

UNIVERSIDAD DE GRANADA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA



TESIS DOCTORAL

CARBONES ACTIVOS

A PARTIR DE

RESIDUOS DE POLITEREFTALATO DE ETILENO (PET)

María del Carmen Almazán Almazán

Granada, 2006

**CARBONES ACTIVOS A PARTIR DE RESIDUOS DE POLITEREFTALATO DE
ETILENO (PET)**

Por

MARÍA DEL CARMEN ALMAZÁN ALMAZÁN

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

Fdo: María del Carmen Almazán Almazán
Lda. en Ciencias, Sección Químicas

Los directores de la Tesis

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

Prof. Dra. Dña. María Domingo García
Profesora Titular del Departamento de
Química Inorgánica de la Universidad de
Granada

Prof. Dra. Dña Inmaculada Fernández Morales
Profesora Titular del Departamento de Química
Inorgánica de la Universidad de Granada

Ciencia es el arte de crear ilusiones convenientes, que el necio acepta o disputa, pero de cuyo ingenio goza el estudioso, sin cegarse ante el hecho de que tales ilusiones son otros tantos velos para ocultar las profundas tinieblas de lo insondable.

Carl Gustav Jung

AGRADECIMIENTOS:

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis tres directores de Tesis. En primer lugar al Prof. Dr. D. Francisco Javier López Garzón y la Prof. Dra. Dña. María Domingo García, por su constante apoyo, orientación y dedicación que han hecho posible el desarrollo de la misma. Ha sido un honor no sólo trabajar con ellos, sino el haberlos conocido. En segundo lugar agradezco profundamente a la Prof. Dra. Dña. Inmaculada Fernández Morales, la tercera persona que ha hecho posible este trabajo, su atención y ayuda, y sobre todo su amistad. Gracias Macu, por haberme enseñado tanto, tanto a nivel científico como personal.

También he de agradecer al Prof. Dr. D. Francisco José Maldonado Hódar su apoyo incondicional y su ayuda constante. Gracias Pacopepe por ser así.

Quiero agradecer también al Prof. Dr. D. Francisco Carrasco Marín su disposición para ayudar siempre.

Mi agradecimiento a mis compañeros del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada, por crear un buen ambiente de trabajo.

Asimismo, agradezco a la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía la concesión de una beca predoctoral del programa FPD e I, sin la cual el desarrollo de este trabajo no hubiera sido posible.

A mis compañeros y sin embargo amigos: Agustín Pérez, Manuel Sánchez, Manuel Pérez, David Fairén, Sergio Morales, Laura Méndez, Marta Dawidziuk, y muy especialmente a Ruth Ubago, por compartir conmigo tantas horas.

Quiero agradecer al Dr. D. Ángel Maroto Valiente su buena disposición para ayudarme y, por supuesto, su compañerismo y su amistad, así como a todos los compañeros del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC, Madrid. En especial a Miriam, Esther, Jesús, Javi y Mónica.

Quiero también expresar mi agradecimiento a la Dra. Dña. Amelia Martínez Alonso, por su gran ayuda y sobre todo por brindarme su amistad; y al Dr. D. Juan Manuel Díez Tascón por su amabilidad y esas largas charlas. Gracias, asimismo, a todos los becarios del Instituto Nacional del Carbón (INCAR) del CSIC, Oviedo, por acogerme tan calurosamente, en especial, a Katia, Alberto y Nacho.

A Javi, Gloria y Toñi por estar ahí, siempre animando.

A mi familia, y en especial a mi madre, cuyo empeño y apoyo hicieron que emprendiera esta aventura y que desgraciadamente no podrá ver terminada.

Y sobre todo, mi más profundo agradecimiento a David, por su paciencia, su apoyo y su comprensión, en definitiva, por todo.

A mi madre, que se fue, de improviso y para siempre, y que con su apoyo incondicional me animó a llevar a cabo esta Tesis

A David, por todo

ÍNDICE

CONTENIDOS	vii
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
I.- PRECURSOR	3
1.- Algunas propiedades del PET	4
2.- Tratamientos con plasma	7
3.- Procesos de reciclado	8
II.- CARBONES ACTIVOS A PARTIR DE PET	13
III.- REFERENCIAS	15
CAPÍTULO II. PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES	21
I.- INTRODUCCIÓN	23
II.- PREPARACIÓN DE MUESTRAS	23
1.- Pirólisis y activación de PET	23
2.- Pirólisis de PET previamente tratado con plasmas	25
3.- Pirólisis de los productos de la despolimerización de PET	26
III.- MÉTODOS EXPERIMENTALES	28
1.- Estudio de la textura porosa	28

3.-	Isotermas de adsorción de vapores orgánicos	56
4.-	Aplicación de las ecuaciones de BET y Dubinin-Radushkevich a la adsorción de N ₂ y CO ₂	60
5.-	Aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich a la adsorción de vapores orgánicos	65
6.-	Aplicación del método α_s a las isotermas de adsorción de N ₂	68
7.-	Aplicación del método α_s a las isotermas de adsorción de benceno	71
IV.-	CONCLUSIONES	73
V.-	REFERENCIAS	74
	APÉNDICE CAPÍTULO III	77
	CAPÍTULO IV. CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DE	
	PET TRATADO CON PLASMAS	87
I.-	INTRODUCCIÓN	89
II.-	EXPERIMENTAL	90
III.-	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	91
1.-	Caracterización de PET y de las muestras tratadas con plasmas	91
1.1.-	<i>Resultados obtenidos mediante DRIFTS</i>	91
1.2.-	<i>Resultados obtenidos mediante AFM</i>	100
1.3.-	<i>Resultados obtenidos mediante Cromatografía Gas-Sólido Inversa (CGSI) ...</i>	103

2.- Pirólisis del PET tratado con plasmas	112
IV.- CONCLUSIONES	123
V.- REFERENCIAS	124
APÉNDICE CAPÍTULO IV	129
CAPÍTULO V. CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DE LOS	
PRODUCTOS DE LA DESPOLIMERIZACIÓN	
DEL PET	
I.- INTRODUCCIÓN	151
II.- EXPERIMENTAL	151
III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	154
1.- Carbonización y activación de los precursores	154
1.1.- <i>Precursores procedentes de la hidrólisis básica</i>	<i>154</i>
1.2.- <i>Precursores procedentes de la glicólisis</i>	<i>158</i>
2.- Determinación de la naturaleza química de la superficie de los carbones.....	159
3.- Caracterización textural de las muestras obtenidas mediante hidrólisis y carbonización	162
3.1.- <i>Isotermas de adsorción de nitrógeno y dióxido de carbono</i>	<i>162</i>

3.2.- <i>Isotermas de adsorción de vapores</i>	165
3.3.- <i>Aplicación de las ecuaciones de BET y de Dubinin-Radushkevich a la adsorción de N₂ y CO₂</i>	168
3.4.- <i>Aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich a la adsorción de vapores orgánicos</i>	175
3.5.- <i>Aplicación del método α_s a la adsorción de N₂</i>	178
4.- <i>Caracterización textural de las muestras obtenidas mediante glicólisis y carbonización</i>	183
4.1.- <i>Isotermas de adsorción</i>	183
4.2.- <i>Análisis de isotermas mediante la aplicación de las ecuaciones de BET y Dubinin-Radushkevich</i>	186
4.3.- <i>Aplicación del método α_s a las isotermas de adsorción de N₂</i>	189
IV.- CONCLUSIONES	192
V.- REFERENCIAS	193
APÉNDICE CAPÍTULO V	197
CAPÍTULO VI. ADSORCIÓN DE BENCENO, TCE Y DCE A BAJO CUBRIMIENTO	221
I.- INTRODUCCIÓN	223
II.- EXPERIMENTAL	224

III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	225
IV.- CONCLUSIONES	242
V.- REFERENCIAS	242
APÉNDICE CAPÍTULO VI	247

Hfcsāān
 hōckop
 H onl E o
 pōbThasāāpyn
 pfāāā

ahūchāā
 scāāāc
 s h b ā p d

hāāāā

hāāā

Hfcsāāāāāāā
 Eyāāāāāāāāāāā
 pāāāāāāāāāāā
 āāāāā

hāāāā

Hfcsāāāā
 āāāāāāāāā
 āāāā

āāāāāāāā
 oāāāāāāā

Hfcsāāāāāāā
 āāāāāāāāā
 āāāāāāāāā

āāāāāāāāā

Hfcsāāāāāāāāāāā
 āāāāāāāāāāāāā
 āāāāāāāāāāā
 āāāāāāāāāāā

āāāāāāāāāāā

āāāāā

Ep V n h
 p d h p d E
 p h h o g
 p d h h h
 h p h h d
 h h y s t a b p a c h h d
 p p

v i b n d h d
 h e c h h a n
 h h y h p h d
 a p h h h d
 h h h h

H p d e n h p e g e b b
 h o d d h o n
 h y h

h h h h h

h h h h p a n
 h h h

h h h h h

- *Microporous and Mesoporous Materials* 8 10
- *Journal of Colloid and Interface Science* 8 10
- *Journal of Colloid and Interface Science* 9 10
- *Surface Science and Catalysis. Characterisation of Porous Solids VII.* IUPAC
 IUPAC IUPAC

- *Proceso de producción de carbón activo a partir de residuos de PET.*

10

11

12

13

- 14

15

- 16

17

18

- 19

- 7^h 20

21

22

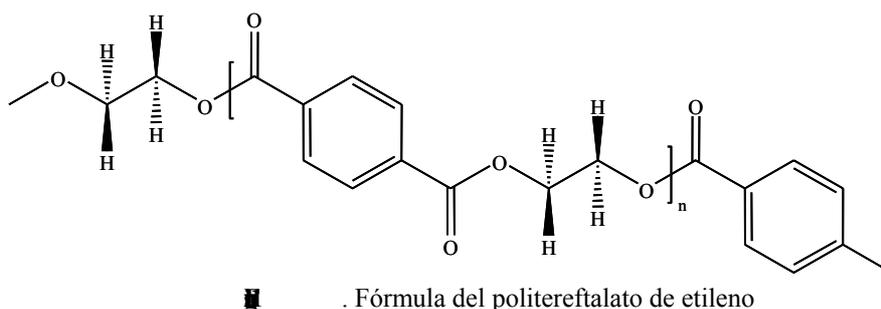
- 23

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1. PROCUR

El politereftalato de etileno (PET) es un poliéster obtenido a partir de reacciones de policondensación de ácido tereftálico y etilenglicol.¹ Se obtuvo por primera vez en los primeros años de la década de los 50 y aunque su primera aplicación fue la fabricación de fibras sintéticas, posteriormente se dedicó a la producción de láminas y botellas. El valor medio del peso molecular de la cadena polimérica puede variar² entre 15,000 y 30,000 g mol⁻¹. Su fórmula química viene representada en la Figura 1.



Las cadenas poliméricas son planas³ y ligeramente plegadas en zigzag. Su unidad de repetición o período de fibra es igual a 10.75 Å, algo menor a la distancia de repetición (10.9 Å) correspondiente a la macromolécula en completa extensión con una conformación trans de los grupos ésteres sucesivos. Las cadenas del polímero se unen entre sí mediante fuerzas electrostáticas tipo van der Waals, constituyendo una red desordenada de cadenas. Las fuerzas intermoleculares son lo suficientemente débiles como para que desaparezcan por acción de la temperatura al aumentar los movimientos moleculares, que provocan el deslizamiento de unas moléculas sobre otras. Este tipo de fuerzas de enlace entre cadenas es típico de los polímeros

termoplásticos, es decir, aquellos que reblandecen llegando a fluir al ser sometidos a calentamiento y vuelven a ser sólidos y rígidos cuando baja la temperatura.

1.1.1 PET

La temperatura de transición vítrea, T_g , es aquella por debajo de la cual el polímero es un sólido rígido, vítreo, como consecuencia de que el movimiento de las cadenas poliméricas es muy restringido. A temperaturas superiores a la misma, la movilidad de las cadenas hace que el polímero sea deformable con comportamiento plástico o elástico.^{1,4} Los factores que afectarán a T_g son aquellos que afecten a la movilidad de las cadenas. Algunos de estos factores son por ejemplo:^{1,3,5}

- a) El peso molecular o grado de polimerización. A mayor peso molecular corresponde mayor T_g , ya que un polímero de menor peso molecular posee un mayor número de segmentos finales de cadena que disponen de mayor movilidad que los segmentos intermedios.
- b) El tamaño, posición y rigidez de los grupos sustituyentes y cadenas laterales. La temperatura de transición vítrea aumenta con sustituyentes más voluminosos, cadenas laterales menos flexibles, de mayor polaridad e, incluso, por la simetría de la sustitución.
- c) La flexibilidad o rigidez de la cadena principal. Las cadenas moleculares formadas por segmentos C-C y C-O son flexibles mientras que la introducción de anillos en la cadena principal aumenta considerablemente la rigidez por impedimento estérico para la rotación de los segmentos dentro de la cadena.
- d) El entrecruzamiento o reticulación entre cadenas, que al dificultar la movilidad de los segmentos de las cadenas, provocan un incremento en el valor de T_g .

e) La temperatura de transición vítrea dependerá a su vez de la cantidad de plastificante (aditivo que separa las cadenas debilitando las interacciones moleculares con el objeto de hacer al polímero más plástico), de forma que la introducción de éste disminuirá el valor de Tg.

Mediante experimentos de calorimetría diferencial de barrido, se determina que para el PET, Tg es de 70° C. Este valor puede considerarse intermedio, comparado con los valores de Tg de la mayoría de termoplásticos, pudiéndose encontrar valores extremos de 150° C (para el policarbonato) y de -130° C (para el polietileno de alta y baja densidad).⁵ Este valor de Tg no es elevado debido a que las macromoléculas se unen entre sí mediante fuerzas de van der Waals. Sin embargo, no es tan bajo como cabría esperar debido a que la presencia en la cadena de ciclos bencénicos correspondientes al ácido tereftálico, origina interacciones más intensas y aumenta la rigidez y simetría molecular, provocando un incremento en el valor de Tg.

La temperatura por encima de la cual cualquier polímero se hace mucho más elástico, perdiendo la consistencia sin que exista un proceso claro de fusión, es la temperatura de reblandecimiento, Tm.⁵ Tm está determinada por las interacciones entre macromoléculas próximas, y además depende de la flexibilidad de la cadena, por lo que los factores que afectan a Tm son los mismos que afectan a Tg. Para el PET, Tm tiene un valor de 250°C, aunque el proceso de fluidificación puede producirse en un intervalo amplio de temperatura.³

Es un material dúctil, que presenta un coeficiente de rozamiento de 0.2-0.3, lo que lo hace inadecuado para la fabricación de protecciones antidesgaste o lubricantes sólidos, ya que el rozamiento produce una pérdida indeseable de material afectando a sus dimensiones originales. Además es mal conductor del calor, debido a su baja conductividad térmica ($k=0.12 \text{ kcal/h}^\circ\text{C}$).⁵

Si se pretende proporcionar color y opacidad a un polímero, los aditivos añadidos deben proporcionar la absorción de las correspondientes radiaciones del espectro visible y a la vez, aumentar la reflexión y dispersión de la luz. Por ello, su índice de refracción debe ser mucho mayor que el del polímero y su tamaño mayor que la longitud de onda de las radiaciones no absorbidas. Tales aditivos se denominan habitualmente pigmentos. El índice de refracción del PET es relativamente elevado, $n = 1.725$, lo que hace que no sea fácil de tinter con los pigmentos utilizados habitualmente a tal efecto.⁶ No ocurre así con los aditivos denominados tintes, cuya única condición para ser utilizados es que sean compatibles con el polímero y se disuelvan en su masa sin originar discontinuidades que produzcan la dispersión de las radiaciones no absorbidas y que reduzcan la transparencia.⁵

La utilización de los plásticos en el envasado de líquidos que deben mantener disueltos gran cantidad de gases (como las bebidas carbónicas) obliga a considerar el fenómeno de la permeabilidad de los gases y vapores a través de las películas de materiales plásticos. El politereftalato de etileno es una buena barrera para gases y vapor de agua, ya que las moléculas de gas no se disuelven con facilidad en el seno del polímero y por tanto su difusión a través de la estructura polimérica está restringida.⁵ De ahí que se encuentre generalizado su uso como envase de bebidas.

Este material tiene una gama de solubilidad muy reducida. Algunos disolventes orgánicos disuelven al PET a temperaturas elevadas: dimetilsulfona, óxido de difenilo, cetonas aromáticas, butanol⁵ y p-clorofenol¹. Es resistente a los hidrocarburos y aceites minerales, aún a elevadas temperaturas, pero se disuelve con facilidad, incluso a temperatura ambiente, en ácido cloroacético, fenol y ácido fluorhídrico. Las bases fuertes provocan su saponificación, tanto en medio acuoso como en ciertos disolventes orgánicos.^{1,5}

2.1.1.1

Con objeto de mejorar sus propiedades y con ello ampliar las aplicaciones de los polímeros, se han sometido a diversos tratamientos tales como exposición a llamas, fotones, bombardeos con electrones o iones, rayos X, radiación γ , radiación UV, hidrólisis alcalinas o tratamientos con plasmas de gases.⁷⁻¹² Dentro de estos métodos, el tratamiento con plasmas fríos es una de las técnicas más estudiadas desde hace años y la más prometedora desde el punto de vista industrial. Se usan plasmas de gases reactivos, como N_2 , O_2 y CO_2 o bien gases inertes, tales como Ne, Ar y He. Los plasmas de gases reactivos se caracterizan por producir cambios tanto químicos como morfológicos.^{9, 10, 13-20} Así, las modificaciones químicas podrían producirse cuando los radicales que contiene el plasma sustraen átomos de hidrógeno de la superficie, dejando radicales de carbono estabilizados gracias a la deslocalización inducida por los grupos aromáticos de las cadenas poliméricas, que se combinan con los primeros formando grupos funcionales.^{9,10,14,16-18} Cuando los electrones e iones energéticos que constituyen el plasma bombardean la superficie del polímero originan la escisión de los enlaces. Como resultado, se forman radicales de carbono en los extremos de las cadenas que pueden oxidarse.^{9,14,19} Los cambios físicos son consecuencia de esta ruptura de las cadenas que provoca el desprendimiento de moléculas de bajo peso molecular que pueden quedar depositadas en la superficie del polímero.^{8,14,19,21} Como consecuencia de los cambios morfológicos producidos por estos tratamientos, se observarán modificaciones en la topografía superficial. Así, mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM) se ha observado que el tratamiento con plasmas origina normalmente la formación en la superficie de pequeñas protuberancias^{8,22-27} o la aparición de agujeros y microporos en la superficie^{28, 29} así como un aumento en los defectos superficiales.²⁵

El efecto de los plasmas de gases inertes se reduce a cambios morfológicos tales como escisión de cadenas y procesos de entrecruzamiento.^{7,9,15,18,30} Como consecuencia de este entrecruzamiento, se observan mediante AFM una serie de estructuras granulares similares a gusanos que forman una red de finas cadenas en la superficie, tanto más definidas cuanto mayor sea la potencia usada en el plasma.²⁴ Por otra parte, estos plasmas de gases inertes no producen funcionalización de la superficie durante el tratamiento.^{9, 16, 31}

La naturaleza del gas utilizado no sólo influirá en el efecto sobre la superficie del polímero sino también en la extensión de dicho efecto, aunque es común a todos los tipos de plasmas que los cambios nunca afectarán al volumen interno de la lámina de polímero.^{21, 29} De este modo, el efecto producido por los iones de los gases reactivos, que tienen una energía de unos cientos de eV, presenta una extensión de unas decenas de nanómetros, mientras que la radiación UV, predominante en los gases inertes, puede afectar a la superficie del polímero hasta varios centenares de nanómetros de profundidad.^{21,22} Por supuesto, las condiciones del plasma tales como la potencia utilizada y el tiempo de exposición también influirán en gran medida en la profundidad de la modificación producida.^{9, 29, 31}

Ped

Dada la gran versatilidad del politereftalato de etileno, su uso es amplísimo, de modo que la generación de residuos ha crecido vertiginosamente en los últimos años, lo que constituye un problema tal que ha obligado a todos los países a desarrollar políticas de reciclado. Así, según el Petcore (PET Container Recycling Europe), en 2006 se espera que se reciclen 700.000 Tm de PET en Europa.³² Se han propuesto varios tipos de reciclado:

1. Reciclado primario. En la industria transformadora en la que se producen los distintos envases a partir del PET se recogen producciones fallidas y restos de la fabricación de dichos envases. El reciclado primario consiste en volver a utilizar estos restos para la fabricación de nuevos envases, es decir, es el reciclado de producciones que no han sido comercializadas ni usadas.^{1,33}
2. Reciclado secundario o mecánico. El polímero es separado de sus contaminantes y a continuación se trocea y se introduce en una extrusora para fabricar granza reciclada que será transformada de nuevo.³³⁻³⁵ Su principal desventaja es que al someter el polímero a nuevos calentamientos pueden producirse degradaciones tanto térmicas como químicas, tales como escisión de cadenas y entrecruzamiento; degradaciones que estarán favorecidas por la presencia de contaminantes como el PVC.³⁵⁻³⁹ Tras sufrir sucesivos reciclados de este tipo, el polímero puede ver alteradas sus propiedades físicas y experimentar una disminución de Tg, cambios de color, problemas de tintado y disminución en la resistencia a la abrasión.^{33,34}
3. Reciclado terciario o químico. Corresponde a la despolimerización parcial o total del material en sus monómeros mediante el uso de diversos disolventes, que podrán ser agua, alcoholes, ácidos o álcalis.^{33,40-43}

Desde el punto de vista del mecanismo de las reacciones, la degradación química de este polímero puede llevarse a cabo mediante los siguientes procesos:

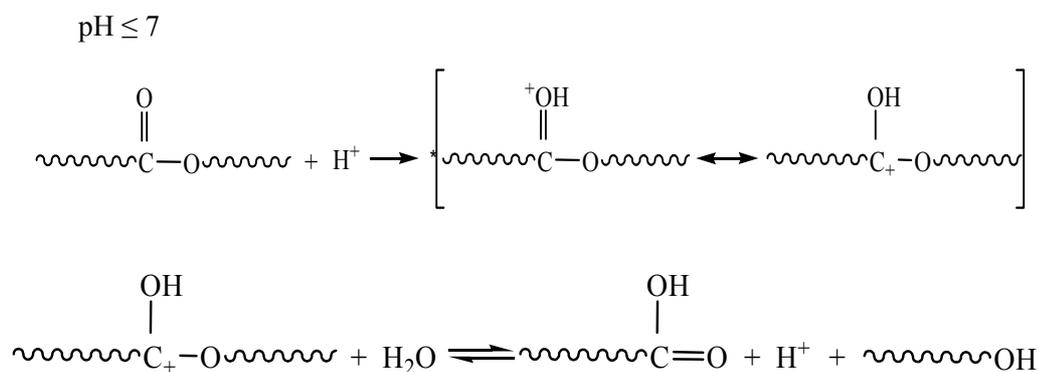
- 3.1. Glicólisis. Se trata de la degradación del PET mediante la utilización de etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol o dipropilenglicol como agentes solvólicos. En este proceso, el etilenglicol se inserta en las cadenas del polímero

rompiendo los enlaces tipo éster, dando lugar a la formación de etilenglicol y tereftalato de β -hidroxietilo (BHET).^{33,43-46} Su principal desventaja es la baja pureza de los productos de la reacción, impurificados por residuos de bajo peso molecular procedentes de la reacción.^{33,47,48}

