los valores de $V_0(CO_2)$. Esto indica que las muestras contienen supermicroporosidad, que no se mide completamente mediante adsorción de CO_2 a presiones subatmosféricas, debido a que en esas condiciones el CO_2 sólo se adsorbe en poros menores de 1nm. Esta distribución más ancha de la microporosidad también se deduce de los valores de L_0 .

CONCLUSIONES

El análisis de los resultados de adsorción de CH_4 , H_2 y CO_2 sobre los adsorbentes carbonosos permite concluir:

- El carbonizado resultante de la pirólisis de PC no presenta adsorción de metano a 273 K. No obstante, presenta adsorción de H_2 aunque se observan fenómenos de difusión restringida a 77 K. Esto indica que sólo las moléculas de H_2 (menor tamaño) son capaces de acceder a la porosidad de esta muestra, caracterizada por una baja accesibilidad, como ya se comentó en el Capítulo 3.
 - En cambio, todas las muestras activadas presentan adsorción significativa de H_2 a 77 K y CH_4 a 273 K, especialmente aquellas con mayor grado de activación (A950-8 y AK800-6). Éstas alcanzan capacidades de adsorción similares a los valores más altos descritos en la bibliografía actual.
 - No obstante, las muestras con mayor grado de quemado presentan densidades considerablemente menores, lo que les hace perder eficacia si la capacidad de adsorción se expresa en base volumétrica.
 - De las tres series de muestras activadas, aquellas preparadas con CaCO_3 y CaC_2O_4 son las que resultan menos eficaces para el almacenamiento de hidrógeno y metano debido a que gran parte de su porosidad está constituida por meso y macroporos, inefectivos para la adsorción de estos gases.
 - En las muestras eminentemente microporosas, se ha observado una relación lineal entre el volumen de microporos y la capacidad de adsorción, tanto para hidrógeno como para metano. Esta relación, ya descrita
-

anteriormente en bibliografía para distintos parámetros texturales, se corrobora aquí para los volúmenes de microporos calculados a partir de las PSDs obtenidas mediante simulación molecular.

- Las isothermas de adsorción de CO₂ a 273 K hasta presiones cercanas a la de saturación proporcionan información textural complementaria a los datos de adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K a presiones subatmosféricas para el análisis textural.
-

BIBLIOGRAFÍA

1. Página web de la UNCTAD (Conferencia de las Naciones Unidas sobre Comercio y Desarrollo): www.unctad.org/infocomm/espagnol/gas/plane.htm
 2. Parkyn N.D., Quinn D.F. *Natural Gas Adsorbed on Carbon*. In: Patrick J.W., editor. **Porosity in Carbons**, Edward Arnold, Great Britain, 1995, 291-325.
 3. Página web de la Comisión Europea: www.ec.europa.eu/research/leaflets/h2/index_es.html
 4. Página web del Departamento de Energía de los Estados Unidos (Eficiencia Energética y Energía Renovable): www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/index/html
 5. Bastos-Neto M., Canabrava D.V., Torres A.E.B., Rodriguez-Castellon E., Jimenez-Lopez A., Azevedo D.C.S., Cavalcante C.L. *Effects of textural and surface characteristics of microporous activated carbons on the methane adsorption capacity at high pressures*. **Applied Surface Science** 2007, 253 (13), 5721-5725.
 6. Alcaniz-Monge J., Lozano-Castello D., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. *Fundamentals of methane adsorption in microporous carbons*. **Microporous and Mesoporous Materials** 2009, 124 (1-3), 110-116.
 7. Cabria I., Lopez M.J., Alonso J.A. *The optimum average nanopore size for hydrogen storage in carbon nanoporous materials*. **Carbon** 2007, 45 (13), 2649-2658.
 8. Jorda-Beneyto M., Suarez-Garcia F., Lozano-Castello D., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. *Hydrogen storage on chemically activated carbons and carbon nanomaterials at high pressures*. **Carbon** 2007, 45 (2), 293-303.
 9. de la Casa-Lillo M.A. **Fibras de Carbón y Carbones Activados: Caracterización y Aplicaciones en Separación y Almacenamiento de Gases**. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante, 1999.
 10. Furukawa H., Yaghi O.M. *Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications*. **Journal of the American Chemical Society** 2009, 131 (25), 8875-8883.
 11. Sun Y., Liu C.M., Su W., Zhou Y.P., Zhou L. *Principles of methane adsorption and natural gas storage*. **Adsorption-Journal of the International Adsorption Society** 2009, 15 (2), 133-137.
 12. Liu X.W., Zhou L., Li J.W., Sun Y., Su W., Zhou Y.P. *Methane sorption on ordered mesoporous carbon in the presence of water*. **Carbon** 2006, 44 (8), 1386-1392.
 13. Lozano-Castello D., Alcaniz-Monge J., de la Casa-Lillo M., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. *Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials*. **Fuel** 2002, 81 (14), 1777-1803.
 14. Lin X., Telepeni I., Blake A.J., Dailly A., Brown C.M., Simmons J.M., Zoppi M., Walker G.S., Thomas K.M., Mays T.J. *High capacity hydrogen adsorption in Cu(II) tetracarboxylate framework materials: the role of pore size, ligand functionalization, and exposed metal sites*. **Journal of the American Chemical Society** 2009, 131 (6), 2159-2171.
 15. Panella B., Hirscher M., Roth S. *Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures*. **Carbon** 2005, 43 (10), 2209-2214.
 16. Xu W.C., Takahashi K., Matsuo Y., Hattori Y., Kumagai M., Ishiyama S., Kaneko K., Iijima S. *Investigation of hydrogen storage capacity of various carbon materials*. **International Journal of Hydrogen Energy** 2007, 32 (13), 2504-2512.
-