3.2. Metanolisis. Corresponde a la degradación del PET mediante metanol a elevadas temperaturas y presiones.^{33,43,44,49} La reacción que se lleva a cabo es una transesterificación en la que el metanol sustituye al etileno en el enlace tipo éster, obteniéndose como productos finales dimetiltereftalato (DMT) y etilenglicol. Su principal ventaja es la gran calidad del DMT obtenido, pero su inconveniente es el alto coste asociado a la separación de éste y el disolvente.³³

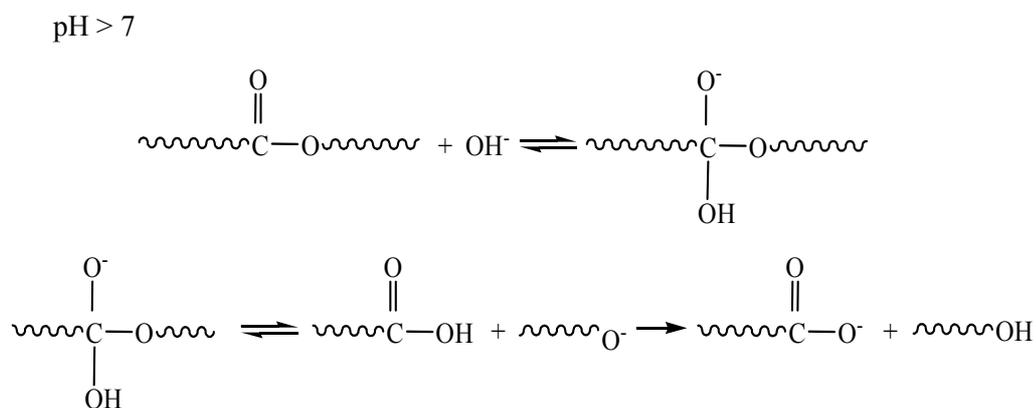
3.3. Hidrólisis. Se trata de la reacción de despolimerización usando como disolvente el agua.^{33,43,44} El mecanismo dominante de degradación en un medio neutro o ácido es distinto al de degradación en un medio básico por lo que hay que distinguir entre:

3.3.1. Hidrólisis ácida. Se trata de despolimerizar el PET en ácido tereftálico (TPA) y etilenglicol (EG) usando disoluciones acuosas concentradas de H_2SO_4 , HNO_3 o H_3PO_4 .^{33,43,44} La hidrólisis ácida con H_2SO_4 ha sido la más utilizada aunque es la más desfavorable ya que además de que los productos obtenidos poseen una baja pureza presenta problemas de corrosión.^{33,44,50,51} Utilizando HNO_3 , el proceso es más rentable debido a que, además de obtener TPA con una pureza mayor, el EG formado se oxidará simultáneamente a ácido oxálico, que es mucho más caro que el TPA y el EG.³³ El mecanismo de la reacción general se puede esquematizar de la forma:⁴⁴



3.3.2. Hidrólisis neutra. Se lleva a cabo con agua caliente o vapor de agua a muy altas presiones, para obtener TPA y EG. Su principal ventaja frente a la hidrólisis ácida y básica es que no se forman sales inorgánicas y no hay problemas de corrosión; sin embargo, la pureza del TPA obtenido es mucho menor.^{33,43,44,48} El mecanismo de reacción es el mismo que se sigue en la hidrólisis ácida.

3.3.3. Hidrólisis básica. Se utilizan disoluciones acuosas de NaOH y KOH para obtener etilenglicol y tereftalato alcalino, aunque el KOH tiene una actividad mayor que el NaOH en la despolimerización del PET.^{33,40,44,52} En este proceso, la adición de un éter (dioxano o THF) mezclado con un alcohol (metanol o etanol) acelera la reacción.^{33,43} El mecanismo seguido es:⁴⁴



- 3.4. Aminólisis y amonólisis. Es la reacción entre el PET y diferentes disoluciones acuosas de aminas (metilamina, etilamina y etanolamina) o de amoníaco respectivamente, para dar las correspondientes diamidas del TPA y EG.³³ No se tiene constancia de la aplicación de estos procesos a escala industrial.^{43,44}
- 3.5. Otros métodos. Se han ido desarrollando métodos de reciclado químico que convierten al PET en productos apreciados en la industria con unos costes de producción que los hacen competitivos con aquellos obtenidos mediante métodos convencionales. Así, se obtienen materiales para revestimiento, plastificantes y pinturas a partir de reacciones diseñadas específicamente para solucionar cada problema en concreto.⁴⁴
4. Valoración energética. Es una variante de la incineración, en la que la energía asociada al proceso de combustión es recuperada con fines energéticos ya que este polímero, al ser un compuesto hidrocarbonado, arde muy bien y posee una capacidad calorífica similar a la del gas natural (aunque algo menor, ya que es de 33 MJ/kg frente a los

44MJ/kg del gas natural).¹ En la recuperación energética se resuelven dos problemas importantes, como son la eliminación de residuos y la reducción del consumo de recursos no renovables, ya que la combustión del plástico presenta ventajas frente a la combustión de recursos fósiles al no generar óxidos de azufre. Sin embargo, los aditivos incorporados al plástico como los plastificantes y metales pesados suelen ser tóxicos. Por otra parte, una mínima cantidad de PVC en el residuo plástico puede originar productos tóxicos derivados de las dioxinas y de los benzofuranos.^{1,33,43}

II. CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DE PET

Desde la última década del siglo XX, diversos autores han llevado a cabo el estudio de la transformación del PET y otros polímeros de desecho en materiales carbonosos. Como pioneros pueden citarse los trabajos de: Tanaka y col.⁵³ obtienen carbones a partir de varios polímeros, estableciendo una relación entre la temperatura del proceso y la naturaleza y cantidad de gases emitidos durante el mismo; Kasaoka⁵⁴ prepara carbones activados mediante la carbonización de PET y posterior activación en atmósfera de un gas oxidante, estudiando además el efecto de la adición de sales de Cu, Zn y Sn; Krasilnikova y col.⁵⁵ obtienen carbones activos con una baja mesoporosidad, estableciendo que al activarlos se produce un aumento en el volumen de mesoporos; Nagano⁵⁶ patentó la obtención de carbones activados a partir de resinas de PET tratadas con Ca(OH)_2 y HNO_3 , observando que el tratamiento con sales de Ca aumenta el volumen de mesoporos y el tratamiento con ácido nítrico disminuye el tamaño de los poros.

Más recientemente, László y col. han sometido a carbonización y posterior activación diversos materiales poliméricos de desecho. Los materiales obtenidos han sido caracterizados

con objeto de utilizar los carbones activados como descontaminantes de aguas.^{57, 58} Los estudios se han centrado por una parte en el efecto de la temperatura y la activación.⁵⁹⁻⁶⁵ Por otra parte han llevado a cabo ciertos estudios con objeto de modificar la química superficial.⁶⁶⁻⁶⁸

Marzec y col. obtienen carbones activados sometiendo al polímero a tratamientos previos con sales de hierro como FeCl_3 y $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (que activan químicamente aumentando el porcentaje de quemado) y a procesos de carbonización y activación.⁶⁹ Asimismo han estudiado la aplicación de estos materiales carbonosos en la adsorción de contaminantes tales como trihalometanos y fenol, estableciendo una relación entre la capacidad de adsorción de dichos compuestos y el tamaño medio de los microporos.⁶⁹

Por otra parte, Nakagawa y col. obtienen carbones activados a partir de la pirólisis de una mezcla de PET con sales de calcio. Este carbonizado se activa posteriormente mediante vapor de agua.⁷⁰⁻⁷² Tras estudiar la influencia que la sal utilizada tiene sobre las características de los materiales obtenidos, estos autores llegan a la conclusión de que todas las sales de calcio utilizadas desarrollan la mesoporosidad. La capacidad de adsorción en disolución de contaminantes de elevado tamaño molecular de estos carbones es mucho mayor que la que presentan los carbones activados obtenidos mediante otros métodos, y mayor incluso que la de algunos carbones comerciales.^{71,72}

Parra y col. obtienen carbones activados a partir de la carbonización del plástico y posterior activación con CO_2 . Estos carbones son fundamentalmente microporosos, aunque los de mayor porcentaje de quemado exhiben una apreciable mesoporosidad.⁷³⁻⁷⁵ Al igual que otros autores, Parra observa que los carbones activados con mayor grado de activación obtenidos a partir de PET son buenos adsorbentes de compuestos orgánicos.⁷⁴ Sin embargo, este autor centra el estudio de las posibles aplicaciones de estos materiales en el almacenamiento de H_2 .^{74,75}

Los estudios aquí reseñados se han centrado fundamentalmente en los procesos de preparación y en las posibles aplicaciones como adsorbentes de los carbones activados. No existe, sin embargo, un estudio profundo de las características texturales de los mismos, fundamentalmente de la microporosidad.

III. REFERENCIAS

1. Gómez Antón R.; Gil Tercero J. R., *Los Plásticos y el Tratamiento de sus Residuos*, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid, 1997.
2. Kuleznev V. N.; Shershnev V. A., *The Chemistry and Physics of Polymers*, MIR Publishers, Moscow, 1990.
3. Champetier G.; Monnerie L., *Introducción a la Química Macromolecular*, Espasa-Calpe S. A., Madrid, 1973.
4. Gil Tercero J. R.; Gómez Antón M^a R., *Análisis Térmico en Polímeros I. DSC*. Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid, 1994.
5. Ramos Carpio M. A.; De María Ruíz M. R., *Ingeniería de los Materiales Plásticos*, Ediciones Díaz de Santos S. A., Madrid, 1988.
6. Lee H. R.; Kim D. J.; Lee K. H., *Surface and Coatings Technology* **4** :468, 2001.
7. Liston E. M., *Journal of Adhesion* **9** :199, 1989.
8. Greenwood O. D.; Hopkins J.; Badyal J. P. S., *Macromolecules* **9** :1091, 1997.
9. Chan C. M.; Ko T. M.; Hiraoka H., *Surface Science Reports* **2** :1, 1996.
10. Grimblot J.; Mutel B.; Moineau V.; Colson T.; Dessaux O.; Goudmand P., *Surface and Interface Analysis* **9** :415, 2000.
11. Yang S.; Gupta M.C., *Surface and Coatings Technology* **8** :172, 2004.

12. Wong W.; Chan K., Yeung K.W.; Tsang Y. M.; Lau K.S., *Journal of Materials Processing Technology* **10** :225, 2000.
13. Park Y. W.; Inagaki N., *Polymer* **4** :1569, 2003.
14. Inagaki N.; Narushima K.; Lim S. K., *Journal of Applied Polymer Science* **9** :96, 2003.
15. Laurens P.; Petit S.; Arefi-Khonsari F., *Plasmas and Polymers* **8**:281, 2003.
16. France R. M.; Short R. D., *Langmuir* **4** :4827, 1998.
17. Wagner A. J.; Fairbrother D. H.; Reniers F., *Plasmas and Polymers* **8**:119, 2003.
18. Placinta G.; Arefi-Khonsari F.; Gheorghiu M.; Amouroux J.; Popa G., *Journal of Applied Polymer Science* **6** :1367, 1997.
19. Inagaki N.; Tasaka S.; Shimada S., *Journal of Applied Polymer Science* **9** :808, 2001.
20. Inagaki N.; Tasaka S.; Narushima K.; Kobayashi H., *Journal of Applied Polymer Science* **8** :2845, 2002.
21. Park Y.W.; Inagaki N., *Journal of Applied Polymer Science* **9** :1012, 2004.
22. Vásquez-Borucki S.; Achetea C. A.; Jacobb W., *Surface and Coatings Technology* **8** :256, 2001.
23. Noeske M.; Degenhardt J.; Strudthoff S.; Lommatzsch U., *International Journal of Adhesion and Adhesives* **4** :171, 2004.
24. Coen M. C.; Lehmann R.; Groening P.; Schlapbach L., *Applied Surface Science* **10** :276, 2003.
25. Médard N.; Soutif J. C.; Poncin-Epaillard F., *Langmuir* **8** :2246, 2002.
26. Graves D. B.; Humbird D., *Applied Surface Science* **9** :72, 2002.
27. Riccardi C.; Barni R.; Selli E.; Mazzone G.; Massafra M. R.; Marcandalli B.; Poletti G., *Applied Surface Science* **2** :386, 2003.
28. Poletti G.; Orsini F.; Riccardi C.; Raffaele-Addamo A.; Barni R., *Surface and Interface Analysis* **5** :410, 2003.

29. Poletti G.; Orsini F.; Raffaele-Addamo A.; Riccardi C.; Selli E., *Applied Surface Science* **9** :311, 2003.
30. Laskarakis A.; Gravalidis C.; Logothetidis S., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **6** : 131, 2004.
31. Hegemann D.; Brunner H.; Oehr C., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **6** :281, 2003.
32. PETCORE Report: **4** 2002.
33. Achilias D. A.; Karayannidis G. P., *Water, Air and Soil Pollution* **4**:385, 2004.
34. Altun S.; Ulcay Y., *Journal of Polymer and the Environment* **1** :231, 2004.
35. La Mantia F. P.; Vinci M., *Polymer Degradation and Stability* **5** :121, 1994.
36. Assadi R.; Colin X.; Verdu J., *Polymer* **5** :4403, 2004.
37. Cardi N.; Po R.; Giannotta G.; Occhiello E.; Garbassi F.; Messina G., *Journal of Applied Polymer Science* **6** :1501, 1993.
38. Kulesza K.; German K., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **6** :123, 2003.
39. Paci M.; La Mantia F. P., *Polymer Degradation and Stability* **6** :11, 1999.
40. Wan B. Z.; Kao C. Y.; Cheng W. K., *Industrial Engineering Chemical Research* **40** :509, 2001.
41. Chen C. H.; Chen C. Y.; Lo Y. W.; Mao C. F.; Liao W. T., *Journal of Applied Polymer Science* **8** :943, 2001.
42. Yoshioka T.; Ota M.; Okuwaki A., *Industrial Engineering Chemical Research* **4** :675, 2003.
43. Karayannidis G. P.; Chatziavgoustis A. P.; Achilias D. S., *Advances in Polymer Technology* **1** :250, 2002.
44. Paszun D.; Spychaj T., *Industrial Engineering Chemical Research* **6** :1373, 1997.
45. Vaidya U. R.; Nadkarni V.M., *Journal of Applied Polymer Science* **8** :1179, 1989.
46. Brown G. E., Jr.; O'Brien R. C., U.S. Patent 3,952,053, 1976.

47. Güçlü G.; Yalçinyuva T.; Özgümüş S.; Orbay M., *Polymer* **4** :7609, 2003.
48. Güçlü G.; Yalçinyuva T.; Özgümüş S.; Orbay M., *Thermochimica Acta* **4** :193, 2003.
49. Kurokawa H.; Ohshima M.; Sugiyama K.; Miura H., *Polymer Degradation and Stability* **9** :529, 2003.
50. Yishioka T.; Motoki T.; Okuwaki A., *Industrial Engineering Chemical Research* **4** :75, 2001.
51. Yoshioka Y.; Sato T.; Okuwaki A., *Journal of Applied Polymer Science* **5** :1353, 1994.
52. Kao C.; Cheng W.; Wan B., *Journal of Applied Polymer Science* **7** :1939, 1998.
53. Tanaka F.; Takahashi K.; Miyauchi M., *Sikatsu Kagaku* **1** :17, 1977.
54. Kasoka N., *PPM* **0** :2, 1979.
55. Krasilnikova O. K.; Artamonova S. D.; Voloshchuk A. M.; Popov V. T.; Goldenko N. L.; Shishakov A. A., *Khimiya Tverdogo Topliva* **2**:30, 2002.
56. Nagano T. Patente japonesa n° 2001-048515.
57. László K.; Bóta A.; Nagy L.G., *Carbon* **5** :593, 1997.
58. Bóta A.; László K.; Nagy L.G.; Subklew G.; Schlimper H.; Schwuger M. J., *Adsorption* **3**:81, 1997.
59. Bóta A.; László K.; Nagy L.G.; Copitzky T., *Langmuir* **3** :6502, 1997.
60. László K.; Bóta A.; Nagy L.G.; Subklew G.; Schwuger M. J., *Colloids and Surfaces A* **3** :29, 1998.
61. László K.; Bóta A.; Nagy L.G.; Cabasso I., *Colloids and Surfaces A* **5** :311, 1999.
62. László K.; Bóta A.; Nagy L.G., *Carbon* **8** :1965, 2000.
63. László K.; Tombác E.; Josepovits K., *Carbon* **9** :1217, 2001.
64. László K.; Szücs A., *Carbon* **9** :1945, 2001.
65. László K.; Bóta A.; Dékány I., *Carbon* **4** :1205, 2003.
66. László K.; Marthi K.; Tombacz E.; Geissler E., *Progress in Colloid and Polymer Science* **3** :80, 2004.

67. László K.; Marthi K.; Rochas C.; Ehrburger-Dolle F.; Livet F.; Geissler E., *Langmuir* **0** :1321, 2004.
68. László K., *Microporous and Mesoporous Materials* **0** :205, 2005.
69. Marzec M.; Tryba B.; Kalenczuk R. J.; Morawski A. W., *Polymers for Advances Technologies* **0** :588, 1999.
70. Tamon H.; Nakagawa K.; Suzuki T.; Nagano S., *Carbon* **3** :1643, 1999.
71. Nakagawa K.; Mukai S. R.; Suzuki T.; Tamon H., *Carbon* **4** :823, 2003.
72. Nakagawa K.; Namba A.; Mukai S. R.; Tamon H.; Ariyadejwanich P.; Tanthapanichakoon W., *Water Research* **8** :1791, 2004.
73. Parra J. B.; Ania C. O.; Arenillas A.; Pis J. J., *Studies in Surface Science and Catalysis* **4** :537, 2002.
74. Parra J. B.; Ania C. O.; Arenillas A.; Rubiera F.; Pis J. J., *Applied Surface Science* **8** :304, 2004.
75. Parra J. B.; Ania C. O.; Arenillas A.; Rubiera F.; Palacios J. M., Pis J. J., *Journal of Alloys and Compounds* **9** :280, 2004.

CAPÍTULO II

PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Y

MÉTODOS QUÍMICOS

I. INTRODUCCIÓN

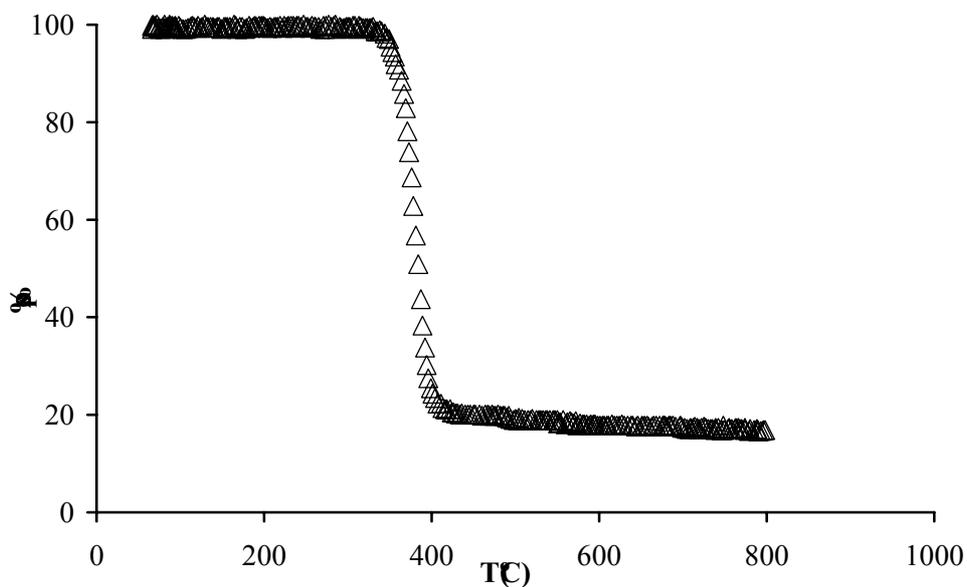
Para llevar a cabo los estudios que se recogen en esta memoria se usaron diversos materiales carbonosos obtenidos a partir de politereftalato de etileno (PET), cuya preparación se detalla en el presente capítulo. Asimismo, en este capítulo se describen las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de los precursores y de los materiales obtenidos mediante los distintos tratamientos a que fue sometido el material de partida.

II. PREPARACIÓN DE MUESTRAS

PREPARACIÓN DE PET

El precursor se fragmentó a un tamaño aproximado de 1 cm² antes de ser sometido al proceso de pirólisis. Con objeto de conocer las condiciones más apropiadas para llevar a cabo la carbonización de PET se llevaron a cabo una serie de experiencias previas de análisis termogravimétrico. Estos ensayos han permitido establecer que cuando el material se somete a calentamiento controlado en corriente de un gas inerte como el N₂ tiene lugar una fuerte pérdida de peso que comienza en torno a 360 °C.

El proceso que causa esta pérdida de peso parece haberse completado en torno a 430 °C, temperatura a partir de la cual continúa la pérdida de peso del material pero de una forma mucho más suave. Los productos que se liberan en dicho proceso son fundamentalmente ácido benzoico y, en menor extensión, ácido tereftálico.¹



■ Análisis termogravimétrico del PET

Teniendo en cuenta las observaciones realizadas se fijaron las condiciones de flujo de gas, velocidad de calentamiento, temperatura y tiempo de carbonización. En concreto, los procesos de carbonización se llevaron a cabo en corriente de N_2 de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, calentando a una velocidad de 5 K min^{-1} hasta alcanzar unas temperaturas finales de 1073 K y 1223 K, manteniendo ambas temperaturas durante 1 hora. Se obtuvieron así, dos carbonizados, denominados C800 y C950, en los que el número unido a la letra C (carbonizado) hace referencia a la temperatura de carbonización. La activación física con CO_2 de dichas muestras se llevó a cabo de la siguiente forma:

1. Calentamiento del carbonizado en un flujo de N_2 de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, a una velocidad de 5 K min^{-1} hasta una temperatura final de 1073 K o 1223 K, respectivamente.

2. Una vez alcanzada la temperatura final, se sustituyó el N₂ por un flujo de CO₂ de 100 cm³ min⁻¹ y se mantuvo la temperatura durante 4 y 8 horas en cada caso.
3. Transcurrido el tiempo de activación, se cambió nuevamente a la corriente de N₂ con el mismo flujo anterior, y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

Se obtuvieron así dos muestras a partir de cada carbonizado, que se denominaron: A800-4, A800-8, A950-4 y A950-8, en los que el número adherido a la letra A (activado) hace referencia a la temperatura de activación, mientras que el número final, unido mediante un guión, hace referencia al tiempo de activación.

Todas las muestras, tanto carbonizados como activados, se tamizaron hasta un tamaño comprendido entre 0.25 y 0.63 mm.

2.1.2 PET plasma

Los tratamientos mediante plasmas persiguen modificar las características del polímero. Ello significa que la posterior pirólisis puede dar lugar a carbonizados de características texturales diferentes de los que se obtienen cuando se lleva a cabo la pirólisis de PET no tratado. Por ello, el material de partida se sometió a distintos tratamientos con plasma de diferentes gases antes de llevar a cabo la pirólisis.

Para los tratamientos con plasmas se empleó un sistema generador que se describe con posterioridad en este mismo capítulo. Para ello, una cantidad fija de muestra (1 g) se sometía a

vacío previo de 0.266 mbar durante un tiempo de 5 min. Transcurrido éste se introducía el flujo de gas correspondiente (N_2 , He, O_2 o CO_2) hasta mantener en la cámara una presión constante de 1.33 mbar, y se mantenía así durante otros 2 min para permitir la homogeneización del gas en la cámara. Posteriormente, se producía el plasma mediante una potencia de trabajo de 200 W durante un período de tiempo variable, de 4 ó 15 min. Tras el tratamiento, se introducía la muestra en un horno tubular para ser sometida a pirólisis. Este proceso se llevaba a cabo en atmósfera de N_2 , con un flujo de $100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, a una velocidad de 5 K min^{-1} hasta alcanzar una temperatura final variable (1073 ó 1223 K) que se mantenía durante una hora. Las muestras se tamizaron hasta un tamaño comprendido entre 0.25 y 0.63 mm.

La nomenclatura de los productos así obtenidos obedece al acrónimo: PA-t-XXX. En éste, P indica que el tratamiento fue llevado a cabo mediante plasma, A representa el gas utilizado en el tratamiento, t representa el tiempo durante el cual el precursor fue sometido a dicho tratamiento y XXX representa la temperatura final alcanzada en el proceso de pirólisis. Así, por ejemplo: PN_2 -4-800 denomina a la muestra tratada con plasma de nitrógeno durante 4 min y sometida a un proceso de carbonización hasta 1073 K.

Preparación de PET

Se ha puesto a punto otro procedimiento para la preparación de carbones activos a partir de PET, consistente en llevar a cabo la despolimerización del plástico en medio básico previa al proceso de carbonización. Mediante la pirólisis de la sal alcalina formada se pretende mejorar tanto el rendimiento en carbón como las características texturales del material obtenido.

Para la despolimerización, se tomaron 10 g de PET en piezas de tamaño inferior a 0.5 cm² y se pusieron en contacto con 100 cm³ de disoluciones acuosas 7.5 M de NaOH y 5.3 M de KOH, así como con 50 cm³ de disoluciones 2 M en NaOH y 3 M en KOH usando etilenglicol como disolvente. El conjunto se mantuvo a una temperatura próxima a 100 °C con agitación continua hasta completar la despolimerización. Los filtrados obtenidos al eliminar los residuos no despolimerizados se llevaron a sequedad obteniendo un precipitado final constituido por una mezcla de tereftalato e hidróxido en el caso del proceso de hidrólisis. Cuando la despolimerización se llevó a cabo utilizando etilenglicol como disolvente, el producto final fue una mezcla de ésteres etílicos, fundamentalmente la sal alcalina del tereftalato de β-hidroxietilo (BHET). El análisis del contenido en hidróxido se llevó a cabo disolviendo una alícuota de cada uno de los productos finales y volviendo a precipitar en forma de ácido tereftálico mediante el tratamiento en medio ácido. Los contenidos de hidróxido de cada filtrado procedente del proceso de hidrólisis resultaron ser de un 40% para la muestra preparada con NaOH y de 14% para la preparada con KOH. Para el proceso de glicólisis, el contenido en hidróxido de cada filtrado fue próximo al 20 % para la muestra preparada con NaOH y al 2.8 % para la preparada con KOH.

El precipitado procedente de cada despolimerización se sometió a un proceso de pirólisis en atmósfera de N₂, con un flujo de 100 cm³ min⁻¹ a una velocidad de 5 K min⁻¹ hasta alcanzar una temperatura final variable (923 K ó 1073 K), la cual se mantuvo durante un tiempo asimismo variable (1, 4 u 8 horas). Los carbones obtenidos se lavaron hasta que las aguas de lavado presentaron una conductividad igual a la del agua destilada.

Estas muestras se denominaron: DMT-t, en donde D representa el disolvente utilizado para preparar las disoluciones alcalinas (H en el caso de las disoluciones acuosas y G en el caso

del etilenglicol), M representa el hidróxido alcalino (Na para el caso del NaOH y K para el KOH), T significa la temperatura final alcanzada en el proceso de pirólisis (923 K o bien 1073 K) y t representa el tiempo durante el cual se mantuvo dicha temperatura (1, 4 u 8 horas). Así, por ejemplo: HK650-8 corresponde a la muestra obtenida a partir de la hidrólisis básica en disolución de KOH, pirolizada hasta 923 K y manteniendo esa temperatura durante 8 h.

III. MÉTODOS EXPERIMENTALES

III.1. Adsorción de gases y vapores

1.1.- Adsorción de gases y vapores

Para la caracterización textural de las muestras se hicieron medidas de adsorción de gases (N_2 y CO_2) y vapores orgánicos. Las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K y CO_2 a 273 K se obtuvieron para algunas muestras en un aparato volumétrico convencional construido en vidrio Pyrex, provisto de medidores de vacío tipo Pirani y Penning, y un medidor digital de presión. Entre 0.1 y 0.2 gramos de muestra se colocaron en un bulbo de vidrio y, previamente a la realización de las medidas, se desgasificaron a 403 K durante al menos 12 h hasta un vacío dinámico de aproximadamente 10^{-5} mbar. Para otras muestras se utilizó un aparato gravimétrico convencional construido en vidrio Pyrex, provisto también de medidores de vacío tipo Pirani y Penning, y un medidor digital de presión. Se colocaron entre 0.1 y 0.2 g de muestra seca en un cubilete de aluminio que se conectó a una balanza espiral de cuarzo de elevada sensibilidad. Las muestras se sometieron a un proceso de desgasificación a 403 K durante 12 h con un vacío dinámico inferior a 10^{-4} mbar previo a las experiencias de adsorción. Durante dichas

experiencias de adsorción se tomó un tiempo de equilibrio de 2 h para el primer punto y de 1 h para los restantes.

Los vapores orgánicos que se utilizaron fueron n-hexano, benceno, ciclohexano y 2,2-dimetilbutano (2,2-DMB) a 303 K. Las isothermas de adsorción de estos vapores se midieron en un aparato gravimétrico convencional, provisto de una cámara isoterma en la que las muestras se mantienen a la temperatura de adsorción, 303 K. Dicho aparato consta asimismo de un sistema electrónico de medida de presión y de vacío. Una cantidad fija de las muestras, entre 0.1 y 0.2 gramos, se colocó en un cubilete de aluminio conectado a una balanza espiral de cuarzo de elevada sensibilidad, y previamente a la realización de las medidas, se desgasificaron a 403 K durante al menos 12 h hasta alcanzar un vacío inferior a 10^{-4} mbar. El tiempo de equilibrio para cada punto de las experiencias fue de 48 h para el primero y de 24 h para los restantes.

Las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K han sido estudiadas mediante la aplicación de la ecuación de B.E.T.² con objeto de obtener el volumen de monocapa y, a partir de él, el área superficial del sólido, conociendo el área ocupada por una molécula de N_2 a 77 K, que es de 0.162 nm^2 . Esta ecuación, en su forma más conveniente para ser aplicada a los datos experimentales viene dada por la expresión:

$$\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

En esta ecuación, P indica la presión final de equilibrio a la cual se ha adsorbido sobre el sólido un volumen de gas V_{ads} , 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 que mide la energía de adsorción.

El área superficial se calculará mediante la aplicación de la ecuación (2):

$$S_{N_2} \left(\frac{m^2}{g} \right) = V_m \left(\frac{cm^3}{g} \right) \times \frac{1}{22400} \left(\frac{mol}{cm^3} \right) \times N_A \left(\frac{moléc}{mol} \right) \times 0,162 \left(\frac{nm^2}{moléc} \right) \times 10^{-18} \left(\frac{m^2}{nm^2} \right) \quad (2)$$

En esta ecuación, V_m indica el volumen de monocapa, y N_A , el número de Avogadro.

Las isotermas de adsorción de CO_2 y de los distintos vapores orgánicos utilizados como moléculas sonda, han sido estudiadas mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich³ que viene dada por:

$$\frac{V}{V_0} = \exp \left[-B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \log^2 (P/P_0) \right] \quad (3)$$

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

Para transformarla en una expresión más conveniente con objeto de obtener los parámetros deseados, la ecuación (3) puede linealizarse de la forma:

$$\log V = \log V_0 - D \log^2(P/P_0) \quad (4)$$

donde

$$D = B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \quad (5)$$

Cuando se representa $\log V$ frente a $\log^2(P/P_0)$ se obtiene una línea recta cuya intersección con el eje de ordenadas permite calcular el volumen de microporos, V_0 , 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. El parámetro B se relaciona con la energía característica de adsorción de la forma:

$$B = (2.303R/E_0)^2 \quad (6)$$

La energía característica E_0 está relacionada con la anchura media de los microporos, L_0 . Se han propuesto diferentes ecuaciones empíricas que relacionan ambas magnitudes. La que se ha utilizado en esta memoria es la propuesta por Dubinin^{4,5} que se resume en las siguientes ecuaciones en las que L_0 es la anchura del poro:

$$L_0 = 2x \quad (7)$$

$$x = \frac{k_0}{E_0} \quad (8)$$

$$k_0 = 13,03 - 1,53 \times 10^{-5} E_0^{3,5} \text{ kJ nm/mol} \quad (9)$$

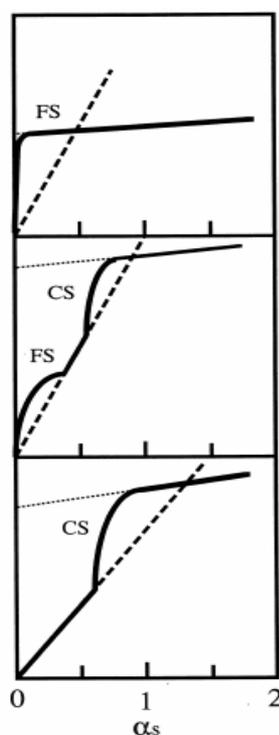
Con el objetivo de analizar el proceso de adsorción (llenado de microporos, formación de monocapa o multicapa o condensación capilar), se ha aplicado el método alfa⁶ tanto a las isothermas de adsorción de N₂ como a las de benceno.

Para construir la curva de α_s , se divide el número de moles adsorbido (o volumen de adsorción) a cualquier presión relativa entre el número de moles adsorbido a una presión relativa seleccionada, con el objeto de normalizar la isoterma de adsorción. Sing^{2, 7} considera que la presión relativa seleccionada debe ser de 0.4, ya que a esa presión 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. El uso de una curva de α_s estándar tomada como referencia es de gran utilidad para caracterizar la porosidad del sólido en estudio, ya que a partir de ella, se podrá determinar tanto la superficie externa de la muestra como la superficie de microporos. La curva α_s de referencia debe pertenecer a un sólido no poroso cuya naturaleza química sea lo más parecida posible a la muestra bajo estudio. En esta memoria, se han utilizado negros de carbón como referencias, tanto para la adsorción de N₂ como para la de benceno.

Si la curva obtenida exhibe una rama lineal a partir de un valor de α_s cercano a 0.7 (lo que indicaría que no se produce un fenómeno de condensación capilar), se puede obtener el valor de parámetros tales como el volumen de microporos total ($V_{mic}(\alpha_s)$), mediante la extrapolación de la recta hasta $\alpha = 0$, y la superficie externa (S_{ext}) a partir de la pendiente de dicha rama lineal, mediante la expresión:⁸

$$S_{\alpha} = \frac{b_{muestra}}{b_{referencia}} S_{referencia} \quad (10)$$

Siendo S_α la superficie de la muestra que se desea calcular, b_{muestra} la pendiente de la rama lineal que presenta la curva α_s de la muestra, $b_{\text{referencia}}$ la pendiente correspondiente a la recta de la curva patrón, y $S_{\text{referencia}}$ la superficie del patrón determinada mediante la aplicación de la ecuación de BET a la isoterma de adsorción de N_2 .

Desviaciones de la linealidad en curvas de α_s

A partir de la pendiente de la recta existente entre los valores de alfa comprendidos entre 0.5 y 0.7 se puede determinar la superficie de microporos $S_{\text{mic}}(\alpha_s)$, mediante la aplicación de la ecuación (10). Esta rama lineal comprendida entre $0.5 < \alpha_s < 0.7$ se asocia con el llenado

primario de los microporos, dando lugar a la formación de una monocapa sobre la superficie microporosa.^{9,10} Las desviaciones de la linealidad que pueden aparecer a valores de alfa menores de 1, se denominan desviación de llenado (filling swing, FS) y desviación de condensación (cooperative or condensation swing, CS)^{9,11} y se muestran en la Figura 2.

Ambas desviaciones dependen de las interacciones entre el adsorbato y la superficie del adsorbente y de la porosidad de éste. Así, FS sugiere la presencia de microporos cuya anchura es menor de 1.0 nm, y va asociada al llenado primario de los microporos. Por otra parte, CS se atribuye a la presencia de microporos relativamente anchos. El proceso que tiene lugar es parecido a la condensación capilar que se produce en mesoporos y va asociado a un proceso de llenado secundario cooperativo.^{9,11}

1.2.- Porosimetría de mercurio

La porosimetría de mercurio permite conocer el volumen y distribución de los poros del material mediante la determinación del volumen de mercurio introducido bajo presión. Esta presión externa se relaciona con el tamaño de poro mediante la ecuación desarrollada por Washburn,^{2,12} según la cual el radio de poro (suponiendo poros cilíndricos) que se ha llenado con mercurio es inversamente proporcional a la presión ejercida, del modo que queda expuesto en la expresión:¹²

$$r = \frac{-2\sigma \cos \theta}{P} \quad (10)$$

En esta ecuación P es la presión total aplicada al mercurio, σ la tensión superficial del mercurio en el poro, θ el ángulo de contacto del mercurio con las paredes del poro y r 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 más recomendados para las medidas a temperatura ambiente son: $\sigma = 480 \text{ mN m}^{-1}$ y $\theta = 140^\circ$.

El equipo experimental que se ha utilizado es un porosímetro de mercurio Quantachrome Autoscan 60, que alcanza una presión de $4,200 \text{ kg cm}^{-2}$, lo que permite conocer el volumen de mercurio penetrado en los poros cuyo diámetro sea igual o superior a 3.7 nm . El equipo se completa con un sistema informático que procesa los datos.

2.1.1

2.1.- Valoración de grupos funcionales

La determinación de los grupos químicos superficiales de los carbones se llevó a cabo siguiendo el método propuesto por Boehm.¹³ Para la valoración de los grupos de naturaleza básica presentes en la superficie de las muestras se pusieron en contacto 0.25 g de cada una de ellas con 25 cm^3 de una disolución de HCl 0.1 M y se mantuvieron en suspensión durante 48 h a 298 K con agitación continua.¹³ Transcurrido este tiempo, se valoró la disolución sobrenadante con una disolución de hidróxido sódico y se determinó la cantidad de grupos básicos por diferencia.

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 M), Na₂CO₃ (0.05 M) y NaOH (0.1 M), manteniéndose con agitación continua a 298 K durante 48 h. Tras este período de tiempo, se valoraron las disoluciones sobrenadantes con HCl y se determinaron las cantidades consumidas de las diferentes bases por diferencia.

Teniendo en cuenta que el NaOH valora los grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos, que el Na₂CO₃ valora los grupos carboxílicos y lactónicos y que el NaHCO₃ valora sólo grupos carboxílicos, se calcularon los grupos ácidos de diferente naturaleza mediante las siguientes expresiones:

$$\text{meq Grupos Carboxílicos} = \text{meq NaHCO}_3$$

$$\text{meq Grupos Lactónicos} = \text{meq Na}_2\text{CO}_3 - \text{meq NaHCO}_3$$

$$\text{meq Grupos Fenólicos} = \text{meq NaOH} - \text{meq Na}_2\text{CO}_3$$

2.2.- Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Asimismo, los grupos químicos existentes en las muestras carbonosas se han estudiado mediante FTIR. Para ello se utilizaron un espectrómetro Perkin-Elmer y otro marca Nicolet 20 SXB. Se prepararon pastillas de KBr con un contenido aproximado de 0.1 % de carbón. Los espectros se registraron en el intervalo de número de ondas entre 400 y 4000 cm⁻¹ y en total se efectuaron 50 barridos con una resolución de 4 cm⁻¹.

3.1.4

Los principales componentes de un aparato generador de plasma por microondas son: una cámara de vacío, una bomba para producir vacío en la cámara, un sistema para la introducción del gas y una fuente de excitación para producir radiación electromagnética en el intervalo de frecuencias deseado. El sistema experimental usado en esta Memoria fue un generador de plasma comercial Mod. 100-E de Technics Plasma GmbH, conectado a una bomba de vacío Trivac B de Leybold AG. Dicha bomba es capaz de generar un vacío de 0.03-0.04 mbar. El intervalo de presión operativo para el gas que genera el plasma es de 0.4 a 2.13 mbar. El generador de alta frecuencia del que consta el equipo utilizado trabaja a 2450 MHz y a una potencia máxima de 300 W.

4.1.1

Las muestras de PET tratadas con plasmas de gases se han estudiado previamente a su carbonización, mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM) con objeto de observar con precisión los cambios producidos por los plasmas en la estructura superficial del polímero.

Las imágenes se obtuvieron en el Instituto Nacional del Carbón, CSIC en Oviedo. Para ello, se utilizó un aparato Nanoscope Multimode IIIa. Se emplearon “*cantilevers*” rectangulares de Si con una constante de fuerza de 40 Nm^{-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.^{14,15} Para evitar perturbaciones se utilizó el modo “*tapping*” en aire, haciendo oscilar libremente la punta integrada en el “*cantilever*”.¹⁶

1. Caracterizar el PET y observar los cambios producidos en su estructura superficial al ser sometido a tratamientos con plasmas de gases. Para ello, se utilizó una columna de 125 cm de longitud y 5 mm de diámetro interno, en la que se empaquetaron aproximadamente 11 g de las distintas muestras analizadas, para lo cual el PET fue cortado en pequeños trozos de un tamaño menor de 0.5 mm. Las muestras fueron acondicionadas, previamente a la realización de las medidas, durante 24 h a 373 K en flujo de N₂. El cromatógrafo empleado fue un Carlo Erba (Fractovap 2350) equipado con un detector de ionización por llama (FID). Como gas portador se usó nitrógeno (99.999% de pureza). El flujo utilizado fue de 7 cm³ min⁻¹ aproximadamente, para los adsorbatos de menor longitud de cadena, y de 3 cm³ min⁻¹ aproximadamente para los adsorbatos de mayor número de átomos de carbono. Este flujo se determinó a la salida de la columna mediante un medidor de burbuja, corrigiéndose para la temperatura de la columna y para la caída de presión en la misma mediante la ecuación:¹⁹

$$F_{\text{corr}} = F \frac{T_{\text{col}}}{T_{\text{amb}}} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{\left(\frac{P_i}{P_0}\right)^2 - 1}{\left(\frac{P_i}{P_0}\right)^3 - 1} \quad (14)$$

Donde F_{corr} y F son, respectivamente, el flujo corregido y el flujo medido, T_{col} y T_{amb} son la temperatura de la columna y la temperatura ambiente, P_i es la presión a la entrada de la columna, medida mediante un manómetro de mercurio conectado a la entrada de ésta, y P_0 es la presión de salida de la columna, que se consideró igual a la presión atmosférica.

La inyección de las moléculas sonda (n-alcanos comprendidos entre n-C₁₀ y n-C₁₄) se realizó mediante una jeringa, tomando porciones de vapor del adsorbato recogido en un bulbo calentado a una temperatura menor de 50 °C. Al menos se inyectaban 3 cantidades distintas de adsorbato (entre 0.1 y 5.0 µL) para cada temperatura de la columna (comprendida entre 303 y 363 K). Los tiempos de retención de cada experiencia (parámetro a partir del cual se obtienen todos los demás) se midieron a partir del máximo del pico cromatográfico a cada temperatura. Además de los adsorbatos ya comentados se inyectó en algunos casos t-butilbenceno con el objeto de conocer ciertas características superficiales de las muestras de PET. La forma en que estos datos se utilizaron se comenta con posterioridad.

2. Estudiar la utilidad de algunos carbones activados obtenidos mediante los procedimientos descritos con anterioridad, como adsorbentes de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) tales como 1,2-dicloroetano, tricloroetileno y benceno. Para ello, se utilizó una columna de vidrio de 23 cm de longitud y 4 mm de diámetro interno, en la que se empaquetaron de 0.05 a 0.40 g de las muestras, que fueron acondicionadas durante 24 horas a 523 K en flujo de N₂. El cromatógrafo empleado fue un Perkin-Elmer AutoSystem equipado con un detector de ionización por llama (FID), conectado a un sistema informático que procesa los datos. El flujo de gas portador utilizado (N₂) estaba comprendido entre 5 cm³ min⁻¹ y 65 cm³ min⁻¹. La inyección de los VOCs se realizó mediante una jeringa de forma análoga a como se ha indicado anteriormente, tomando al menos tres cantidades distintas de vapor (entre 0.1 y 3 µl) para cada temperatura de la columna (comprendida entre 463 y 523 K). Los tiempos de retención se obtuvieron a partir del máximo del pico cromatográfico para cada temperatura. Para conocer el tipo de interacción de los

VOCs con la superficie de los adsorbatos se inyectaron distintas cantidades de hidrocarburos lineales (desde n-C₂ a n-C₆) a temperaturas comprendidas entre 483 y 513 K. El análisis que permite determinar estas interacciones así como las características texturales del PET, que se han comentado en el apartado anterior, se describe seguidamente.

Cuando se trabaja en condiciones de cubrimiento cero o dilución infinita y los picos cromatográficos son simétricos o presentan un pequeño grado de asimetría,¹⁹⁻²² y el tiempo de retención es independiente de la cantidad inyectada, el proceso de adsorción se produce en la zona de la ley de Henry. Cuando se cumplen estos requisitos, la cantidad adsorbida depende linealmente de la presión de vapor del adsorbato y, dado que las cantidades inyectadas son pequeñas, el proceso está controlado exclusivamente por las interacciones adsorbato-adsorbente. Cuando esto es así, la constante de equilibrio del proceso de adsorción corresponde al volumen de retención por unidad de área, V_s , y se puede determinar a partir de la expresión (15):^{22,23}

$$V_s = \frac{V_R}{S \cdot W} \quad (15)$$

donde S es la superficie específica determinada mediante adsorción de CO₂ a 273 K, W es el peso de adsorbente en el interior de la columna y V_R es el volumen de retención calculado a partir de la ecuación:

$$V_R = F_{\text{corr}}(t_R - t_M) \quad (16)$$

En esta ecuación, F_{corr} corresponde, como ya se ha comentado con anterioridad, al flujo corregido para el gradiente de temperatura y para la diferencia de presión entre la entrada y la

salida de la columna cromatográfica,¹⁹ dado por la ecuación (14). El término t_R corresponde al tiempo de retención medido sobre el cromatograma y t_M es el tiempo muerto, es decir, el tiempo promedio que una molécula de gas portador emplea en recorrer la columna.