17. Figueroa-Torres M.Z., Robau-Sanchez A., De la Torre-Saenz L., Aguilar-Elguezabal A. *Hydrogen adsorption by nanostructured carbons synthesized by chemical activation*. **Microporous and Mesoporous Materials** 2007, 98 (1-3), 89-93.
 18. Parra J.B., Ania C.O., Arenillas A., Rubiera F., Palacios J.M., Pis J.J. *Textural development and hydrogen adsorption of carbon materials from PET waste*. **Journal of Alloys and Compounds** 2004, 379 (1-2), 280-289.
 19. Hirscher M., Panella B. *Nanostructures with high surface area for hydrogen storage*. **Journal of Alloys and Compounds** 2005, 404, 399-401.
 20. Gadiou R., Saadallah S.E., Piquero T., David P., Parmentier J., Vix-Guterl C. *The influence of textural properties on the adsorption of hydrogen on ordered nanostructured carbons*. **Microporous and Mesoporous Materials** 2005, 79 (1-3), 121-128.
 21. Kunowsky M., Weinberger B., Darkrim F.L., Suarez-Garcia F., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. *Impact of the carbonisation temperature on the activation of carbon fibres and their application for hydrogen storage*. **International Journal of Hydrogen Energy** 2008, 33 (12), 3091-3095.
 22. Rodriguez-Reinoso F., Linares-Solano A. *Microporous structure of activated carbons as revealed by adsorption methods*. In: Thrower P.A., editor. **Chemistry and Physics of Carbon**, vol 21, Marcel Dekker, New York, 1989.
 23. Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli F. **Active Carbon**. Marcel Dekker, New York, 1988.
 24. Gregg S.J., Sing K.S.W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Academic Press, London, 1982.
-

FIGURAS INCLUIDAS EN ESTE APÉNDICE

Figura 1	Isotermas de adsorción de CH ₄ (g/l) a 273 K de los carbones activados con CO ₂
Figura 2	Isotermas de adsorción de CH ₄ (g/l) a 273 K de los carbones activados con KOH
Figura 3	Isotermas de adsorción de CH ₄ (g/l) a 273 K de los carbones preparados con CaCO ₃ y CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O
Figura 4	Isotermas de adsorción de H ₂ (g/l) a 77 K de los carbones activados con CO ₂
Figura 5	Isotermas de adsorción de H ₂ (g/l) a 77 K de los carbones activados con KOH
Figura 6	Isotermas de adsorción de H ₂ (g/l) a 77 K de los carbones preparados con CaCO ₃ y CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O
Figura 7	Isotermas de adsorción de H ₂ (g/l) a 273 K de los carbones activados con CO ₂
Figura 8	Isotermas de adsorción de H ₂ (g/l) a 273 K de los carbones activados con KOH
Figura 9	Isotermas de adsorción de H ₂ (g/l) a 273 K de los carbones preparados con CaCO ₃ y CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O
Figura 10	Curva DR para la adsorción de CO ₂ a 273 K de la muestra C950.
Figura 11	Curva DR para la adsorción de CO ₂ a 273 K de la muestra A800-4.
Figura 12	Curva DR para la adsorción de CO ₂ a 273 K de la muestra A950-1.
Figura 13	Curva DR para la adsorción de CO ₂ a 273 K de la muestra A950-4.
Figura 14	Curva DR para la adsorción de CO ₂ a 273 K de la muestra A950-8.
Figura 15	Curva DR para la adsorción de CO ₂ a 273 K de la muestra AK600-1.

Figura 16	Curva DR para la adsorción de CO ₂ a 273 K de la muestra AK600-4.
Figura 17	Curva DR para la adsorción de CO ₂ a 273 K de la muestra AK600-6.
Figura 18	Curva DR para la adsorción de CO ₂ a 273 K de la muestra AK800-1.
Figura 19	Curva DR para la adsorción de CO ₂ a 273 K de la muestra AK800-4.
Figura 20	Curva DR para la adsorción de CO ₂ a 273 K de la muestra AK800-6.
Figura 21	Curva DR para la adsorción de CO ₂ a 273 K de la muestra AC950-1.
Figura 22	Curva DR para la adsorción de CO ₂ a 273 K de la muestra AC950-2.
Figura 23	Curva DR para la adsorción de CO ₂ a 273 K de la muestra AO950-1.
Figura 24	Curva DR para la adsorción de CO ₂ a 273 K de la muestra AO950-2.
Figura 25	Curva DR para la adsorción de CO ₂ a 273 K de la muestra AO950-4.

ADSORCIÓN CH₄

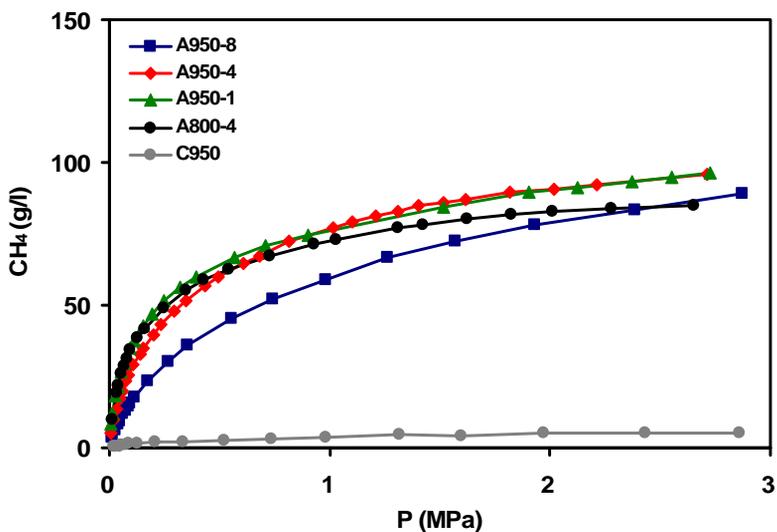


Figura 1.- Isothermas de adsorción de CH₄ (g/l) a 273 K de los carbones activados con CO₂.