En estas condiciones experimentales, el calor diferencial de adsorción se puede considerar igual a la entalpía estándar de adsorción,²¹⁻²⁴ ΔH_A^0 , que se determina mediante la expresión que relaciona V_s con T , dada por la relación de Gibbs-Hemholtz suponiendo que ΔH_A^0 es independiente de T :

$$\ln V_s = -\frac{\Delta H_A^0}{RT} + C \quad (17)$$

Análogamente, otro parámetro que puede calcularse a partir del volumen de retención es la energía libre estándar de adsorción, ΔG_A^0 , esto es, la variación de energía libre que experimenta un mol de adsorbato al pasar de la fase vapor a una presión P_0 , hasta un estado adsorbido definido por una presión bidimensional Π . Este parámetro viene dado por la ecuación:

$$\Delta G_A^0 = -RT \ln \left(\frac{V_R P_0}{S W \Pi_0} \right) \quad (18)$$

Como P_0 , se toma normalmente la presión atmosférica (101 kN m^{-2}) mientras que Π_0 se corresponde con el estado de referencia propuesto por de Boer²³⁻²⁶ ($\Pi_0 = 0.338 \text{ mN m}^{-1}$), V_R es el volumen de retención, S es la superficie específica del adsorbente y W es el peso de

adsorbente en la columna. Al sustituir en la ecuación (18) los correspondientes valores numéricos, ésta queda como:

$$\Delta G_A^0 = -RT \ln(2.99 \cdot 10^8 V_s) \quad (19)$$

En condiciones de dilución infinita, la variación de $\ln V_s$ con la longitud de la cadena de una serie de n-alcanos, C_n , es lineal, por lo que la relación entre la variación de ΔG_A^0 , calculada mediante la ecuación (19), y C_n también será lineal.²⁷ Esta relación lineal permite calcular la diferencia de ΔG_A^0 por mol de grupos metileno, ya que se observa que esta diferencia permanece constante al pasar de un alcano al siguiente de la serie, es decir, al aumentar la cadena en un grupo metileno, de manera que:

$$\Delta G_{C_{n+1}} - \Delta G_{C_n} \cong \dots = \Delta G_{CH_2} \quad (20)$$

De acuerdo con Kiselev y col.,²⁷ esta relación lineal entre ΔG_A^0 y C_n es característica de una adsorción no específica o dispersiva. Para estimar esta componente dispersiva de la energía libre superficial se usa el método de Gray,^{28,29} basado en los conceptos desarrollados por Fowkes,^{30, 31} según el cual, el trabajo de adhesión, W_a , entre una molécula sonda apolar y un adsorbente viene dada por:

$$W_a = 2(\gamma_s^d \gamma_L)^{1/2} \quad (21)$$

en la cual, γ_s^d es la componente dispersiva de London de la energía libre de la superficie del sólido y γ_L es la tensión superficial del líquido apolar.

Asumiendo que W_a es proporcional al incremento de la energía libre de adsorción por mol de grupos metileno, Dorris y Gray^{28,29} proponen una ecuación para la componente dispersiva de la energía libre superficial de un adsorbente:

$$\gamma_s^d = \left(\frac{1}{\gamma_{\text{CH}_2}} \right) \left(\frac{-\Delta G_{\text{CH}_2}}{2N_A a_{\text{CH}_2}} \right)^2 \quad (22)$$

donde ΔG_{CH_2} es la energía libre de adsorción de un grupo metileno, N_A es el número de Avogadro, a_{CH_2} es el área de un grupo metileno (0.06 nm^2) y γ_{CH_2} es la energía libre superficial de una superficie constituida sólo por grupos metileno, que se calcula a partir de la expresión:

$$\gamma_{\text{CH}_2} = 35.6 - 0.058(t - 30) \quad (23)$$

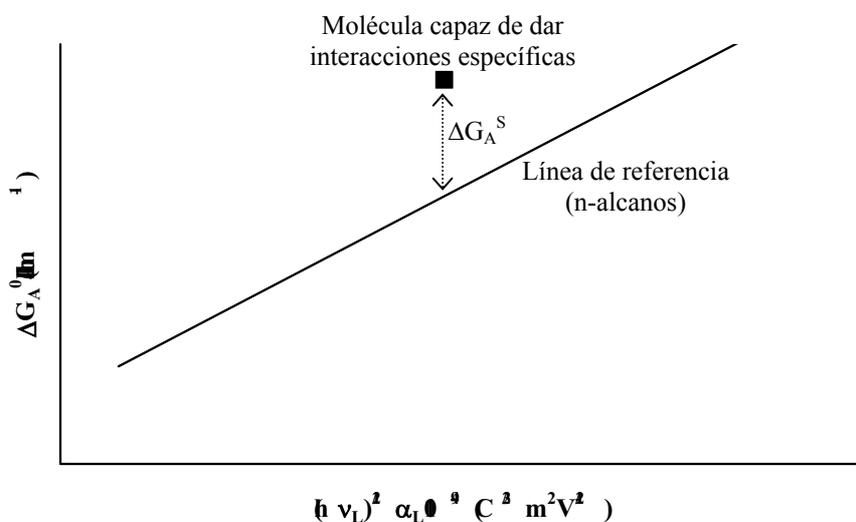
en la cual t es la temperatura en grados Celsius.

Por tanto, mediante la ecuación (22) se pueden determinar las interacciones dispersivas. Sin embargo cuando el adsorbato y el adsorbente son capaces de dar interacciones específicas (dipolo-dipolo, ácido-base...) los parámetros termodinámicos de adsorción constan de las dos componentes: dispersiva y específica. Esto sucede cuando la superficie dispone de grupos químicos capaces de esta interacción y el adsorbato dispone, asimismo, de grupos o dipolos que interaccionan específicamente. En estos casos es deseable discriminar entre los dos tipos de interacción al objeto de entender el sistema adsorbato-adsorbente objeto de estudio. Esta posibilidad de discriminación se puede obtener en el caso de la energía libre estándar, ΔG_A^0 , la cual se determina, según se ha indicado, mediante la ecuación (19). Una vez conocida ΔG_A^0 , la

componente específica, ΔG_A^S se puede obtener mediante el método propuesto por Donnet y col.³² En este método se compara la energía libre estándar de adsorción de la molécula cuya componente específica se quiere determinar con la de n-alcenos, que solamente dan lugar a interacciones dispersivas. Dicha comparación se lleva a cabo utilizando la ecuación:

$$\Delta G_A^0 = K(h\nu_s)^{1/2} \alpha_s (h\nu_L)^{1/2} \alpha_L \quad (24)$$

en la que K es una constante, h es la constante de Planck, ν_s y ν_L son las energías de vibración características del adsorbente y el adsorbato respectivamente, y α_s y α_L son las polarizabilidades de deformación.



B Cálculo de la componente específica de la energía libre estándar

La representación gráfica de ΔG_A^0 frente a $(h\nu_L)^2 \alpha_L$ para los n-alcenos da lugar a una línea recta que se toma como referencia. A partir de esta recta, se puede obtener la componente

específica, ΔG_A^S , ya que para aquellas moléculas que se adsorben mediante interacciones específicas, los valores de ordenada quedan por encima de dicha línea de referencia. Así, la diferencia entre el valor de ordenada para cada molécula capaz de dar interacciones específicas y el valor correspondiente al n-alcano para un mismo valor de abscisa, permite obtener el valor de la componente específica de la energía libre estándar (Figura 3).

Mediante este método se han determinado las modificaciones superficiales producidas en el PET al ser tratado con plasmas (capítulo IV). Asimismo se han analizado las interacciones adsorbato-adsorbente en los procesos de adsorción de VOCs en carbones activos (capítulo VI).

IV. REFERENCIAS

1. Sakata Y.; Uddin M. A.; Koizumi K.; Murata K., *Polymer Degradation and Stability* **5** :111, 1996.
2. Gregg S. J.; Sing S. W. en *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, Londres, 1982.
3. Dubinin M. M., *Q. Rev. Chem. Soc.* **9**:101, 1955.
4. Riley H. L., *Q. Rev. Chem. Soc.* **1**:59, 1947.
5. Dubinin M. M.; Kadlec O., *Carbon* **3** :321, 1987.
6. Rouquerol F.; Rouquerol J.; Sing K., en *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, Londres, 1999.
7. Sing K. S. W., en *Surface Area Determination*. Everett D. H. y Ottewill R. H. (Ed.), London, 1970.
8. Rodríguez Reinoso F.; Linares Solano A.; en *Chemistry and Physics of Carbons* Vol. 21, P. A. Thrower (Ed.), Dekker, New York, 1989.

9. Kaneko K.; Ishii C.; Ruike M.; Kuwabara H., *Carbon* **9** :1075, 1992.
10. Sellés Pérez M. J.; Martín Martínez J. M., *Fuel* **70** :877, 1991.
11. Setoyama N.; Suzuki T.; Kaneko K., *Carbon* **36** :1459, 1998.
12. Washburn E. W., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **7**:115, 1921.
13. Boehm H. P., en *Advances in Catalysis*, Vol. 16. D. D. Eley, H. Pires y P. B. Weisz. (Ed.) Academic Press. New York, 1966.
14. Dai H.; Hafner J. H.; Rinzler A. G.; Colbert D. T.; Smalley R. E., *Nature* **381** :147, 1996.
15. Wong S. S.; Harper J. D.; Lansbury P. T. Jr.; Lieber C. M., *Journal of American Chemical Society* **120** :603, 1998.
16. de Pablo P. J.; Colchero J.; Luna M.; Gómez Herrero J.; Baró A. M., *Phys. Rev. B* **62** :14179, 2000.
17. Huber J. F. K.; Gerritse R. G., *Journal of Chromatography* **5** :137, 1971.
18. Conder J. R., *Chromatographia* **7**:387, 1974.
19. Conder J. R.; Young C. L., en *Physicochemical Measurements by Gas Chromatography*. John Wiley and Sons (Ed.). Chichester, 1979.
20. Kiselev A. V.; Yashin Y. I., en *Gas Adsorption Chromatography*, Plenum Press, New York, 1969.
21. Rudzinski W.; Everett D. H., en *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*, Academic Press, London, 1992.
22. López Garzón F. J.; Domingo García M., en *Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents*. A. Dabrowski y V. A. Tertykh (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 1996.
23. Newman M. G., *Journal of Chemical Education* **53** :708, 1976.
24. Domingo García M.; Fernández Morales I.; López Garzón F. J.; Moreno Castilla C.; Prados Ramírez M. J., *Journal of Colloid and Interface Science* **135** :160, 1990.

25. de Boer J. H., en *The Dynamical Character of Adsorption*, Clarendon Press, Oxford, 1968.
26. López Garzón F. J.; Pyda M.; Domingo García M., *Langmuir* **9**:531, 1993.
27. Belyakova L. D.; Kiselev A. V.; Kovaleva N. V., *Russian Journal of Physical Chemistry* **40** :811, 1966.
28. Dorris G. M.; Gray D. G., *Journal of Colloid and Interface Science* **71** :93, 1979.
29. Dorris G. M.; Gray D. G., *Journal of Colloid and Interface Science* **77** :353, 1980.
30. Fowkes F. M., en *Chemistry and Physics Interfaces*, ACS Publications, Washington, 1968.
31. Fowkes F. M., en *Chemistry and Physics Interfaces II*, ACS Publications, Washington, 1971.
32. Donnet J. B.; Park S. J., *Carbon* **29** :955, 1991.

CAPÍTULO III

CARNES ACTIVADOS

A PARIDE

PIÓISSACTIVACIÓ DE PET

I. INTRODUCCIÓN

La transformación de los residuos de PET en carbones activados es una de las posibles vías de reciclado de estos materiales de desecho según se ha comentado con anterioridad.¹⁻⁸ En este capítulo se estudia cómo afectan condiciones experimentales tales como la temperatura de carbonización y el tiempo de activación, utilizando CO_2 como agente activante, a las características texturales y a la química superficial de los materiales carbonosos obtenidos a partir de politereftalato de etileno, PET.

II. EXPERIMENTAL

Como materia prima para la preparación de los carbones estudiados en este capítulo se han utilizado envases de agua mineral transparentes e incoloros fabricados con PET. A partir de estos plásticos se han preparado dos carbonizados, C800 y C950, por pirólisis en flujo de N_2 a 1073 y 1223 K respectivamente. El porcentaje de quemado respecto al material de partida fue en ambos casos del 81 %. Los carbonizados fueron posteriormente activados en flujo de CO_2 a la misma temperatura de carbonización durante periodos de tiempo de 4 y 8 horas. Los carbones activados obtenidos se han denominado A800-4, A800-8, A950-4 y A950-8. El porcentaje de quemado para estas muestras, también respecto al peso de plástico de partida, fue del 83,84,87 y 93 % respectivamente. El procedimiento seguido en la obtención de carbonizados y activados viene descrito detalladamente en el anterior capítulo de esta memoria.

Las características texturales de ambas series de muestras (800 y 950) se han determinado a partir del análisis de las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K y CO_2 a 273 K.

benceno, n-hexano, ciclohexano y 2,2-dimetil butano (2,2-DMB) a 303 K. Durante dichas experiencias de adsorción de N_2 y CO_2 el tiempo de equilibrio dado fue de 2 h para el primer punto y 1 h para los siguientes, mientras que para la adsorción de vapores dicho tiempo de equilibrio fue de 48 h para el primer punto y de 24 h para los restantes. Algunas propiedades físicas de los adsorbtivos⁹⁻¹¹ se recogen en la Tabla 1 del apéndice. La porosimetría de mercurio hasta 4200 cm^{-2} se ha usado para determinar la distribución de tamaños de poros de anchura superior a 36 nm.

La caracterización química de la superficie de los carbones se ha realizado mediante espectroscopia de infrarrojos, FTIR, y valoraciones químicas.

De forma análoga a lo comentado para los procedimientos de preparación de las muestras, las técnicas aplicadas y los modelos utilizados para la interpretación y análisis de los datos experimentales se han descrito en el anterior capítulo de esta memoria.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Introducción

El análisis de las características químico superficiales de estos carbones ha sido llevado a cabo mediante valoraciones químicas, siguiendo el método propuesto por Boehm,¹² expuesto en el capítulo II de esta memoria, y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Los espectros de FTIR para ambas series, que se recogen en el apéndice, indican que todas las muestras en estudio presentan unos espectros muy parecidos, con pocos picos de

intensidades muy bajas, lo que sugiere que no deben de tener una cantidad significativa de grupos oxigenados superficiales.

Tabla 1. Grupos químicos superficiales determinados mediante valoraciones químicas

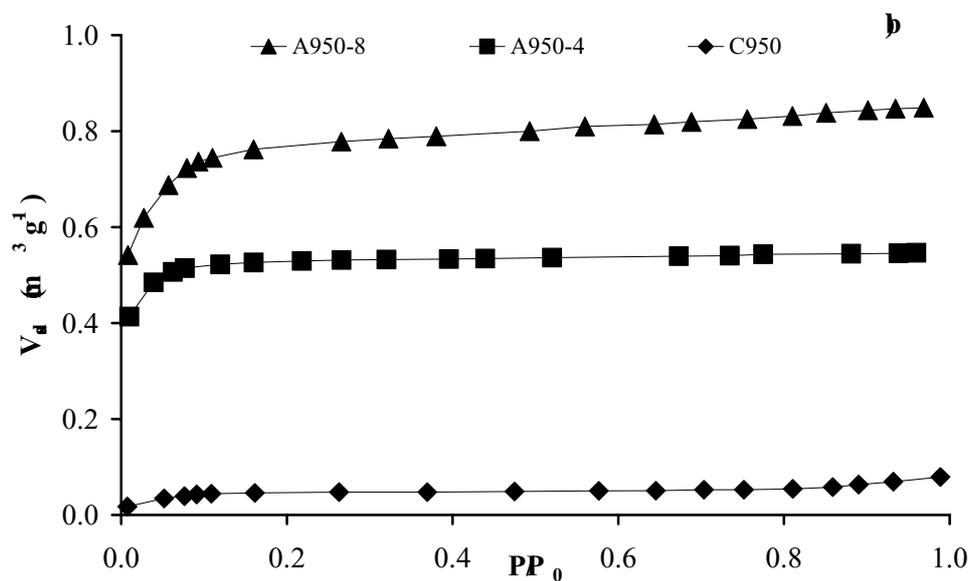
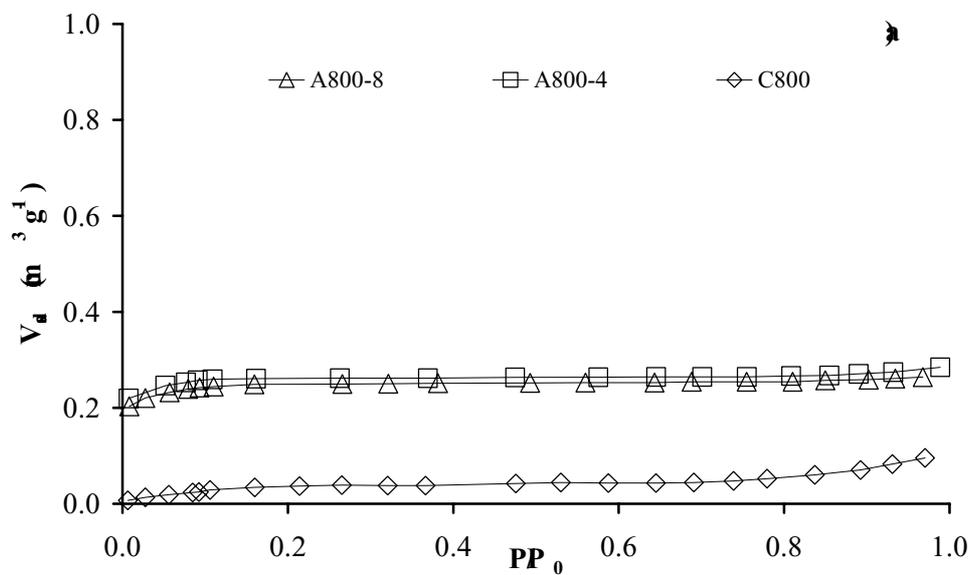
Muestra	Gr. Carboxílicos (meq g ⁻¹)	Gr. Láctónicos (meq g ⁻¹)	Gr. Fenólicos (meq g ⁻¹)	Gr. Básicos (meq g ⁻¹)
C800	0.017	0.051	0.015	-
A800-4	-	0.072	0.043	0.271
A800-8	-	0.043	0.074	0.228
C950	0.025	0.066	0.044	-
A950-4	-	0.040	0.049	0.327
A950-8	-	0.034	0.045	0.377

Los valores del contenido en grupos superficiales obtenidos mediante valoraciones químicas se hallan recogidos en la Tabla 1. Estos datos ponen de manifiesto que todas las muestras presentan fundamentalmente grupos de naturaleza básica mientras que el contenido total de grupos ácidos es sensiblemente pequeño. Esta es la razón que justifica la casi no existencia de bandas en los espectros de FTIR puesto que el contenido en grupos ácidos es muy pequeño. Además, los grupos básicos son normalmente atribuidos a la existencia de regiones ricas en electrones π situadas en el interior de anillos aromáticos de las capas gráficas.^{13,14} Estos grupos se registran mediante valoraciones, pero no aparecen en los espectros de FTIR.

Figura 1

Las isotermas de adsorción de N_2 para ambas series de muestras se encuentran recogidas en la Figura 1. Se observa que los carbonizados C800 y C950 presentan isotermas de tipo II de la clasificación de BDDT, lo que indica que la baja adsorción de este adsorbato se realiza en superficie externa. Por otra parte, los activados presentan isotermas tipo I, características de sólidos fundamentalmente microporosos.