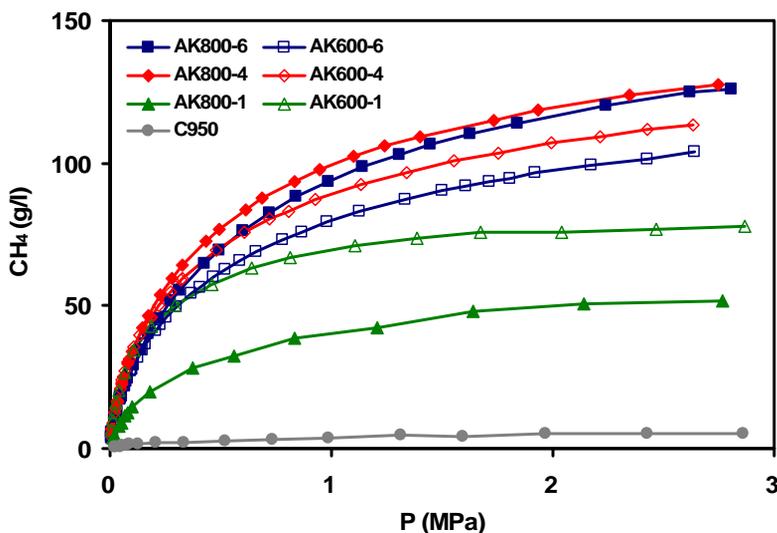


Figura 2.- Isothermas de adsorción de CH₄ (g/l) a 273 K de los carbones activados con KOH.

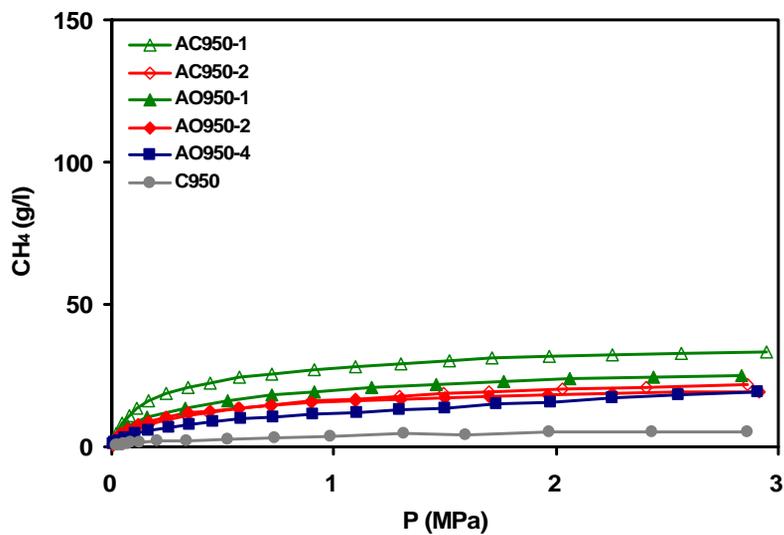


Figura 3.- Isothermas de adsorción de CH₄ (g/l) a 273 K de los carbones preparados con CaCO₃ y CaC₂O₄·H₂O.

ADSORCIÓN H₂

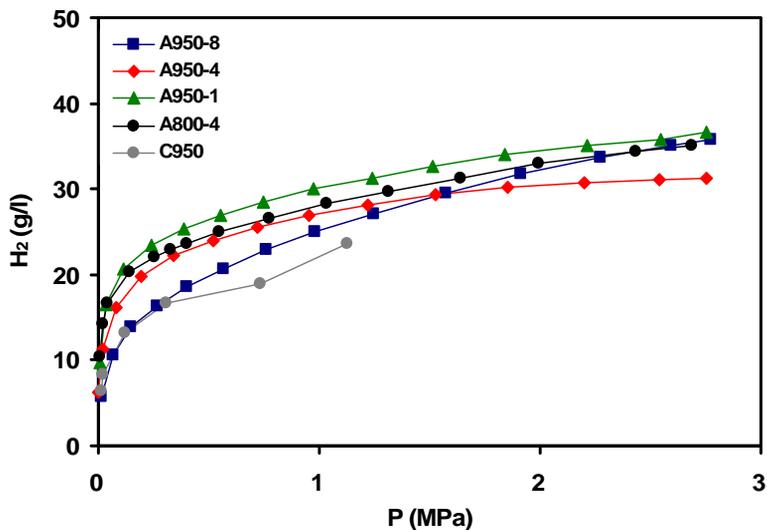


Figura 4.- Isothermas de adsorción de H₂ (g/l) a 77 K de los carbones activados con CO₂.

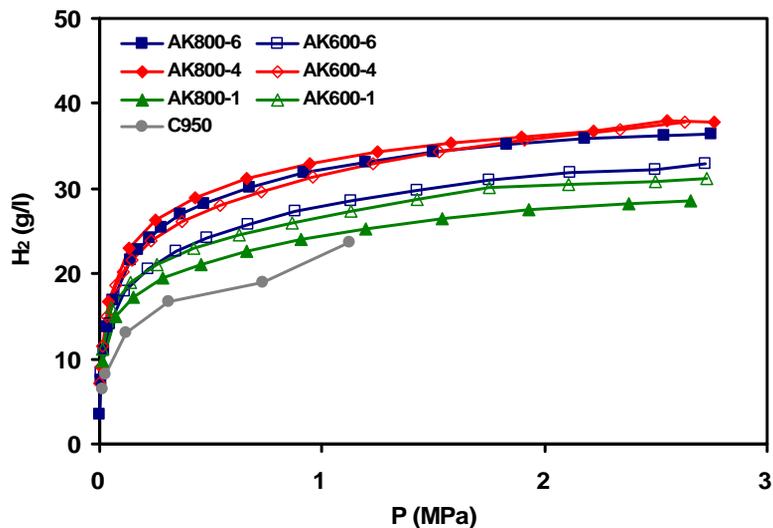


Figura 5.- Isothermas de adsorción de H₂ (g/l) a 77 K de los carbones activados con KOH.