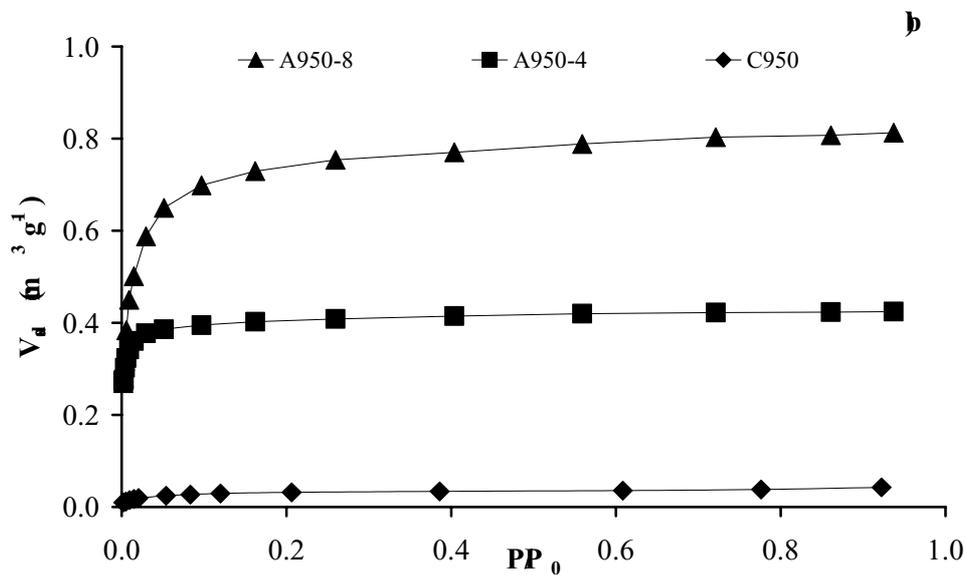
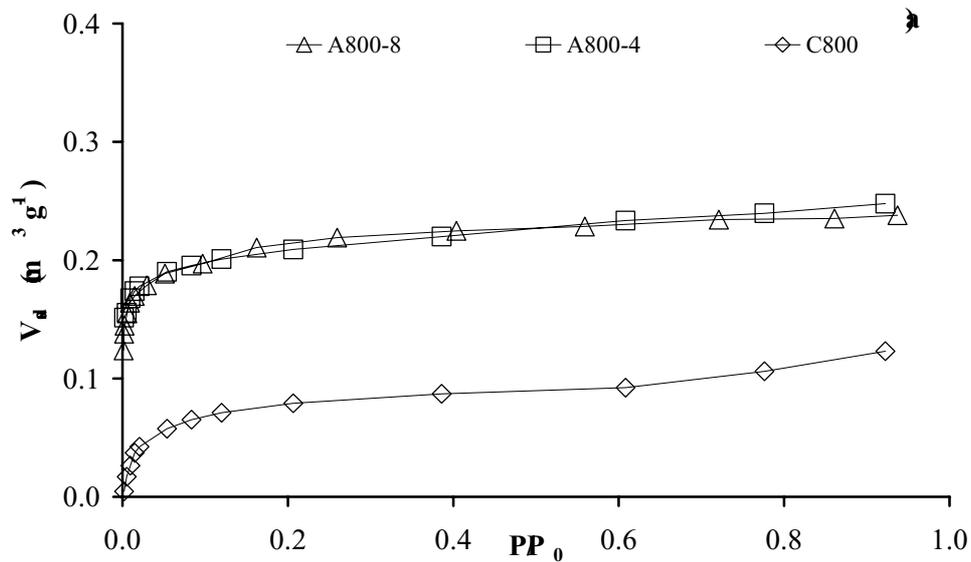
Los activados de la serie 800 presentan isotermas muy similares (Fig.1a). Por el contrario, los activados de la serie 950, presentan isotermas de adsorción de N_2 muy diferentes (Fig.1b). La muestra A950-4 presenta una isoterma de tipo Ia, con una rama lineal prácticamente paralela al eje de abscisas y con un codo muy estrecho. Esto indica que se trata de un carbón exclusivamente microporoso, con una porosidad muy homogénea de dimensiones muy estrechas. Sin embargo, la muestra A950-8 presenta una isoterma de tipo Ic, cuya rama lineal o "plateau" no es totalmente paralela al eje de abscisas, presentando además un codo muy redondeado, por lo que cabe pensar que se trata de un carbón con una microporosidad más ancha y heterogénea.¹⁵¹⁶



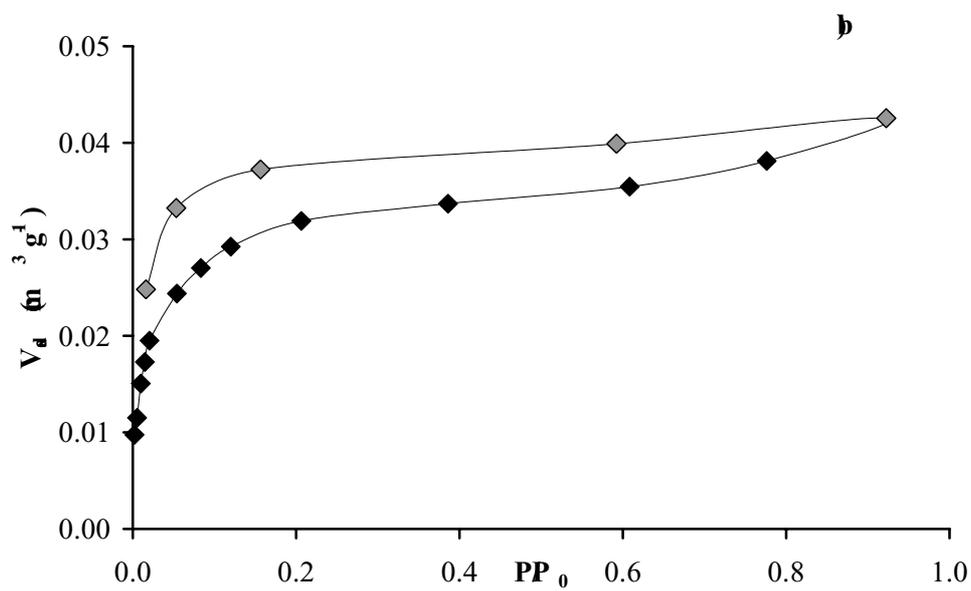
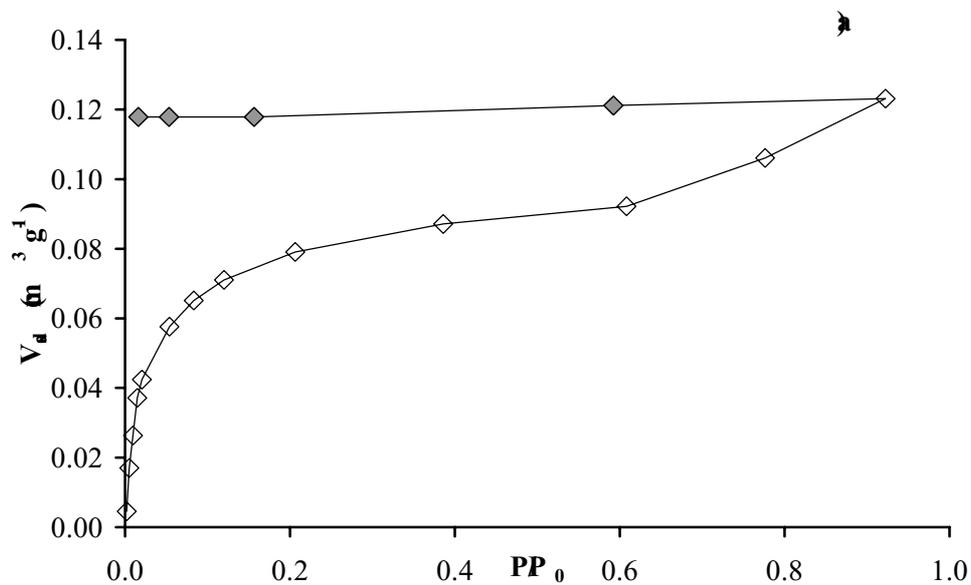
Isotermas de adsorción de N₂ para: a) serie 800, b) serie 950

3.1.1

Las Figuras 2-4 recogen las isothermas de benceno a 303 K. En ellas se observa que la capacidad de adsorción de benceno es muy baja para los dos carbonizados aunque las isothermas son más similares a isothermas tipo I que las correspondientes a la adsorción de N_2 . Esta diferencia puede ser debida al mayor tiempo de equilibrio dado para la obtención de las isothermas de adsorción de benceno. Lo más singular de estas isothermas es, como se puede ver en la Figura 3, la aparición, en el proceso de desorción, de un ciclo de histéresis a bajas presiones relativas mucho más pronunciado en el caso de la muestra C800, para la cual la rama de desorción es paralela al eje de abscisas en el rango completo de presiones relativas. La existencia de estos ciclos de histéresis a bajas presiones se ha relacionado¹⁷ con una distorsión de la estructura durante el proceso de adsorción que permite la entrada del adsorbato a cavidades previamente inaccesibles. Al no ser totalmente elástica la distorsión, algunas moléculas quedan atrapadas por lo que o no pueden escapar o lo hacen muy lentamente durante el proceso de desorción a la temperatura a la que se realiza la medida. Sin embargo cuando la rigidez del material es elevada la distorsión de la estructura provocada por el proceso de adsorción es un factor de menor importancia y la principal causa de la histéresis a baja presión será el paso de las moléculas a través de constricciones a la entrada de los microporos, que produce un fenómeno de difusión restringida.^{18,19}

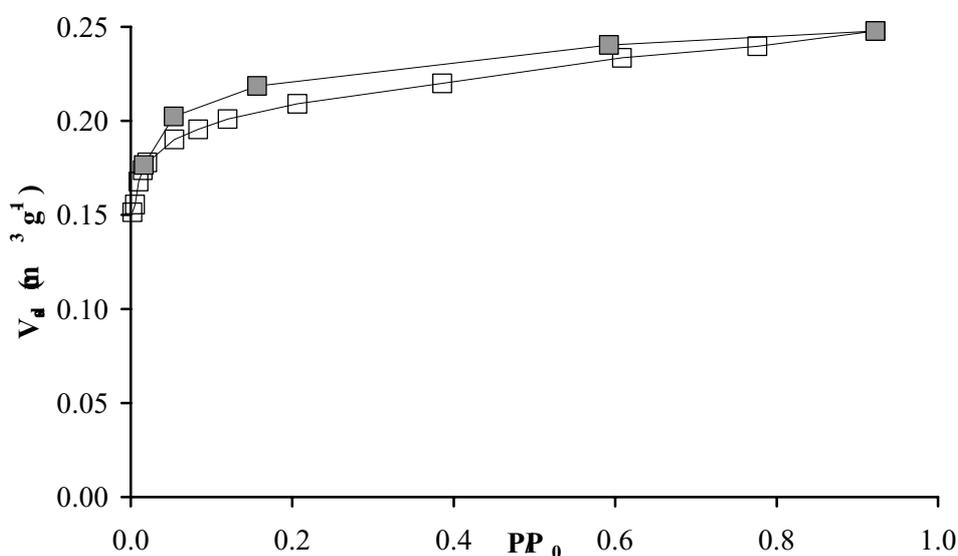


Isotermas de adsorción de benceno para: a) serie 800 b) serie 950



Isotermas de adsorción-desorción (símbolos grises) de benceno para:a) C800,b) C950

Las isotermas de adsorción de benceno para los cuatro activados son de tipo I (Figura 2) y el comportamiento de las muestras es similar al observado en la adsorción de nitrógeno (Figura 1). Las correspondientes a los activados de la serie 800 son de nuevo prácticamente coincidentes. La única diferencia observada en el comportamiento de estas muestras en la adsorción de benceno es que mientras la isoterma de la muestra A800-4 (Figura 4) sigue presentando un estrecho ciclo de histéresis a bajas presiones relativas, para el activado a 8 horas, este ciclo no existe. La eliminación de la histéresis a bajas presiones relativas al aumentar el tiempo de activación indica que este fenómeno puede estar causado por la adsorción en microporos con anchuras muy cercanas a la dimensión crítica del benceno (Tabla 1, apéndice) o en microporos más anchos, pero que sólo son accesibles a través de estrechamientos o constricciones de tamaño similar a la molécula de adsorbato.¹⁸⁻²⁰



■ Isoterma de adsorción (símbolos vacíos)-desorción (símbolos grises) de benceno para A800-4

Las isotermas de adsorción de n-hexano, ciclohexano y 2,2-DMB a 303 K para ambas series de muestras son todas de tipo I según se observa en las Figuras 4 a 9 del apéndice de este capítulo.

La capacidad de adsorción de n-hexano y ciclohexano de los dos carbonizados es muy pequeña. En la serie 800 se observa que la activación durante 4 horas (A800-4) produce un aumento moderado de la capacidad de adsorción, y que la extensión del periodo de activación hasta 8 horas (A800-8) no aumenta la adsorción de estos vapores. La activación a 1223 K durante 4 horas (A950-4) produce un incremento notable de la capacidad de adsorción que además aumenta con el tiempo de activación (A950-8).

El 2,2-DMB (Figuras 8 y 9 del apéndice), no es adsorbido por ninguno de los dos carbonizados y sólo en pequeña extensión por los activados de la serie 800. Sin embargo, los activados de la serie 950 presentan una elevada capacidad de adsorción que aumenta con el tiempo de activación, siguiendo un comportamiento paralelo al comentado para la adsorción de n-hexano y ciclohexano.

4.1.1.1 BET y Dubinin

2 y

CO₂

Las Tablas 2 y 3 muestran los valores de algunos parámetros texturales deducidos al aplicar las ecuaciones de BET y Dubinin-Radushkevich, DR, a las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K y de CO₂ a 273 K (Figuras 2 y 3 del apéndice). En la Tabla 2 se ha recogido la superficie específica calculada mediante la aplicación de la ecuación de BET a la adsorción de N₂ a 77 K (S_{N₂}), la superficie específica estimada mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-

Radushkevich a la adsorción de CO_2 a 273 K (S_{CO_2}), así como los valores de los volúmenes de mesoporos y macroporos determinados mediante porosimetría de mercurio (V_2 y V_3 respectivamente).

Tabla 2 Parámetros texturales para las muestras en estudio

Muestra	$S_{\text{N}_2} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$S_{\text{CO}_2} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$V_2 (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$V_3 (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$
C800	60	656	0.016	0.016
A800-4	648	699	0.016	0.014
A800-8	618	738	0.018	0.007
C950	142	686	0.036	0.032
A950-4	1367	899	0.023	0.007
A950-8	1914	952	0.012	0.014

Dado que los volúmenes de mesoporos y macroporos (Tabla 2) son muy inferiores a los volúmenes de microporos que se recogen en la Tabla 3, se puede concluir que se trata de muestras fundamentalmente microporosas. Los valores de áreas superficiales, S_{N_2} (BET) y S_{CO_2} (DR) en la Tabla 2, indican que en los carbonizados la adsorción de N_2 es mucho menor que la de CO_2 . Este comportamiento se atribuye normalmente a que la entrada de N_2 a los microporos a tan baja temperatura está dificultada por constricciones a la entrada de los mismos, produciéndose un fenómeno de difusión restringida.^{16,21,22} Por otra parte, los datos de esta Tabla evidencian asimismo que las restricciones para este adsorbato desaparecen completamente con la activación. Además, en el caso de los activados de la serie 800, los valores de S_{N_2} y S_{CO_2} son muy similares, lo que es indicativo de carbonos con una porosidad relativamente estrecha y homogénea.²¹ Para los activados de la serie 950, S_{N_2} es mayor que S_{CO_2} , y además ambos parámetros aumentan considerablemente con el tiempo de activación, lo que sugiere que el proceso de activación produce en este caso una microporosidad mayor en volumen y más

heterogénea. La mayor adsorción de N_2 que de CO_2 en estas muestras puede relacionarse con las condiciones en las que se produce la adsorción de estos gases, el N_2 a 77 K y el CO_2 a 273 K. En estas condiciones el CO_2 se adsorbe²³ en poros de anchura menor o igual a 1 nm mientras que la adsorción de nitrógeno se extiende hasta los mesoporos más pequeños. Esto quiere decir, que el N_2 dará una medida del volumen total de microporos mientras que el CO_2 sólo dará el volumen de microporos más estrechos.

En la Tabla 3 se muestran los valores del volumen de microporos (V_0) y de otros parámetros texturales tales como la energía característica de adsorción (E_0) y la anchura media de poro (L_0), calculados aplicando la ecuación de Dubinin-Radushkevich a las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K y CO_2 a 273 K.

Tabla 3 Parámetros de Dubinin-Radushkevich para la adsorción de N_2 y CO_2

Muestra	Adsorbato	V_0 ($cm^3 g^{-1}$)	E_0 ($kJmol^{-1}$)	L_0 (nm)	V_s ($cm^3 g^{-1}$)
C800	CO_2	0.23	29.3	0.74	-
	nitrógeno	0.04	7.0	-	0.10
A800-4	CO_2	0.25	31.3	0.66	-
	nitrógeno	0.26	29.0	0.75	0.28
A800-8	CO_2	0.27	30.3	0.70	-
	nitrógeno	0.25	25.1	0.94	0.26
C950	CO_2	0.24	27.6	0.82	-
	nitrógeno	0.05	8.9	-	0.08
A950-4	CO_2	0.34	29.5	0.73	-
	nitrógeno	0.54	26.5	0.87	0.55
A950-8	CO_2	0.34	33.0	0.60	-
	nitrógeno	0.80	15.2	1.68	0.85

En dicha Tabla se puede observar que el volumen de microporos, V_0 , determinado mediante la adsorción de CO_2 es muy similar para los dos carbonizados y para los activados de la serie 800. En la serie 950 el volumen de microporos medido por el CO_2 aumenta cuando el

carbonizado C950 se activa, aunque prácticamente no se modifica cuando el tiempo de activación se prolonga durante 8 horas. Estos resultados sugieren que ni la temperatura de carbonización ni el tiempo de activación afectan a la microporosidad accesible al CO₂ para la que se ha estimado un valor promedio de anchura de poro, L_0 (CO₂), alrededor de 0.7 nm. Observando los valores de volúmenes de microporos en la Tabla 3 se puede concluir que el único factor que incrementa el volumen de microporos en los que se adsorbe el CO₂ es la temperatura a la que se lleva a cabo la activación.

La adsorción de N₂ refleja una evolución diferente de la porosidad accesible a esta molécula. Así, como se ha comentado anteriormente, los volúmenes de adsorción de N₂ a 77 K para los carbonizados son muy bajos, mucho menores que los volúmenes de adsorción de CO₂. Además, mientras el CO₂ accede a ultramicroporos, el valor de L_0 , deducido de la adsorción de nitrógeno, se encuentra en la zona de los mesoporos.

Cuando el carbonizado C800 se activa a 1073 K durante 4 y 8 horas el volumen de microporos medido con N₂ aumenta. Los volúmenes, V_0 (N₂), correspondientes a los dos activados, A800-4 y A800-8, son muy similares y se asemejan a los volúmenes de microporos medidos con CO₂. Al igual que los volúmenes de adsorción, los valores de L_0 para la adsorción de N₂ y de CO₂ son muy similares en el caso de los activados de la serie 800, lo que parece indicar que el proceso de activación a esa temperatura elimina las constricciones que restringen la accesibilidad del nitrógeno a la red de microporos del carbonizado, pero no la modifica. En lo que respecta a la naturaleza de estas constricciones, la casi ausencia de grupos funcionales sobre la superficie de estos carbones, que se ha puesto de manifiesto en el análisis químico de las mismas (Tabla 1) sugiere, de acuerdo con Iszlo y otros autores,³²² que se deben al carbón amorfo formado en la degradación del polímero durante la carbonización. La activación a 1073 K durante 4 horas elimina casi por completo este carbón amorfo como refleja el incremento de

la adsorción de N_2 sobre la muestra A800-4. El aumento del tiempo de activación a 8 horas no afecta de forma significativa ni al volumen de microporos ni a la anchura promedio de los existentes.

Los volúmenes de adsorción de N_2 , V_0 , de los dos carbonizados (C800 y C950) son muy similares (Tabla 3). Algo análogo sucede con los volúmenes de saturación, V_s . Esto sugiere que la diferencia entre las superficies específicas de ambos (la de C950 es casi el doble que la de C800) se debe a que C950 presenta mayores volúmenes de meso y macroporos (Tabla 2).

Los activados de la serie 950 presentan volúmenes de adsorción de nitrógeno que aumentan con el tiempo de activación siendo en ambas muestras superiores al volumen de microporos medido con CO_2 . Este comportamiento se atribuye usualmente a dos factores: a un aumento en la heterogeneidad de la porosidad y también a un aumento en la anchura media de los poros. Ambos factores se dan en la muestra más activada, A950-8, para la que ya se ha comentado que el codo redondeado de la isoterma (Figura 1) sugiere que el entramado de microporos es heterogéneo y para la que el valor de $L_0(N_2)$ es de 168 nm. El caso de la muestra A950-4 es distinto, pues para esta muestra el valor estimado de la anchura promedio de poro, 087 nm, es muy similar al estimado de la adsorción de CO_2 en el carbonizado y en la misma muestra. De este hecho se puede deducir que la activación a 1223 K durante 4 horas elimina las constricciones que impedían la entrada del N_2 en los microporos del carbonizado pero además crea una nueva microporosidad accesible a este adsorbato. La activación durante 4 horas no ensancha la microporosidad preexistente pero cuando el tiempo de activación se extiende hasta 8 horas, aunque no cambia el volumen de ultramicroporos del carbón en los que se está adsorbiendo el CO_2 , la adsorción de N_2 refleja la existencia de un importante volumen de poros más anchos.

Los valores de los volúmenes de saturación de todos los adsorbatos son muy similares a los volúmenes de microporos calculados mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich a las isotermas de adsorción correspondientes, lo que indica que la adsorción se lleva a cabo fundamentalmente en microporos. Para todas las muestras, excepto la más activada (A950-8), el volumen adsorbido de N_2 (Tabla 3) es superior al de benceno, debido probablemente a la diferencia geométrica entre los dos adsorbatos. Aunque el tamaño crítico de ambos adsorbatos es similar (Tabla 1 del apéndice), el N_2 es más esférico que el benceno. Esta última, al ser una molécula plana con una dimensión máxima de 0.74 nm, puede experimentar problemas de empaquetamiento en poros pequeños o en forma de cuña,²⁴ a consecuencia de los cuales la densidad de la fase adsorbida resulta menor que la densidad del líquido asumida en los cálculos.

Para los activados de la serie 800, los volúmenes de adsorción de benceno y n-hexano son muy similares a los obtenidos de la adsorción de N_2 (Tabla 3) e incluso se asemejan a los volúmenes de microporos cubiertos por el CO_2 . Sin embargo estas muestras presentan un claro comportamiento de tamiz molecular para la adsorción de ciclohexano y 2,2-DMB. Este no se debe a que el tamaño de los poros sea menor que el del adsorbato, ya que los tamaños críticos del ciclohexano y 2,2-DMB son de 0.49 y 0.59 nm respectivamente y podrían acceder sin problemas a la porosidad de los activados (cuya anchura promedio deducida de la adsorción de N_2 y benceno es aproximadamente de 1 nm). Por lo tanto, este carácter de tamiz molecular debe ser atribuido a constricciones en la entrada de los poros que no se han eliminado mediante el proceso de activación. Conviene recordar en este punto, la persistencia de histéresis en la adsorción de benceno sobre la muestra A800-4 (Figura 4), lo que está indicando que incluso para esta molécula existen ciertos problemas de difusión en este adsorbente.

Para la muestra A950-4, el volumen de adsorción disminuye al aumentar el tamaño del adsorbtivo a pesar de que el valor de la anchura promedio estimada para los poros en los que se produce la adsorción es similar para todos ellos, alrededor de 0.9 nm. Este hecho está relacionado en primer término, con la homogeneidad de la microporosidad de esta muestra. Asimismo, indica que mientras moléculas más pequeñas (C_6H_6 e incluso C_6H_{14}) se adsorben formando dos capas moleculares dentro de los microporos, ciclohexano y 2,2-DMB dado su mayor tamaño forman una sola capa. Como resultado de ello, el empaquetamiento de estos dos últimos adsorbatos es menos compacto en la fase adsorbida que en el líquido y de ahí que la densidad real de la fase adsorbida asumida en los cálculos,²⁵⁻²⁸ (Tabla 1, apéndice), sea menor que la densidad del líquido.

Los parámetros texturales estimados para la muestra A950-8 con todos los adsorbivos indican la existencia de una microporosidad muy desarrollada y heterogénea, que abarca desde ultramicroporos en los que se adsorbe el CO_2 ($L_0 = 0.60$ nm, Tabla 3) hasta los supermicroporos de diferentes tamaños que alcanzan un valor de $L_0 = 1.65$ nm (Tabla 4) para la adsorción de 2,2-DMB.