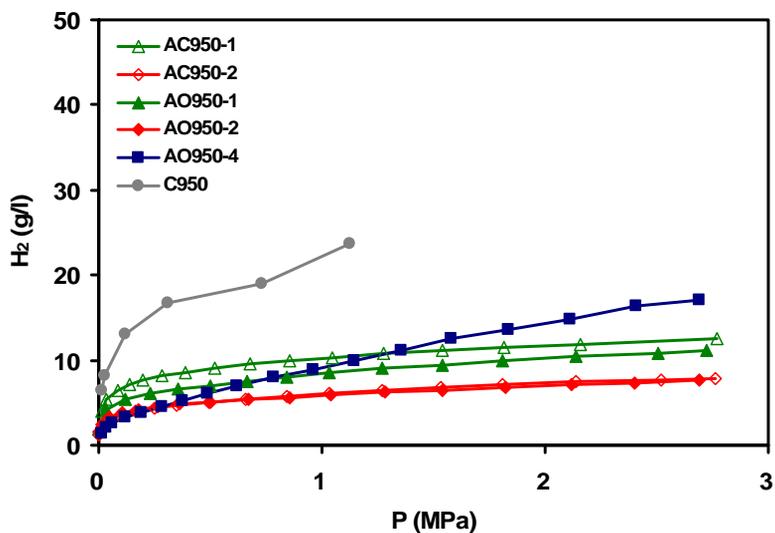


Figura 6.- Isothermas de adsorción de H_2 (g/l) a 77 K de los carbones preparados con $CaCO_3$ y $CaC_2O_4 \cdot H_2O$.

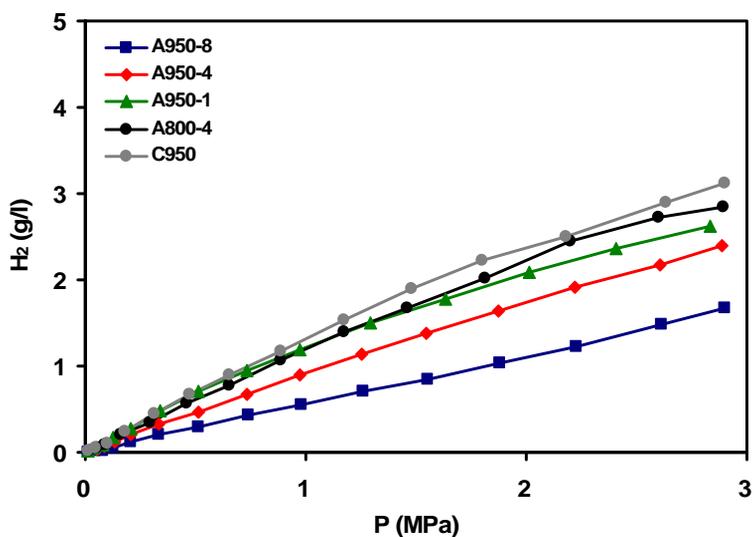


Figura 7.- Isothermas de adsorción de H_2 (g/l) a 273 K de los carbones activados con CO_2 .

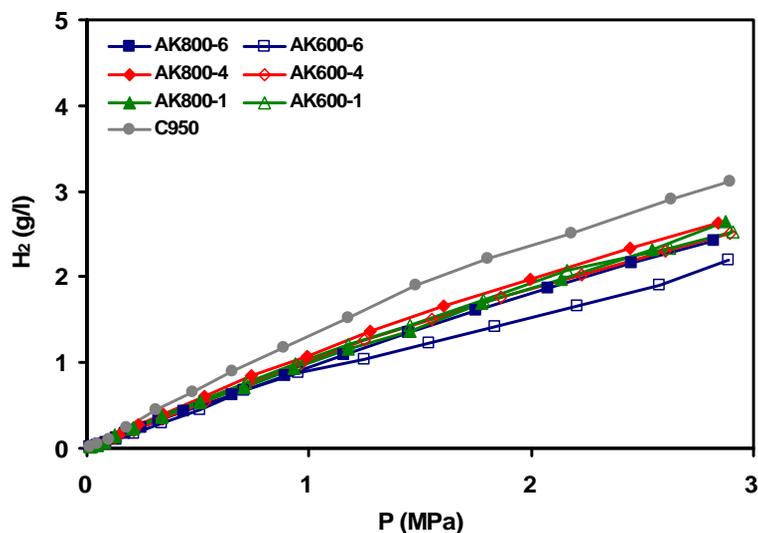


Figura 8.- Isothermas de adsorción de H₂ (g/l) a 273 K de los carbones activados con KOH.

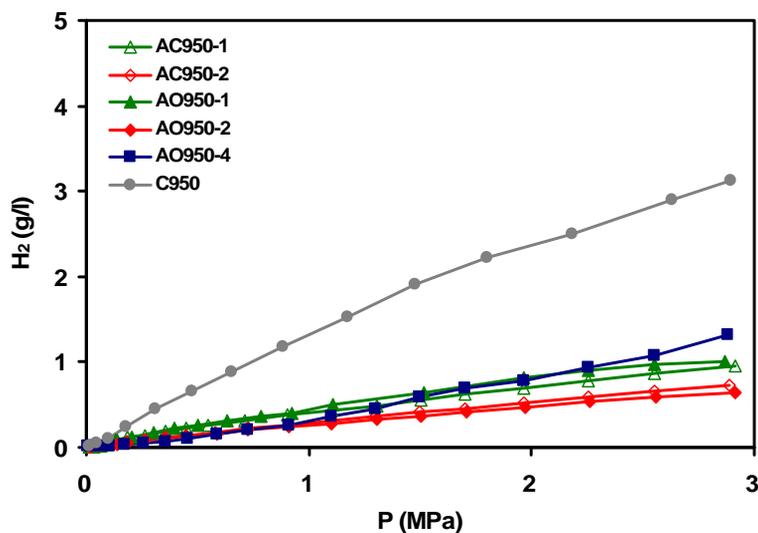


Figura 9.- Isothermas de adsorción de H₂ (g/l) a 273 K de los carbones preparados con CaCO₃ y CaC₂O₄·H₂O.