6A pth

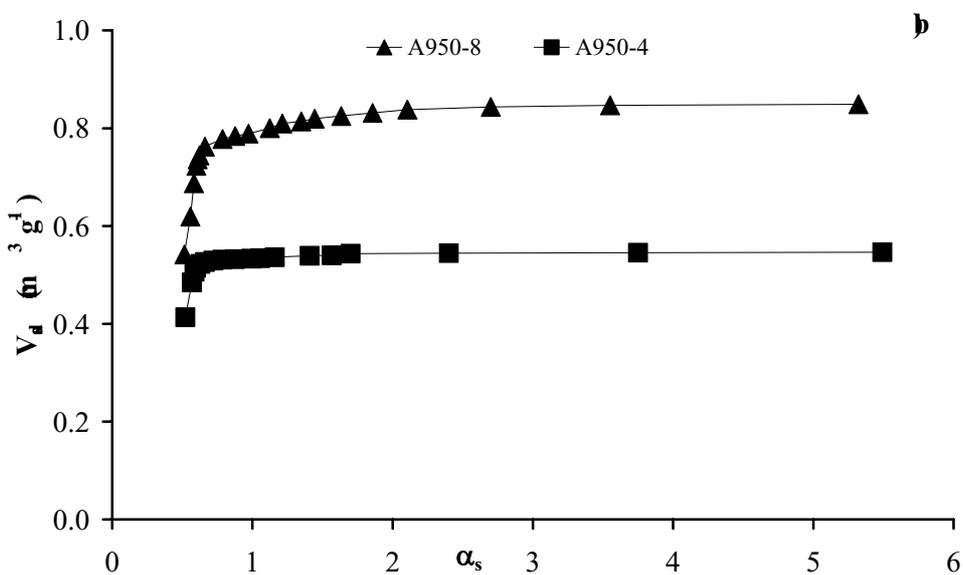
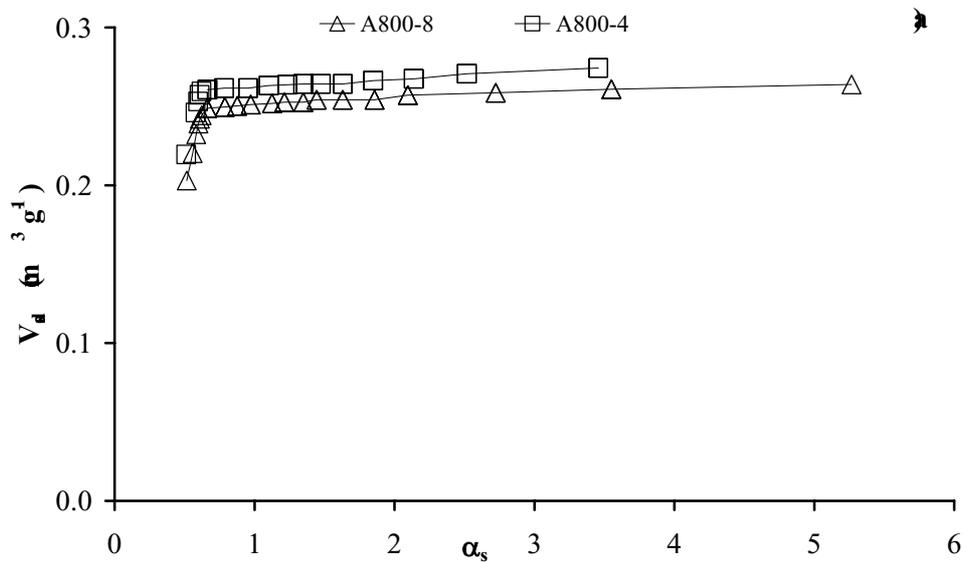
α_s d d d N

2

Con objeto de completar la caracterización textural de las muestras en estudio, identificando el proceso individual de adsorción (llenado de microporos, adsorción en mono o multicapa o condensación capilar), se ha llevado a cabo la aplicación del método alfa a las isothermas de adsorción de N_2 y de benceno usando negros de carbón como materiales no porosos de referencia (VG en el caso del N_2 , y Elftex120 y Sterling FT en el caso del benceno).

En la Figura 5 se muestran las curvas que se obtienen al aplicar el método alfa a las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K sobre los activados de ambas series. Las curvas obtenidas son de tipo α -1a características de materiales microporosos,^{29,30} y exhiben una rama lineal a partir de un valor de α_s cercano a 0.7 casi paralela al eje de abscisas, lo que indica que no se produce un fenómeno de condensación capilar en estas muestras.^{29,30} Los valores de superficie externa, S_{ext} , volumen total de microporos, $V_{mic}(\alpha_s)$ y superficie de microporos, $S_{mic}(\alpha_s)$, se han calculado de la forma descrita en el capítulo II de esta memoria y se encuentran en la Tabla 5.

Para las muestras A800-4, A800-8 y A950-4, se observan curvas en las que la extrapolación de la rama lineal entre 0.5 y 0.7 pasa por el origen de coordenadas, indicando que en el proceso de adsorción se forma una monocapa sobre las paredes de los microporos.^{24,31} Sin embargo, para A950-8, esta recta tiene una pendiente muy pronunciada, dando valores negativos cuando se extrapola a $\alpha = 0$. Este comportamiento está relacionado con un proceso secundario o cooperativo de llenado de microporos en el que parece producirse una especie de "condensación capilar" en poros cuya anchura media es de 2 a 5 veces el tamaño molecular del adsorbato.^{24,29,31,32} Este proceso de llenado concuerda con la anchura media, alrededor de 1.6 nm estimada para los microporos de esta muestra a partir tanto de la adsorción de N_2 (Tabla 3) como a partir de la adsorción de los vapores orgánicos (Tabla 4). Además, la curva de α_s para esta muestra presenta un pequeño escalón en la zona cercana a $\alpha = 1$, que puede ser debido a la contribución de microporos más anchos.^{24,31}



5 Aplicación del método alfa a la adsorción de N₂ para:a) activados de la serie 800,b) activados de la serie 950

Tabla 5 Parámetros calculados a partir de la aplicación del método alfa a las isothermas de adsorción de N₂ y benceno

Muestra	nitrógeno			benceno
	S _{ext} (m ² g ⁻¹)	V _{mic} (α _s)(cm ³ g ⁻¹)	S _{mic} (m ² g ⁻¹)	V _{mic} (α _s)(cm ³ g ⁻¹)
A800-4	11.7	0.25	661	0.22
A800-8	10.7	0.24	621	0.23
A950-4	3.0	0.54	1326	0.42
A950-8	28.0	0.80	-	0.79

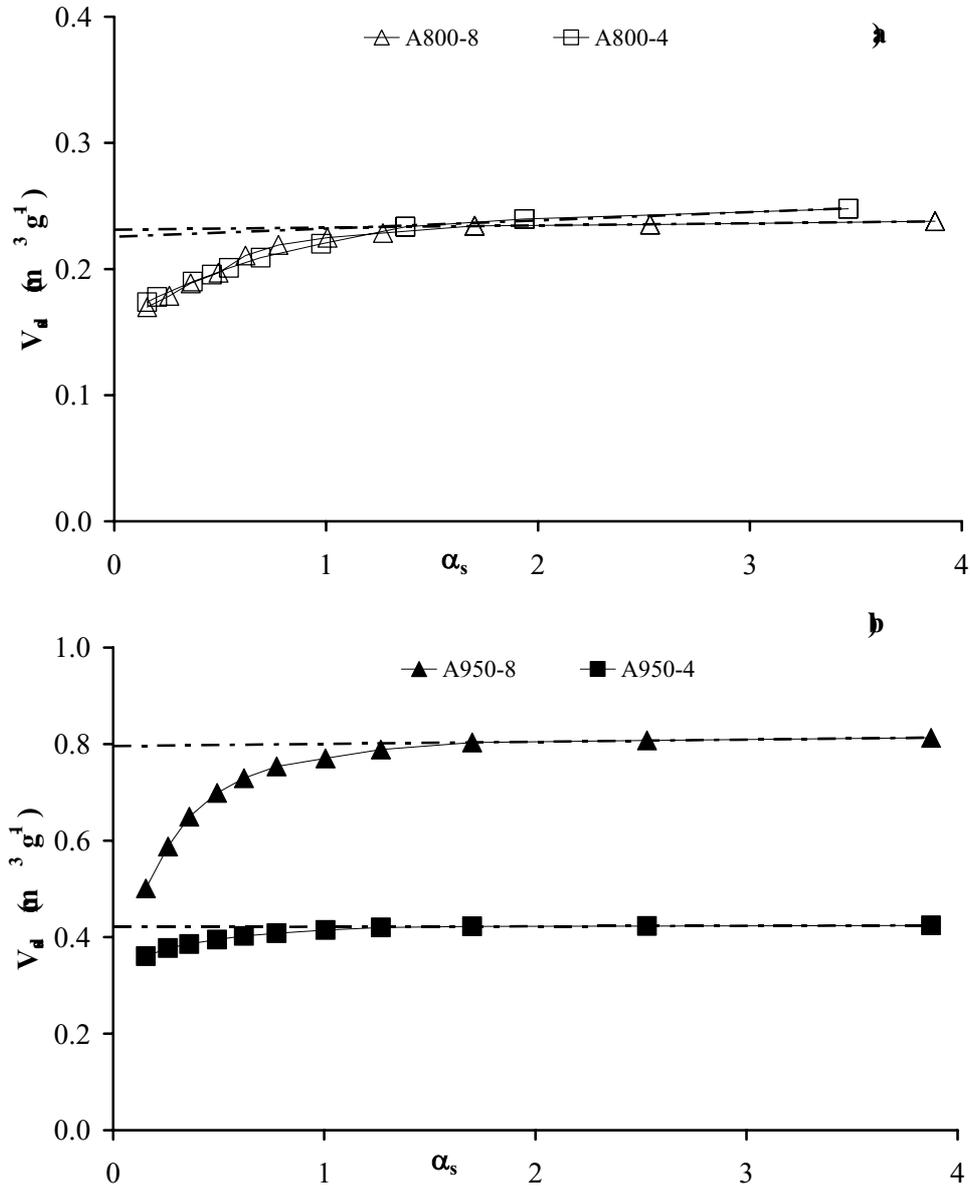
Por otra parte, los valores de superficies de microporos, S_{mic}, para los activados de la serie 800 y para A950-4 (Tabla 5) son muy similares a los determinados mediante la ecuación de BET (Tabla 3). Esta similitud está de acuerdo con la consideración hecha a partir de la forma de la curva α_s, de que la adsorción se está produciendo mediante un llenado primario en poros cuya anchura corresponde al doble del tamaño molecular del adsorbato. Esto, a su vez, concuerda con los valores de anchura media de los poros de estas muestras, L₀ = 0.7-0.9 nm, estimados a partir de las energías características de la ecuación de DR, incluidos en la Tabla 3.

Para todos los carbones en estudio, el valor del volumen de microporos calculado mediante el método alfa (Tabla 5) coincide con el determinado mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich (Tabla 3). Por otra parte, la superficie externa, S_{ext}, estimada para estas muestras es muy baja, lo que está de acuerdo con la naturaleza esencialmente microporosa de las mismas ya postulada, en base a la coincidencia observada entre los volúmenes de microporos y los volúmenes de saturación (Tabla 4).

7.4.1 **α_s**

Se ha aplicado el método alfa a las isothermas de adsorción de benceno sobre los cuatro carbones activados. Para ello se han utilizado como isothermas de referencia las correspondientes a la adsorción de benceno sobre dos negros de carbón, Elftex120 y Sterling FT, sugeridas por Carrott y col.³³ Ambas referencias dan representaciones muy similares para cada uno de los carbones. Las representaciones obtenidas usando Elftex120 como referencia se muestran en la Figura 6. Las representaciones correspondientes al Sterling FT se incluyen en el apéndice de este capítulo (Figuras 10 y 11).

Los activados A800-4 y A800-8, que presentan un comportamiento de tamiz molecular para las parejas benceno/ciclohexano y benceno/2,2-DMB, muestran unas curvas de α_s para el benceno muy similares a las dadas en bibliografía para materiales que presentan este tipo de comportamiento. Asimismo, el carbón A950-8, que tiene una microporosidad más ancha y heterogénea presenta también una curva de α_s muy parecida a la que presentan materiales que poseen unas características texturales parecidas.^{30,33} Es un hecho a tener en cuenta que todas las muestras presentan una rama lineal a altos valores de α_s , prácticamente paralela al eje de abscisas, lo que indica que la adsorción de benceno, al igual que la de N_2 , no tiene lugar en mesoporos o en superficie externa. Los valores de V_{mic} calculados a partir de la extrapolación de dicha rama lineal hasta $\alpha = 0$ (Tabla 5) coinciden con los calculados mediante DR con este adsorbato, así como con los calculados mediante la aplicación del método alfa a la adsorción de N_2 a 77 K poniendo de manifiesto, una vez más, que ambos adsorbatos están alcanzando la misma porosidad.



Aplicación del método alfa a la adsorción de benceno para: a) activados de la serie 800, b) activados de la serie 950

IV. CONCLUSIONES

1. La activación con CO_2 a 1073 K no afecta al sistema microporoso, sino que sólo elimina las constricciones que dificultan el acceso del N_2 a la microporosidad más estrecha.
2. La activación a 1223 K cambia las características texturales microporosas creando nuevos microporos y ensanchando los preexistentes. La extensión de la modificación producida depende en gran medida del tiempo de activación.
3. Los activados de la serie 800 muestran un comportamiento de tamiz molecular para los pares benceno/ciclohexano y benceno/2,2-DMB, causado por la existencia de constricciones a la entrada de los microporos. Sin embargo, ninguno de los activados de la serie 950 muestra este carácter.
4. Las constricciones a la entrada de los microporos que presentan algunas de las muestras en estudio se deben a la existencia de carbón amorfo depositado en la entrada de los mismos y no a la existencia de grupos superficiales que puedan taponar dicha entrada.
5. Los resultados obtenidos al aplicar el método α_s a la adsorción de N_2 son coherentes con los obtenidos mediante los métodos de BET y Dubinin-Radushkevich. Dichos resultados permiten concluir que en las muestras A800-4, A800-8 y A950-4 el tamaño medio de los microporos es dos veces el diámetro molecular del N_2 y que la muestra A950-8 posee un sistema de microporos muy heterogéneo en el que se produce tanto un llenado primario como secundario.

V. REFERENCIAS

1. Bóta A.; Árszló K; Nagy IG.; Copitzky T., *Langmuir* **3** 6502,1997.
2. Marzec M.; Tryba B.; Klenczuk R. J; Morawski A. W *Polymers for Advances Technologies* **0** 588,1999.
3. Árszló K; Bóta A.; Nagy IG.; *Carbon* **8** 1965,2000.
4. Árszló K; Tombác E.; Jsepeovits K *Carbon* **9** 1217,2001.
5. Parra J B.; Ania C. O.; Arenillas A.; Rubiera F.; Pis J J, *Applied Surface Science* **8** 304,2004.
6. Parra J B.; Ania C. O.; Arenillas A.; Rubiera F.; Palacios J M., Pis J J, *Journal of Alloys and Compounds* **9** 280,2004.
7. Tamon H; Nakagawa K; Suzuki T.; Nagano S., *Carbon* **3** 1643,1999.
8. Nakagawa K; Namba A.; Mukai S. R.; Tamon H; Ariyadejanich P.; Tanthapanichakoon W *Water Research* **8** 1791,2004.
9. Domingo García M.; Fernández Morales I.; López Garzón F. J; Moreno Castilla C., *Langmuir* **3** 1218,1997.
10. Wood G. O.; *Carbon* **0** 593,1992.
11. Ainscough A. N.; Dollimore D., *Langmuir* **3** 708,1987.
12. Boehm H P., en *Advances in Catalysis*, **16**. Academic Press, New York, 1966.
13. Puri B. R., en *Chemistry and Physics of Carbon*, **18**. P. L. Walker J (Ed), Marcel Dekker, New York, 1966.
14. León y León C. A.; Solar JM.; Calemma Y; Radovic LR., *Carbon* **0** 787,1992.
15. Matsumoto A.; Zhao J; Tsutsumi K *Langmuir* **3** 496,1997.
16. Rodríguez Reinoso F.; Inares Solano A.; en *Chemistry and Physics of Carbon*, **11**. P. A. Thrower (Ed.), Dekker, New York, 1989.

17. Bailey A.; Cadenhead D. A.; Davies D.; Everett D. H; Miles A., *Trans Faraday Society*, **6** 231,1971.
18. Gregg S.J; Sing S.Wen *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, London,1982.
19. Rodríguez Reinoso F.; Martín Martínez J M.; Inares Solano A.; Torregrosa R., en *Characterization of Porous Solids II*, F. Rodríguez Reinoso; J Rouquerol, KS. W Sing (Ed.). Elsevier, Amsterdam,1991.
20. Martínez Alonso A.; Amund M.; Montes Morán M. A.; Tascón JM. D., *Microporous Materials* **1** 303,1997.
21. Garrido J; Inares Solano A.; Martín Martínez J M.; Molina Sabio M.; Rodríguez Reinoso F.; Torregrosa R., *Langmuir* **3**76,1987.
22. McEnaney B., *Carbon* **6** 267,1988.
23. Khnyakov A.; Ravikovitch P. I.; Neimark A. V *Langmuir* **5** 8736,1999.
24. Kneko K; Ishii C.; Ruike M.; Kubara H *Carbon* **6** 1075,1992.
25. Rodríguez Reinoso F.; Molina Sabio M.; Muñecas M. A., *The Journal of Physical Chemistry* **6** 2707,1992.
26. Carrott P. J.M.; Ribeiro Carrott M. M. L; Roberts R. A., *Colloids and Surfaces* **8** 385, 1991.
27. Carrott P. J.M.; Sing KS. Wen *Characterization of Porous Solids I*, KKniger; J Rouquerol; KS. W Sing; M. Kol (Ed), Elsevier, Amsterdam,1994.
28. Balbuena P. B.; Gubbins KE., en *Characterization of Porous Solids III*, J Rouquerol; F. Rodríguez-Reinoso; KS. W Sing; KKniger (Ed), Elsevier, Amsterdam,1994.
29. Sellés Pérez M. J; Martín Martínez JM., *Fuel* **6** 877,1991.
30. Rouquerol F.; Rouquerol J; Sing Ken *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, Londres,1999.
31. Setoyama N.; Suzuki T.; Kneko K *Carbon* **6** 1459,1998.

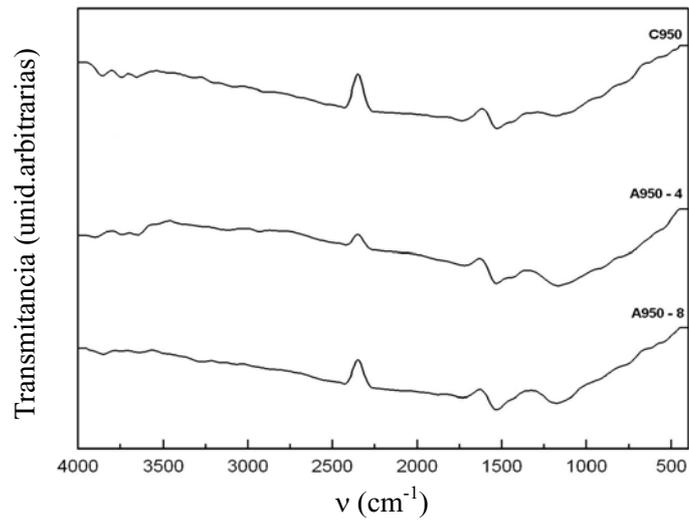
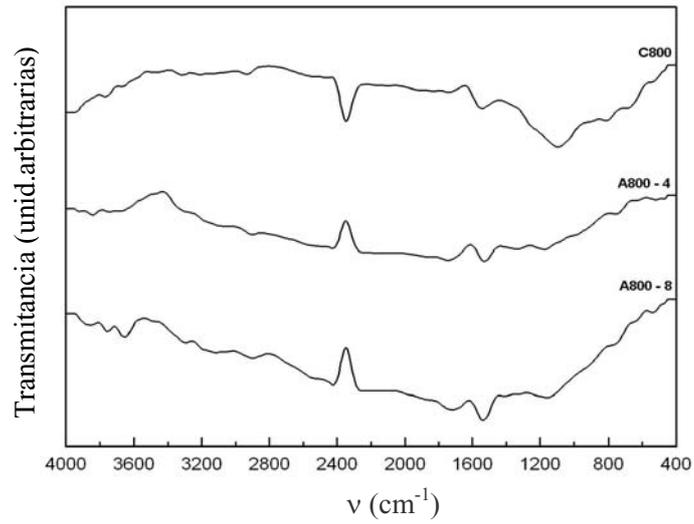
-
32. Roberts R. A.;Sing KS. WTripathi Y *Langmuir* 3331,1987.
33. Carrott P. J M.;Ribeiro Carrott M. M. L;Cansado I. P. P.;Nabais J M. Y *Carbon*
8 465,2000.