CURVAS DR

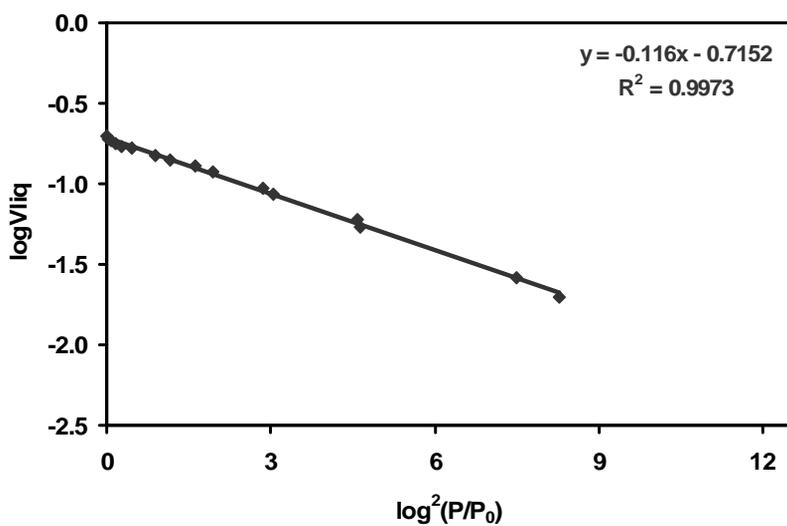


Figura 10.- Curva DR para la adsorción de CO_2 a 273 K de la muestra C950.

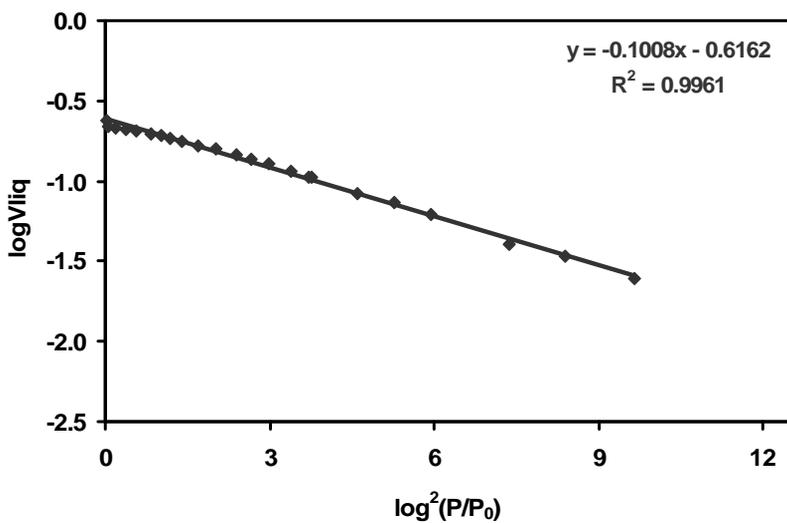


Figura 11.- Curva DR para la adsorción de CO_2 a 273 K de la muestra A800-4.

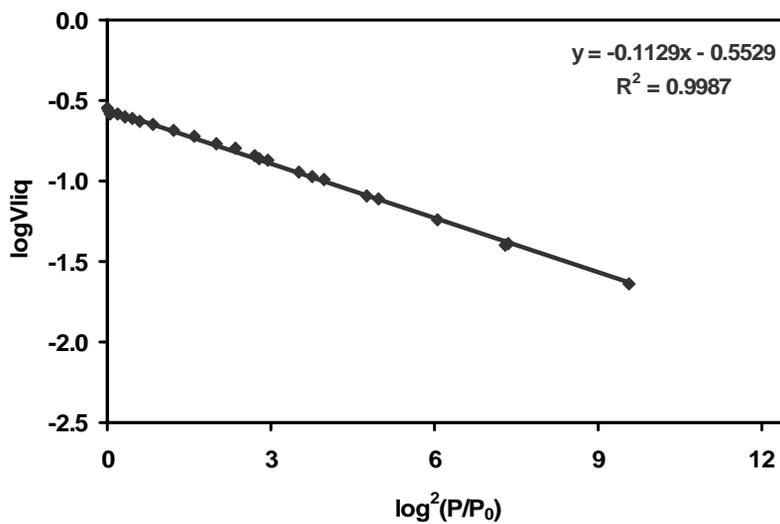


Figura 12.- Curva DR para la adsorción de CO_2 a 273 K de la muestra A950-1.

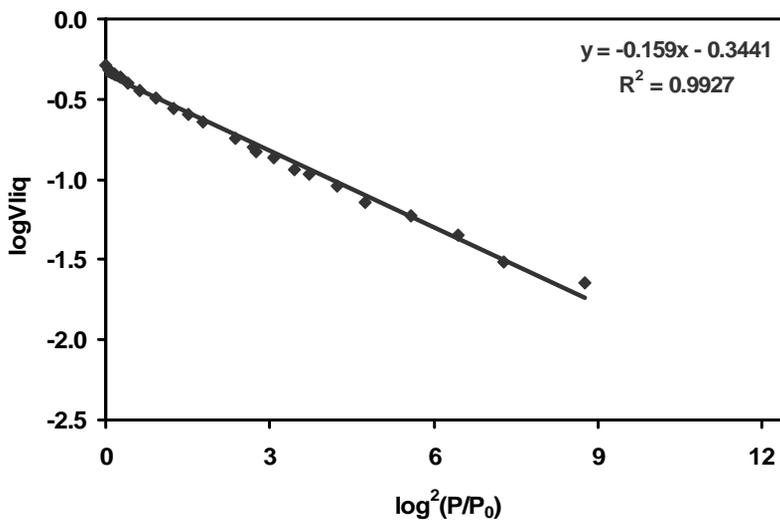


Figura 13.- Curva DR para la adsorción de CO_2 a 273 K de la muestra A950-4.

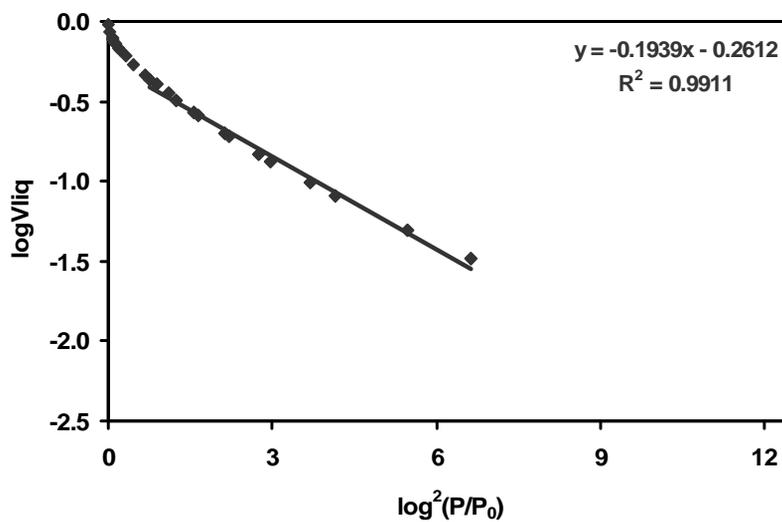


Figura 14.- Curva DR para la adsorción de CO_2 a 273 K de la muestra A950-8.

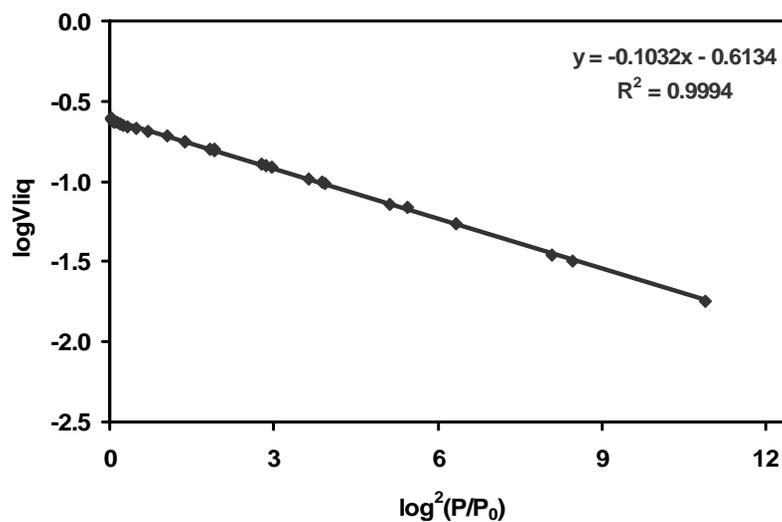


Figura 15.- Curva DR para la adsorción de CO_2 a 273 K de la muestra AK600-1.

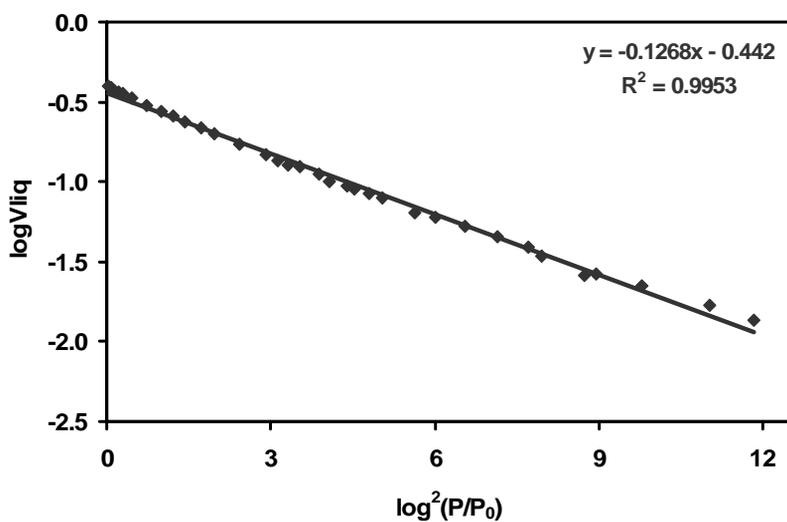


Figura 16.- Curva DR para la adsorción de CO_2 a 273 K de la muestra AK600-4.

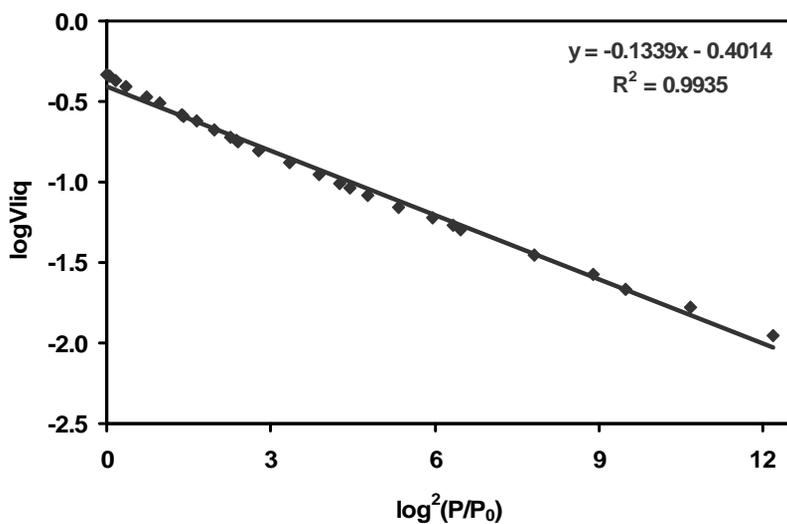


Figura 17.- Curva DR para la adsorción de CO_2 a 273 K de la muestra AK600-6.