APÉNDICE

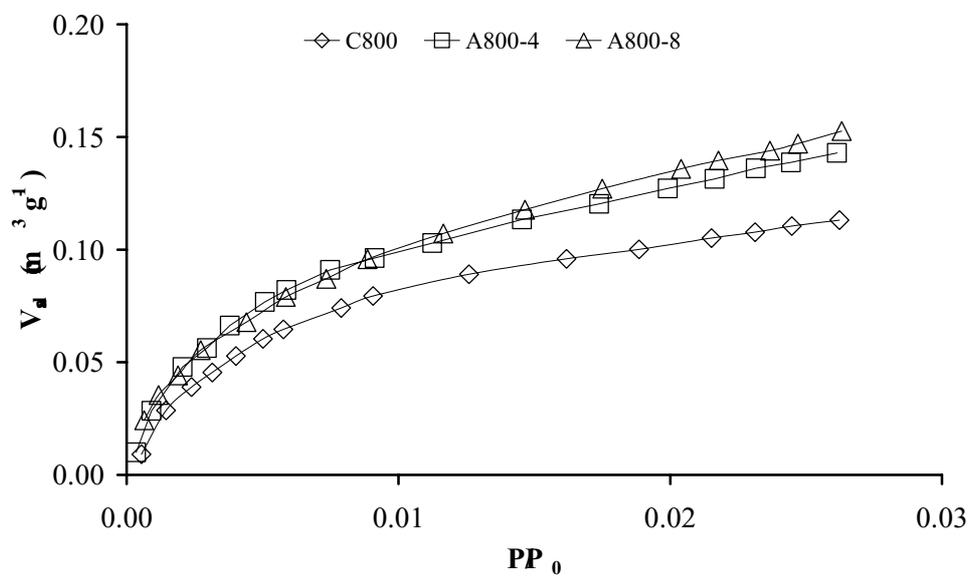
CAPÍTULO III

Tabla Algunas propiedades físicas de los adsorbtivos

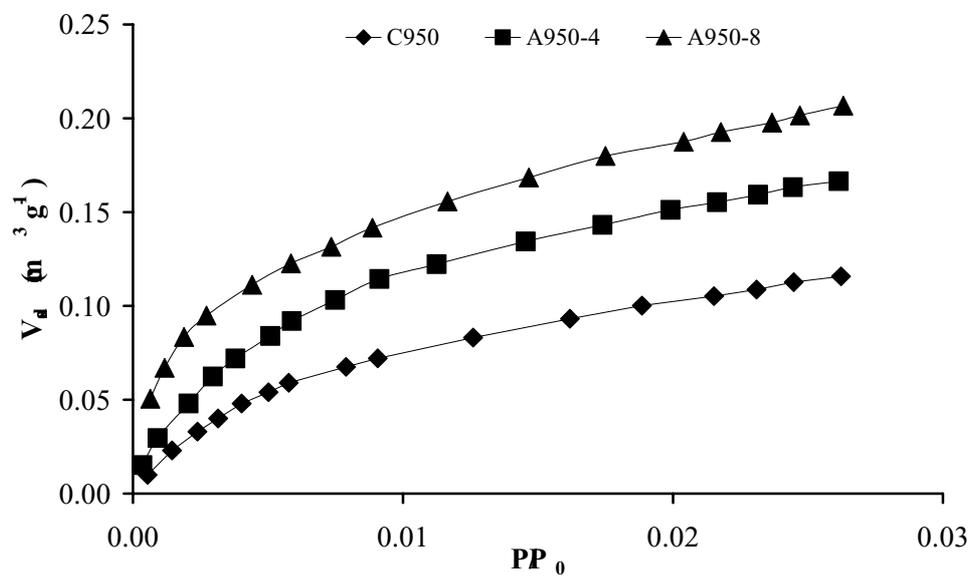
adsorbtivo	β	ρ (g cm ⁻³)	d_{\min} (nm)
nitrógeno	0.34	0.808	0.30
CO ₂	0.35	1.030	0.28
benceno	1	0.877	0.37
n-hexano	1.22	0.659	0.4
ciclohexano	1.04	0.777	0.49
2,2-DMB	1.12	0.639	0.59



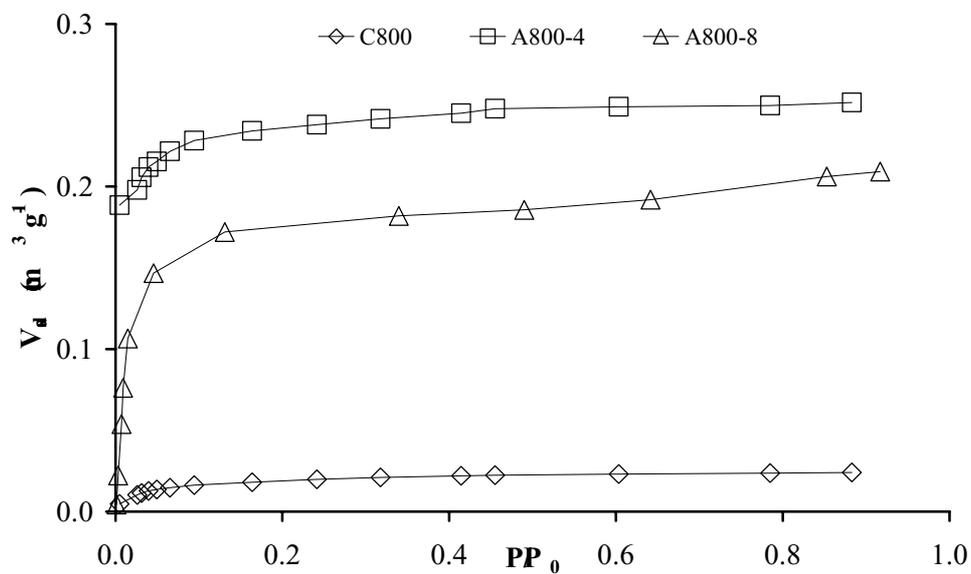
Espectros de FTIR de la serie 800 y serie 950



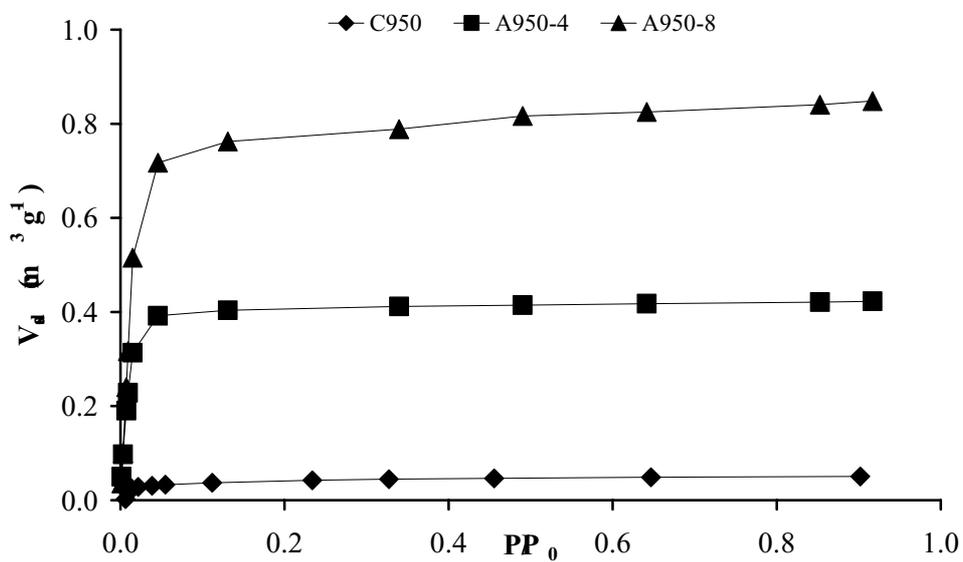
Isotermas de adsorción de CO₂ para la serie 800



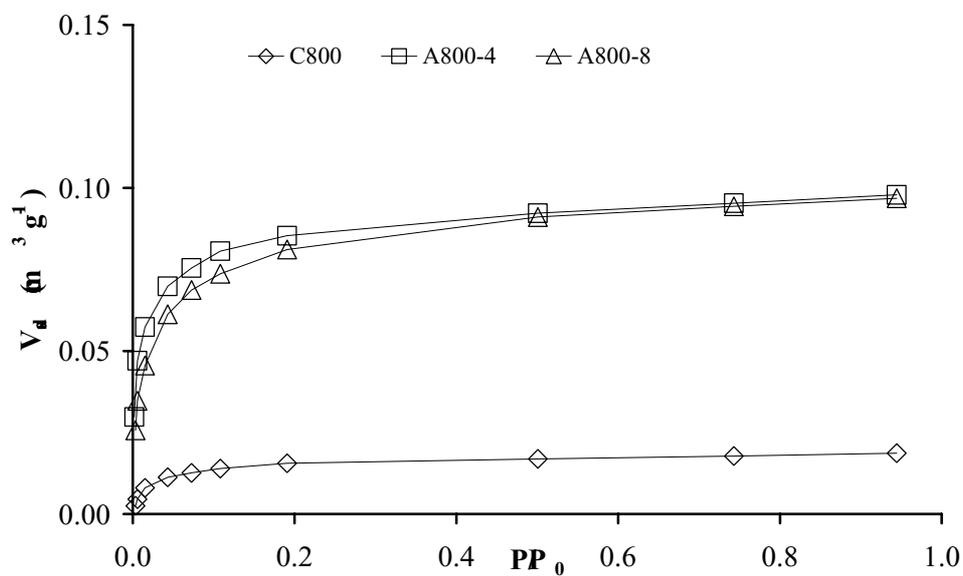
Isotermas de adsorción de CO₂ para la serie 950



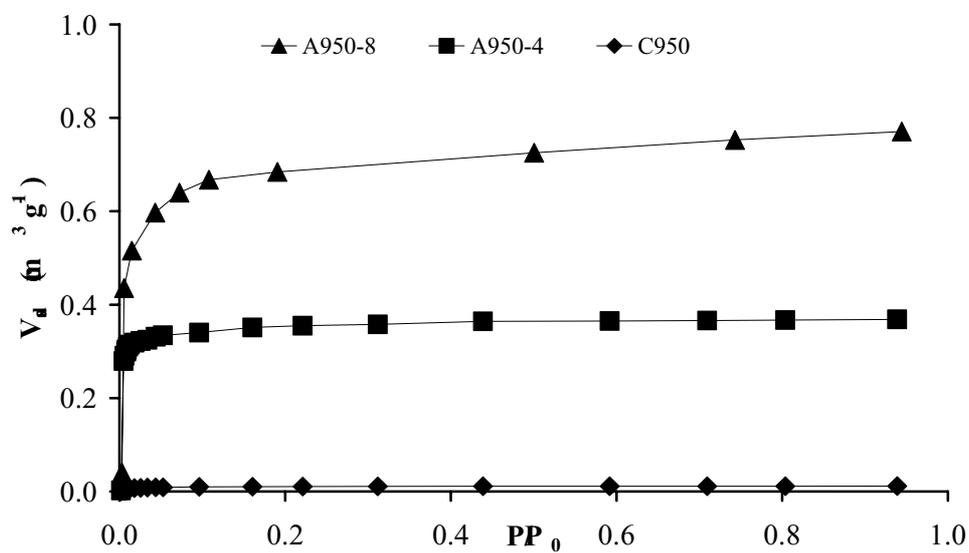
Isotermas de adsorción de n-hexano para la serie 800



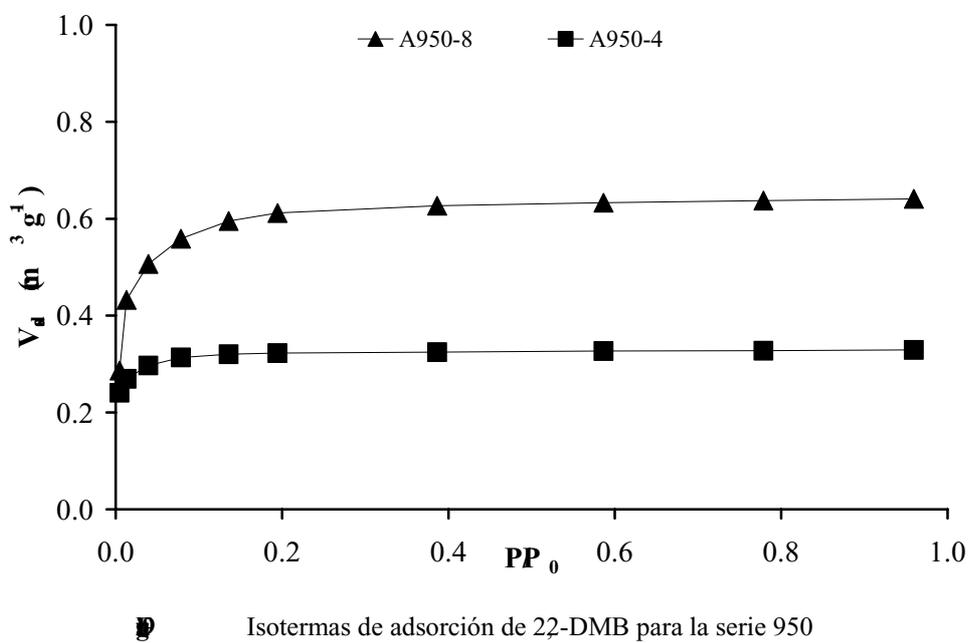
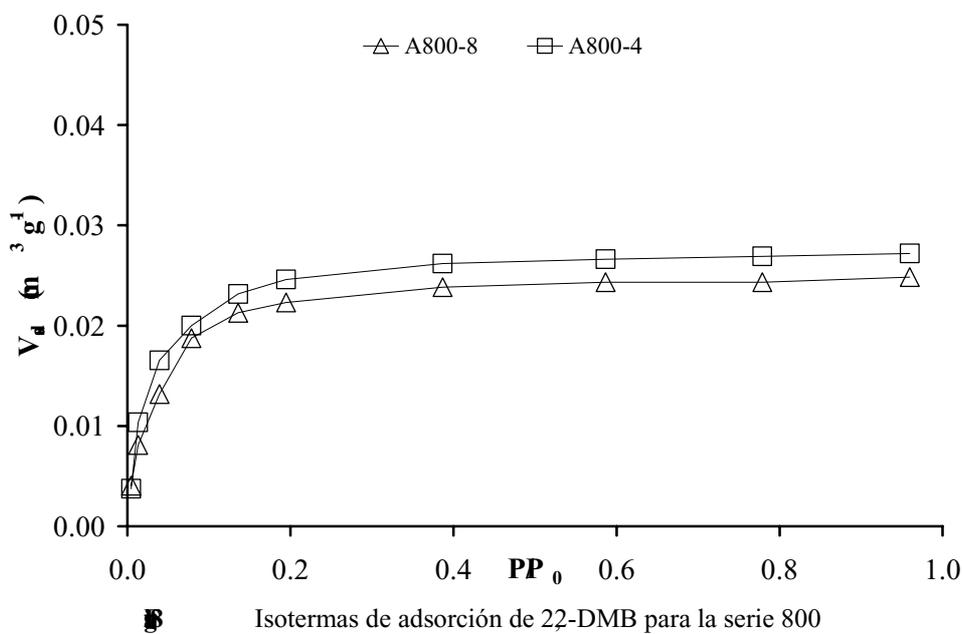
Isotermas de adsorción de n-hexano para la serie 950

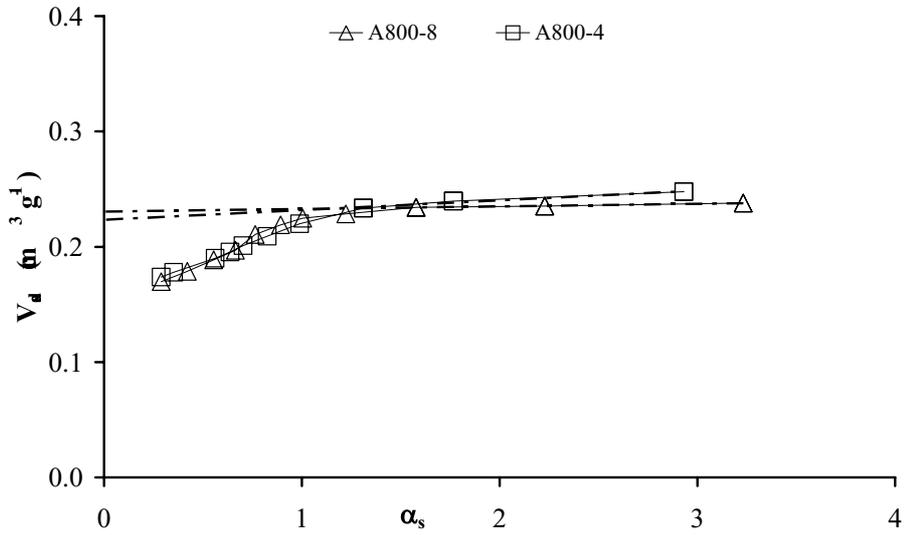


5 Isotermas de adsorción de ciclohexano para la serie 800

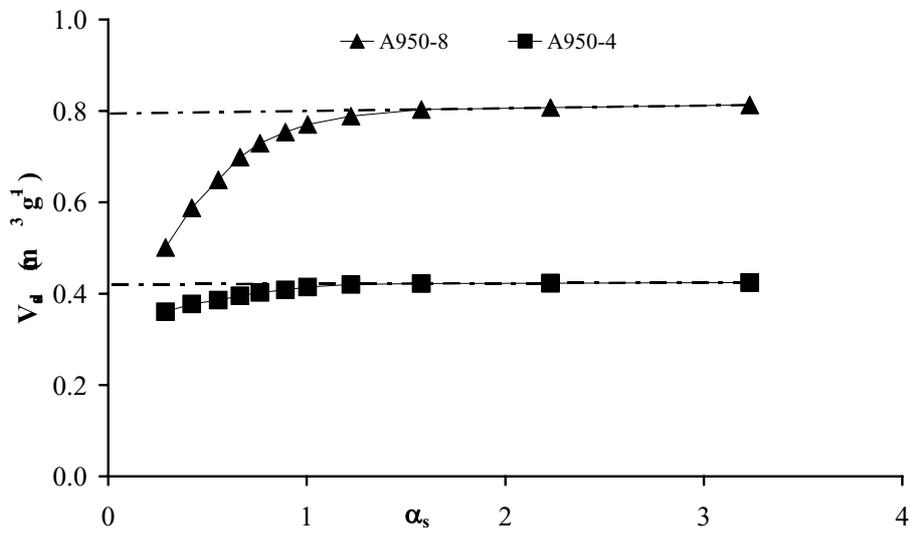


7 Isotermas de adsorción de ciclohexano para la serie 950





Aplicación del método alfa a la adsorción de benceno para la serie 800 usando Sterling FT como patrón



Aplicación del método alfa a la adsorción de benceno para la serie 950 usando Sterling FT como referencia

CAPÍTULO IV

CARNES ACTIVADOS

A PARIDE

PET TRTADO CON PLASMS

INTRODUCCIÓN

El aspecto fundamental de los procesos de preparación de carbones activados es la activación. El hecho es que, después del proceso de pirólisis del precursor, la microporosidad del material que se obtiene no está normalmente muy desarrollada o bien presenta constricciones que impiden el acceso de adsorbatos tales como el nitrógeno a baja temperatura.¹ Debido a ello se requiere de procesos de activación con el objetivo de eliminar las constricciones y de aumentar el volumen de poros. Estos se suelen llevar a cabo mediante tratamientos del carbonizado a elevada temperatura en flujos de dióxido de carbono o vapor de agua, procesos a los que se denominan activación física. Alternativamente la activación puede ser de tipo químico. En este caso se trata el precursor o el carbonizado, generalmente a temperatura ambiente, con una disolución acuosa de un reactivo químico (agente activante) y posteriormente el producto se somete a pirólisis con objeto de eliminar los volátiles. Como agente activante se han venido empleando disoluciones de ácido nítrico, peróxido de hidrógeno, persulfato amónico, cloruro de cinc o ácido fosfórico.^{1,2} Alternativamente se ha utilizado ozono³ y potasa⁴ como sustancia activante, para lo que el precursor se impregna, normalmente de forma física, y la mezcla se somete posteriormente a pirólisis.

Los tratamientos anteriormente mencionados son muy eficientes, de tal modo que con ellos se consigue alcanzar valores muy elevados de porosidad y superficie. Sin embargo, a pesar de su eficiencia, son procesos costosos que generan cantidades elevadas de residuos contaminantes y que requieren de bastante tiempo. Por ello es deseable la búsqueda de alternativas que eviten dichos inconvenientes. La alternativa que aquí se propone consiste en el tratamiento, previo a la pirólisis, del precursor con plasma. Esto está basado en el hecho de que los carbonizados obtenidos mediante pirólisis de PET presentan constricciones en la estructura porosa debidas a depósitos de carbono amorfo, tal y como se vio en el capítulo III de esta

memoria.⁵ Es previsible que dichos depósitos procedan de la carbonización de sustancias de bajo peso molecular y, por ello, es de esperar que el tratamiento con plasma elimine, al menos en parte, dicha materia volátil. Si ello es así se espera que los carbonizados obtenidos tengan una porosidad en la que se hayan eliminado, al menos parcialmente, dichas constricciones.

De acuerdo con los comentarios anteriores, en este capítulo se presentan los resultados que se obtienen al someter PET, previamente tratado con plasmas, a pirólisis. Con objeto de relacionar dichos resultados con los efectos producidos por los plasmas se ha llevado a cabo un estudio de las modificaciones que dichos tratamientos producen en las características del PET.

II. EXPERIMENTAL

Para el tratamiento del PET con plasma se sometió la muestra a un vacío menor de 0.266 mbar durante 5 minutos. Transcurrido dicho tiempo se introdujo el gas, del cual se generaría el plasma, y se le permitió fluir durante 5 minutos. Entonces se aplicó una potencia de 200 W durante dos periodos de tiempo: 4 y 15 minutos. Los gases que se han empleado han sido helio, nitrógeno, oxígeno y dióxido de carbono. Mediante estos procedimientos se obtuvieron muestras, cuya denominación incluye el acrónimo PET seguido del símbolo del gas utilizado y del tiempo de tratamiento, que posteriormente fueron sometidas a pirólisis. Por ejemplo, la denominación PET-O₂(4 min) se refiere a la muestra obtenida mediante tratamiento con plasma de oxígeno durante 4 minutos.

Las modificaciones que dichos tratamientos producen en el precursor (PET) se han analizado mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Espectroscopia de Reflectancia Difusa por Transformada de Fourier (DRIFTS) y Cromatografía Gas-Sólido Inversa (CGSI).

Las condiciones experimentales que se emplearon en cada una de dichas técnicas ya fueron descritas en el segundo capítulo de esta memoria.

La pirólisis de las muestras previamente tratadas con plasmas se llevó a cabo en flujo de nitrógeno ($100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) a 800 y 950°C, la velocidad de calentamiento fue de 5 Kmin^{-1} y el tiempo de residencia de 1 hora. La caracterización textural de estas muestras se llevó a cabo mediante adsorción de nitrógeno y dióxido de carbono a 77 y 273 K respectivamente. Durante dichas experiencias de adsorción el tiempo de equilibrio dado fue de 2 h para el primer punto y 1 h para los restantes.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. PET original

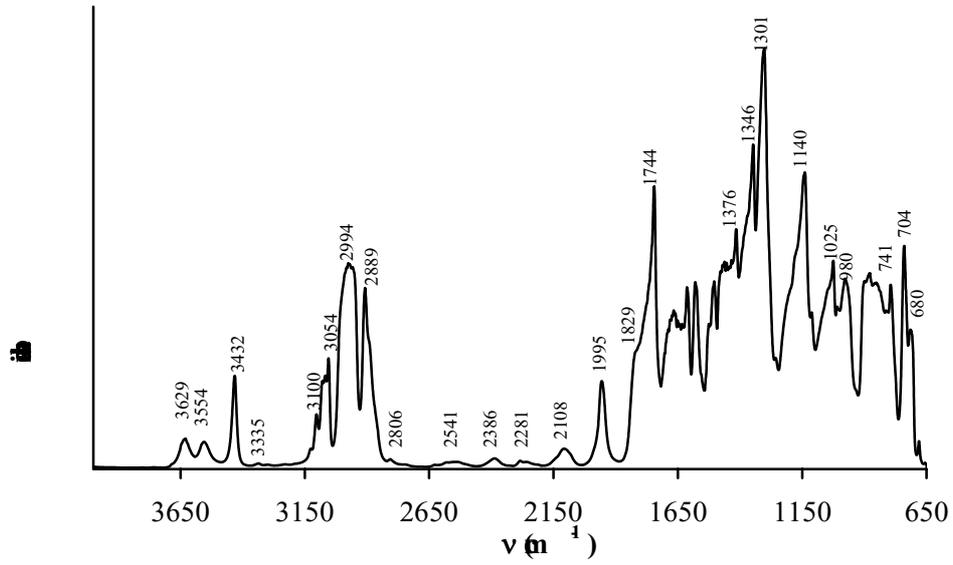
3.1.1.- Resultados obtenidos mediante DRIFTS

El espectro de la muestra original de PET se muestra en la Figura 1. La asignación de las bandas se ha llevado a cabo de acuerdo con los datos que aparecen en la bibliografía⁶⁻¹⁴ de modo que la banda a 3632 cm^{-1} corresponde a humedad retenida por el polímero; la banda de 3556 cm^{-1} pertenece a átomos de hidrógeno de grupos hidroxilos terminales; las bandas de 3432 y 1346 cm^{-1} se asignan a tensión y flexión de grupos glicoles terminales; la región comprendida entre 3336 y 3230 cm^{-1} corresponde a grupos carboxilos terminales; las bandas a 3100 y 3050 cm^{-1} se asignan a vibraciones de tensión de grupos C-H del anillo bencénico; los picos que aparecen a $2990, 2890$ y 2806 cm^{-1} corresponden a vibraciones de tensión de grupos C-H_3 y CH_2 ; la zona entre 2800 y 2500 cm^{-1} corresponde a un sobretono y bandas de combinación de

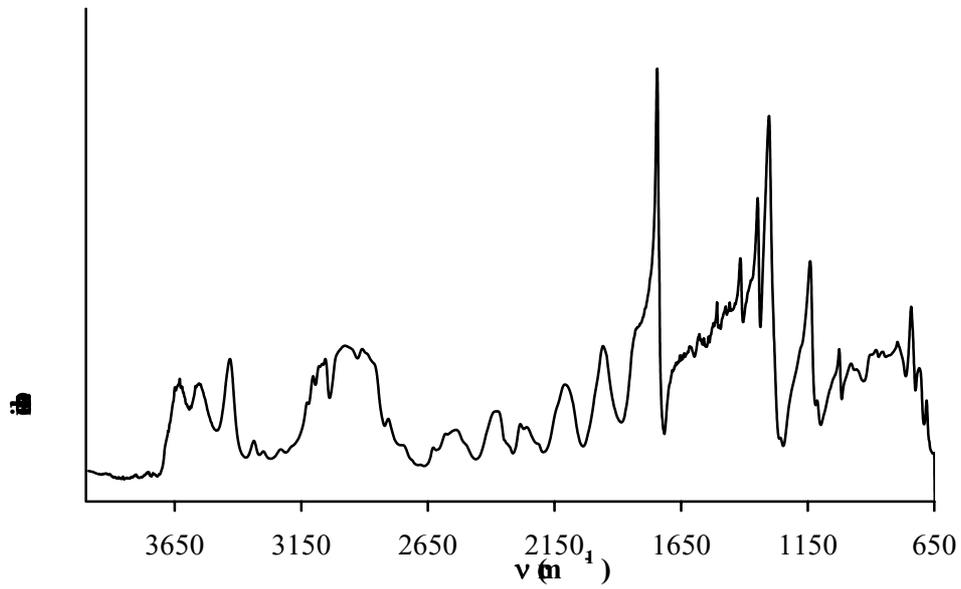
vibraciones tensión C-C y flexión C-H¹⁵ las bandas que aparecen en la región 2400-2105 cm⁻¹ pertenecen a grupos funcionales de nitrógeno o a vibraciones de tensión de enlaces C-C en compuestos mono y disustituídos; las bandas a 1955 y 1822 cm⁻¹ se corresponden con la suma de bandas de aromáticos debido a un sobretono y a bandas de combinación debidas a deformaciones fuera del plano de grupos C-H en grupo C=O en su modo de vibración tensión se asigna la banda de 1740 cm⁻¹ y las que aparecen a 1303 y 1141 cm⁻¹ son debidas a modos de vibración de tensión asimétrico y simétrico respectivamente del grupo C-O-C; las bandas a 1580, 1510 y 1415 cm⁻¹ corresponden a vibraciones de esqueleto de sistemas conjugados y relacionadas con anillos bencénicos p-disustituídos; las bandas a 1042 y 1025 cm⁻¹ se asignan a deformaciones en el plano de grupos C-H en grupos aromáticos y a vibraciones de esqueleto en las que intervienen vibraciones de tensión de grupos C-O; las bandas a 795 y 780 cm⁻¹ corresponden a vibraciones en el plano y fuera del plano, respectivamente, de grupos C-H en anillos aromáticos p-substituidos; las bandas que aparecen a 740 y 705 cm⁻¹ se asignan a deformaciones fuera del plano de los dos carbonilos sustituyentes en el anillo aromático. Otras bandas del espectro se pueden asignar a grupos del conjunto -CH₂-CH₂-O-, de modo que los picos a 1376 y 1346 cm⁻¹ así como los que aparecen a 980 y 849 cm⁻¹ se atribuyen a vibraciones de agitación (wagging) correspondientes a los grupos -CH₂- y a los grupos oxietileno, respectivamente.^{7,11,15-17} La Tabla 1, que se encuentra en el apéndice de este capítulo, contiene un resumen de las asignaciones que se han efectuado.