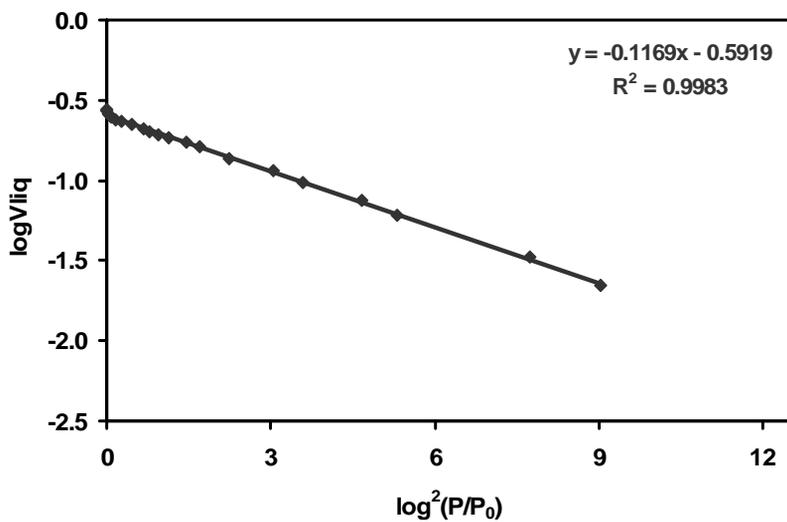


Figura 18.- Curva DR para la adsorción de CO_2 a 273 K de la muestra AK800-1.

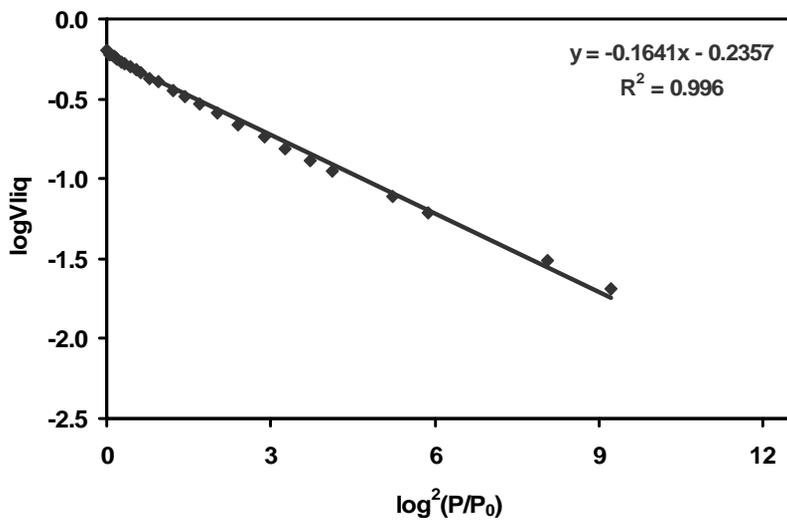


Figura 19.- Curva DR para la adsorción de CO_2 a 273 K de la muestra AK800-4.

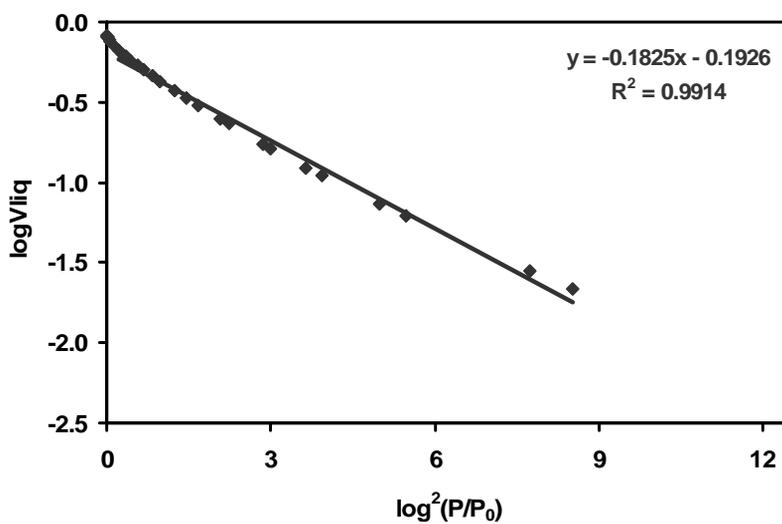


Figura 20.- Curva DR para la adsorción de CO_2 a 273 K de la muestra AK800-6.

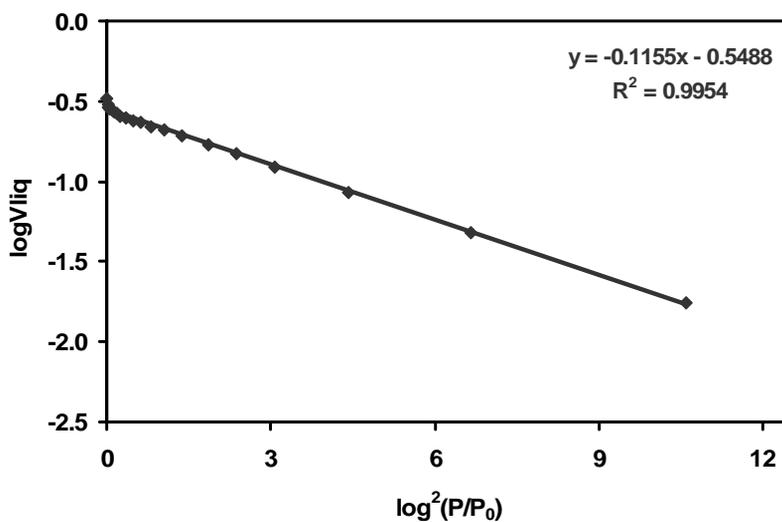


Figura 21.- Curva DR para la adsorción de CO_2 a 273 K de la muestra AC950-1.

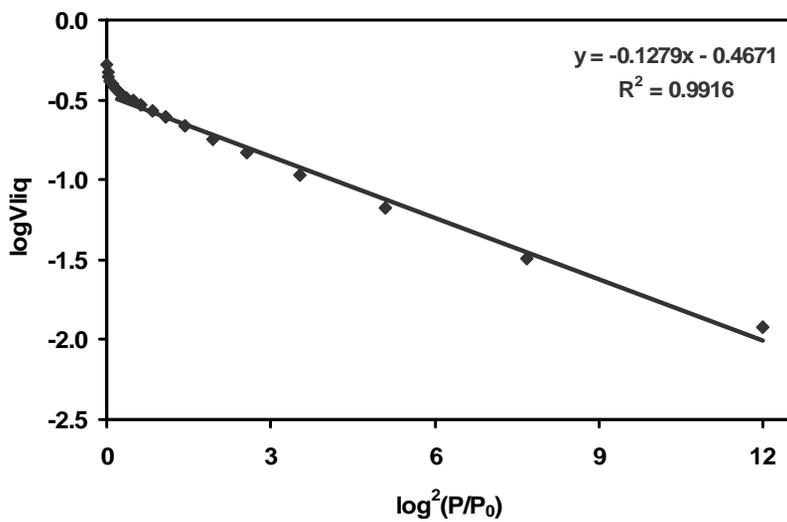


Figura 22.- Curva DR para la adsorción de CO_2 a 273 K de la muestra AC950-2.

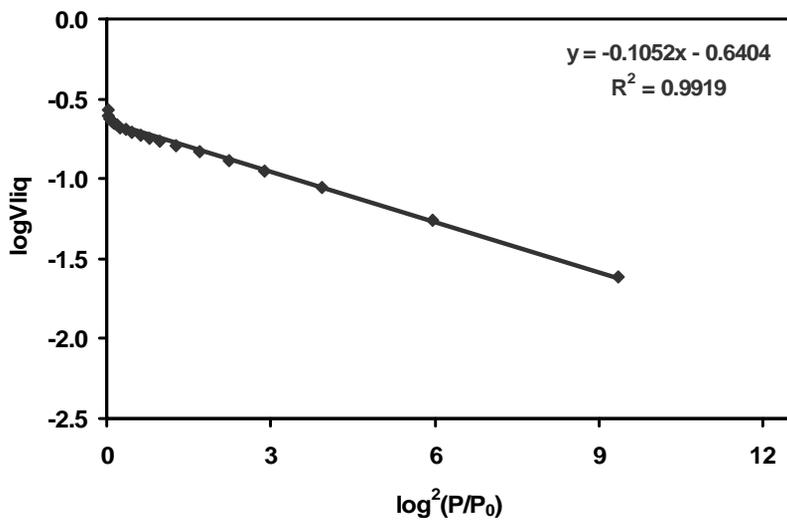


Figura 23.- Curva DR para la adsorción de CO_2 a 273 K de la muestra AO950-1.

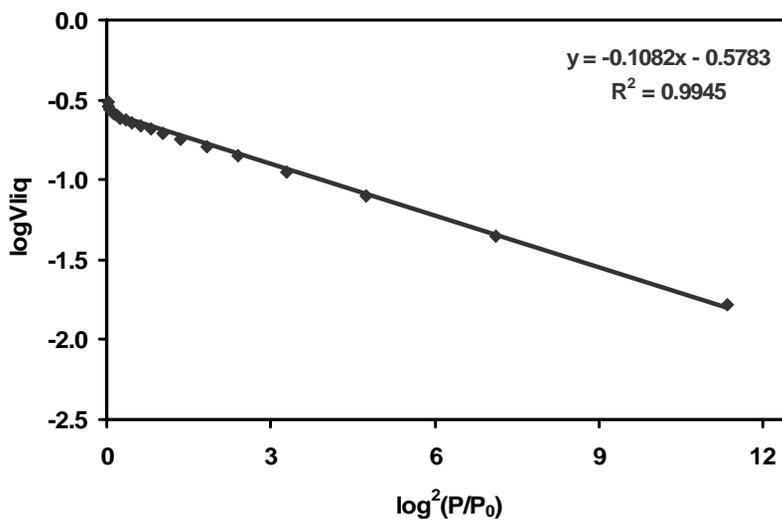


Figura 24.- Curva DR para la adsorción de CO_2 a 273 K de la muestra AO950-2.

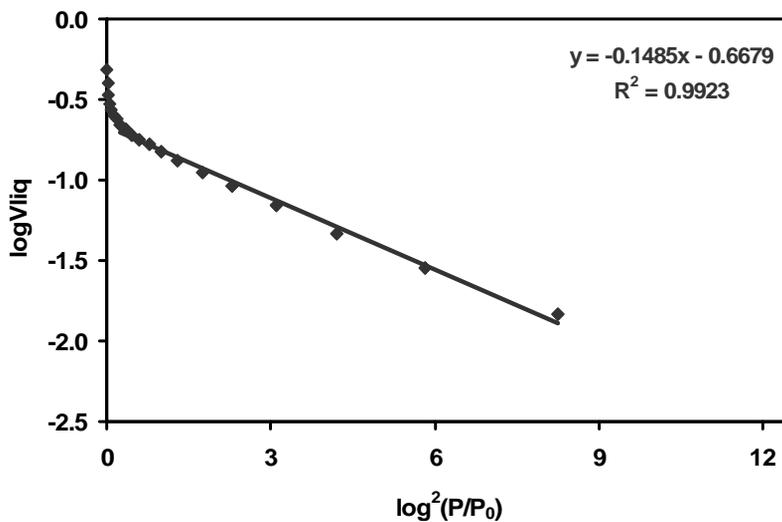


Figura 25.- Curva DR para la adsorción de CO_2 a 273 K de la muestra AO950-4.