El tratamiento durante 4 y 15 minutos con plasma de nitrógeno produce una degradación significativa de la superficie del polímero, según se deduce de la disminución importante de la intensidad de los picos característicos de la muestra original (Figuras 1-3). Así, se observa que la intensidad relativa de las bandas a 3635 y 3550 cm⁻¹ aumenta con el tiempo de tratamiento (particularmente a 15 minutos) lo cual indica que se ha producido un aumento de enlaces de hidrógeno entre grupos hidroxilos generados por el plasma. El pico a 3430 cm⁻¹, que

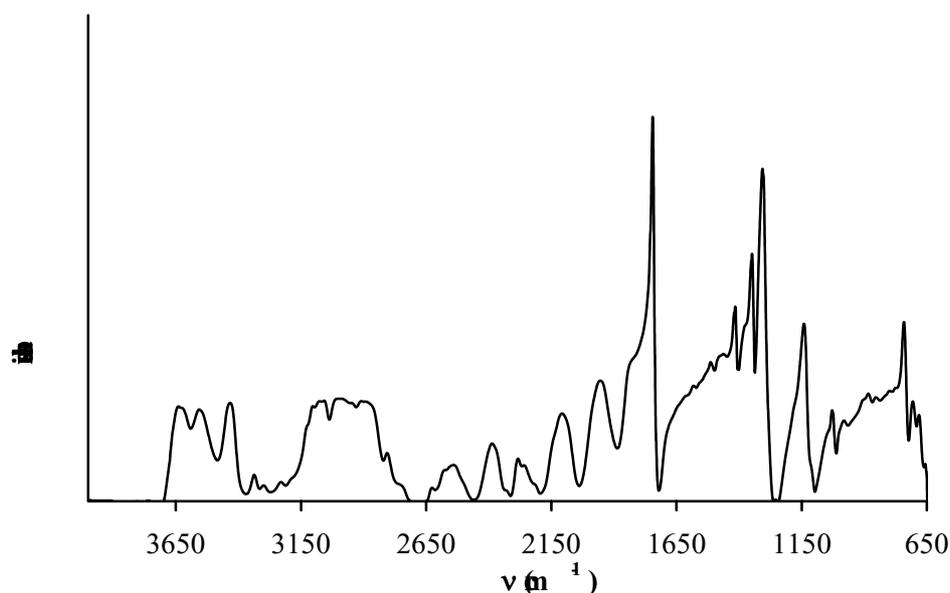
se debe a grupos hidroxilos terminales, se ha ensanchado y ha aumentado su intensidad después del tratamiento con el plasma, lo cual indica que existe una mayor proporción de estos grupos funcionales. Las bandas pequeñas en la región $3200-3350\text{ cm}^{-1}$ pueden ser debidas a vibraciones de tensión de grupos N-H de amidas, iminas y aminas,¹⁸⁻²² o bien pueden ser atribuidas a vibraciones de tensión de grupos C-H de grupos alquinos que hayan sido generados como consecuencia de la ruptura de enlaces²³ producidas por el tratamiento con el plasma. Las bandas entre 3100 y 2800 cm^{-1} , atribuidas a vibraciones de tensión de grupos C-H alifáticos y aromáticos, son ahora menos intensas y están peor definidas de modo que solapan entre sí. Aparecen pequeñas bandas a 2800 y 2760 cm^{-1} que pueden ser debidas a vibraciones de tensión de grupos C-H de aldehídos. Por otra parte la pequeña banda a 2105 cm^{-1} que aparece en el PET original aumenta con el tratamiento con plasma. De forma análoga en la región comprendida entre 2600 y 2200 cm^{-1} se observa la aparición de bandas a $2538, 2382$ y 2283 cm^{-1} , las cuales se pueden atribuir a diferentes grupos de nitrógeno, como aril nitrilos, isonitrilos e isocianatos, o bien pueden ser debidas a vibraciones de tensión C-C en compuestos mono y disustituídos. La banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo carbonilo (1740 cm^{-1}) ha aumentado su intensidad en relación con las bandas de vibración de tensión de grupos éster (1300 y 1140 cm^{-1}). Se observa una disminución de la intensidad de las bandas asignadas a vibraciones de esqueleto aromático y de vibraciones en el plano de grupos C-H de sistemas conjugados y de anillos aromáticos p-disustituídos. Además, la banda correspondiente a vibraciones de tensión de grupos O-CH₂ (975 cm^{-1}), pertenecientes a etilenglicol, ha disminuido. La banda a 1300 cm^{-1} se ha desplazado a 1305 cm^{-1} , mientras que el ligero ensanchamiento de la banda a 1040 cm^{-1} puede ser debido a vibraciones de tensión de grupos C-O de nuevos grupos de oxígeno.



. Espectro de DRIFTS del PET



Espectro de DRIFTS de la muestra tratada con plasma de nitrógeno durante 4 minutos



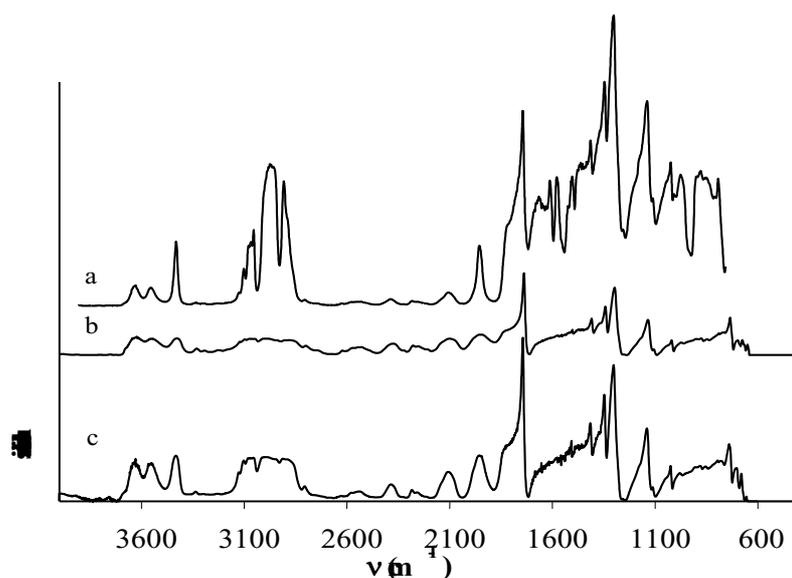
B Espectro de DRIFTS de la muestra tratada con plasma de nitrógeno durante 15 minutos

El tratamiento con plasma de helio da lugar a muestras cuyos espectros de DRIFTS, que se recogen en las Figuras 1 y 2 del apéndice, son cualitativamente muy similares a los obtenidos cuando se hace el tratamiento con plasma de nitrógeno. La principal diferencia que se observa en el tratamiento entre el plasma de helio y el de nitrógeno reside en el tiempo en el cual se produce la degradación del polímero, el cual es considerablemente más corto en el caso del plasma de helio.

Los plasmas fríos están constituidos por mezclas complejas de partículas cargadas (iones y electrones), neutras, radicales libres metaestables y fotones.²⁴⁻²⁶ Tal y como se ha descrito en el capítulo introductorio de esta memoria, las especies activas producidas en el plasma interactúan con la superficie del polímero dando lugar a una variedad relativamente amplia de reacciones y procesos. Entre estos últimos caben destacar degradación y modificación

química de la superficie, así como reacciones de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas. En el caso del plasma de nitrógeno cabe esperar que se produzca tanto la degradación de la superficie, que da lugar a la creación de sitios activos y a la aparición de productos volátiles (CO_2 , CN , HCN , C_2N_2),²⁷ como la introducción de grupos funcionales derivados del nitrógeno en la superficie del polímero.¹⁹²⁵²⁷ Esto último estaría de acuerdo con las bandas de pequeña intensidad ya asignadas a grupos amina o amida (Figuras 2 y 3), pero además, según se ha comentado anteriormente, también se han introducido grupos oxigenados lo cual no era esperable a priori. Estos pueden ser debidos a reacciones producidas después del tratamiento con plasma.²⁶ Es decir, cuando la superficie del polímero se ha tratado con plasma de nitrógeno se generan sitios activos (probablemente radicales) que al ser expuestos a la atmósfera reaccionan con el oxígeno. En el caso del plasma de helio solo cabría esperar la degradación de la superficie sin que se produjera la introducción de grupos químicos. Sin embargo también aparecen pequeñas bandas que pueden ser asignadas a grupos que contienen oxígeno y a otros con nitrógeno. Los primeros tendrían el mismo origen que se ha mencionado anteriormente, es decir: pueden ser debidos a reacciones producidas al contacto de la muestra con el oxígeno atmosférico después del tratamiento con plasma. Las pequeñas cantidades de grupos nitrogenados que aparecen pueden ser debidas al aire residual que queda en la cámara en que se genera el plasma, ya que el vacío al que se somete la muestra de PET antes de producir el plasma es sólo de 0.266 mbar. Se han publicado resultados similares en los que se describen las modificaciones que sufren diferentes polímeros al ser tratados con otros plasmas,²⁰²⁷⁻³³ así como al ser expuestos a la atmósfera una vez sometidos a dichos tratamientos.²⁰³⁴³⁵ El que el plasma de helio produzca una degradación de la superficie del PET más rápida que la producida por el plasma de nitrógeno está relacionada con el hecho de que el primero genera radiación UV bastante más intensa. Esta acelera la degradación, tanto mediante la apertura de los anillos aromáticos,³⁶ como mediante la producción de reacciones de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas.³⁷ Los espectros de DRIFTS de las muestras tratadas con plasma de oxígeno se

recogen en la Figura 4, en la cual nuevamente se ha introducido la del PET original. En ella es visible una disminución de la intensidad de las bandas asignadas a grupos éster para la muestra tratada a 4 minutos.



Espectros DRIFTS de: a) PET, b) PET tratado con plasma de oxígeno durante 4 minutos, c) PET tratado con plasma de oxígeno durante 15 minutos

Asimismo, la banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo carbonilo (1740 cm^{-1}) muestra una marcada reducción en su intensidad en relación con las bandas de las vibraciones de tensión de los sistemas C-O-C de grupos éster (1300 y 1140 cm^{-1}). Además las bandas asignadas a los enlaces O-CH₂ de grupos etilenglicol (980 cm^{-1}) presentan una intensidad menor. Por otra parte, el pico a 3434 cm^{-1} perteneciente a grupos hidroxilos terminales se ha ensanchado. De forma similar las bandas a 3554 y 3636 cm^{-1} se han ensanchado y muestran una mayor intensidad en relación con las bandas correspondientes a

vibraciones de tensión de grupos éster. Esto significa que existe un aumento de interacciones mediante enlaces de hidrógeno entre grupos hidroxilos que se han generado mediante el tratamiento con plasma de oxígeno. Asimismo, las bandas asignadas a grupos carboxílicos terminales ($3200\text{-}3336\text{ cm}^{-1}$) presentan una mayor intensidad. Análogamente pequeñas bandas aparecen a 2800 y 2760 cm^{-1} , las cuales pueden ser debidas a vibraciones de tensión de enlaces C-H de grupos aldehídos. De acuerdo con lo anteriormente expuesto, el principal efecto que el plasma de oxígeno produce después de 4 minutos de tratamiento parece ser que consiste en la ruptura de las cadenas poliméricas y en la introducción de pequeñas cantidades de grupos oxigenados.

El espectro de la muestra tratada con plasma de oxígeno durante 15 minutos es cualitativamente similar al de la muestra obtenida mediante 4 minutos de tratamiento. Sin embargo, la banda correspondiente a la vibración de tensión de grupos carbonilos (1740 cm^{-1}) se ha estrechado y ha aumentado su intensidad en relación con las bandas de los grupos éster (1300 y 1140 cm^{-1}). Además el hombro que aparece a 1829 cm^{-1} se ha desplazado a 1819 cm^{-1} , lo cual puede ser debido a vibraciones de tensión de enlaces C=O de nuevos grupos funcionales (anhídridos o lactonas). El pico a 3430 cm^{-1} perteneciente a grupos hidroxilos terminales se ha ensanchado y aumentado su intensidad, indicando una mayor proporción de estos grupos. Finalmente, han aumentado las intensidades de las bandas en la región comprendida entre 3050 y 3100 cm^{-1} correspondientes a vibraciones de tensión de compuestos insaturados, lo cual puede ser debido a la degradación producida por el plasma. De acuerdo con esto cabe indicar que el tratamiento con plasma de oxígeno durante 15 minutos produce la ruptura parcial de las cadenas poliméricas, similarmente a como ocurre después de 4 minutos de tratamiento, pero parece que aumenta la cantidad de grupos químicos oxigenados introducidos. Estos grupos oxigenados pueden tener su origen en las especies reactivas presentes en el plasma de oxígeno,²¹³⁰³⁸ fundamentalmente radicales, pero también, al igual que se indicó en el caso de los plasmas de

helio y nitrógeno, pueden formarse por fijación de l oxígeno atmosférico cuando la superficie es expuesta al aire.³⁴³⁶³⁹

Los espectros de las muestras obtenidas mediante tratamientos con plasmas de dióxido de carbono se recogen en la Figura 3 del Apéndice. El efecto del plasma de dióxido de carbono es cualitativamente similar al del plasma de oxígeno, de modo que, en ambos periodos de tratamiento (4 o 15 minutos), se produce la degradación de las cadenas poliméricas y, aunque también se produce la introducción de grupos químicos oxigenados, es de señalar que este segundo efecto parece ser menos significativo en el caso del dióxido de carbono que en el del oxígeno. Parece que la diferencia entre ambos procesos reside fundamentalmente en que la degradación producida por el plasma de oxígeno es más rápida que la producida por el plasma de dióxido de carbono. Esto es debido a dos hechos: en primer lugar a que la radiación UV generada en el plasma de oxígeno es más intensa²⁶³² que la generada en el de dióxido de carbono, lo cual acelera el proceso de degradación, fundamentalmente mediante la apertura de los anillos aromáticos y reacciones de entrecruzamiento. Además, la diferencia entre ambos plasmas debe de estar relacionada con el hecho de que el número de especies oxigenadas debe de ser superior en el caso del plasma de oxígeno que en el de dióxido de carbono, si las condiciones experimentales son las mismas. Ello es debido a que la energía de enlace en la molécula de oxígeno es inferior a la del enlace carbono-oxígeno en el dióxido de carbono (493.4 y 531.4 kJmol⁻¹, respectivamente). Pero asimismo hay que tener en cuenta que la ruptura del enlace oxígeno-oxígeno en el caso del plasma de oxígeno produce dos especies de oxígeno, fundamentalmente radicales,³⁸ mientras que en el caso del dióxido de carbono hay que romper dos enlaces carbono-oxígeno para producir el mismo número de especies de la misma naturaleza.

1.2.- Resultados obtenidos mediante AFM

En la Figura 5 aparece la superficie del PET según se observa mediante AFM. De forma general, la superficie es relativamente lisa, si bien a escala nanométrica el material está caracterizado por una topografía granular de pequeñas formas, de tamaño comprendido entre 5 y 10 nm de anchura, sin una ordenación espacial determinada (véase la ampliación de 100 nm).

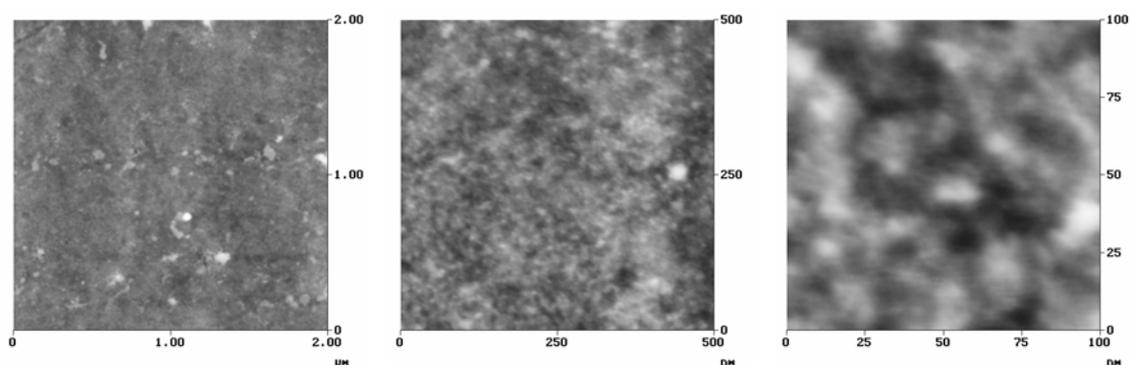
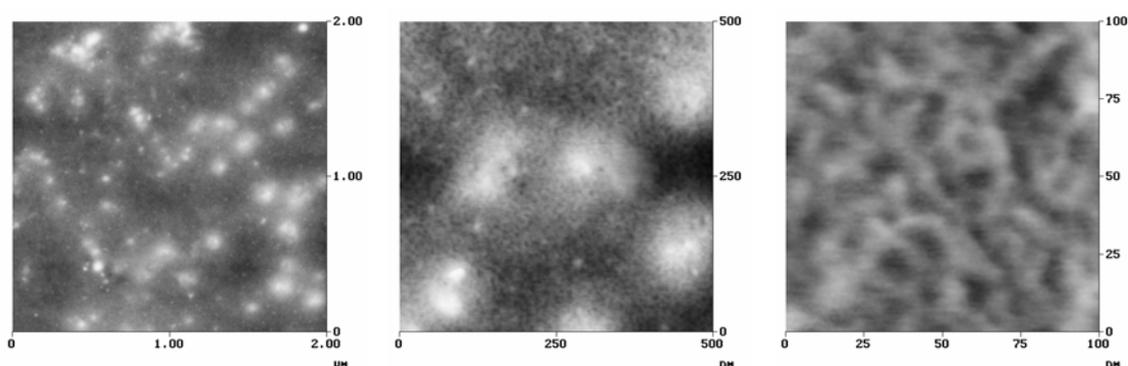


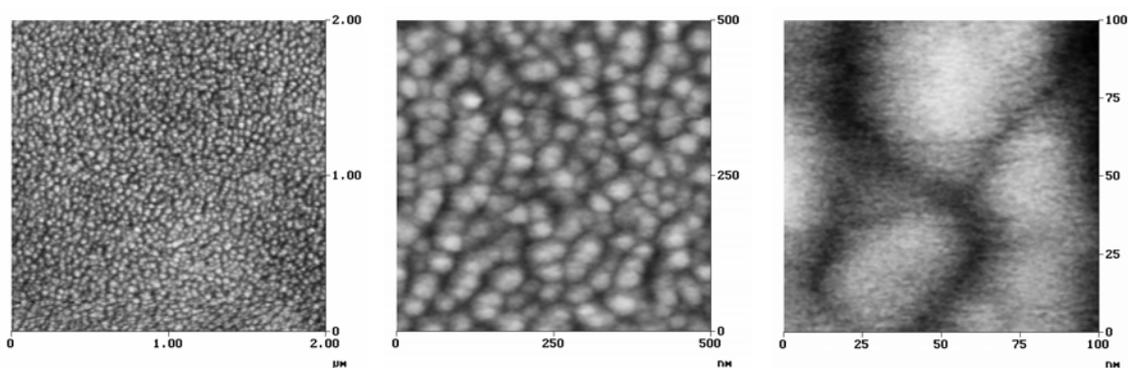
Figura 5. Superficie del PET obtenida mediante AFM

Después del tratamiento con plasma de nitrógeno la superficie aparece sensiblemente alterada, tal y como se observa en la Figura 6. Así, cuando el tratamiento ha tenido una duración de 4 minutos, se observa la existencia de protuberancias con una anchura próxima a 100 nm, las cuales no aparecían en la muestra original. Sin embargo, el rasgo más distintivo de esta muestra, según se observa en las magnificaciones de las imágenes a 100 y 500 nm, es la presencia de una estructura fina, con forma de gusano, uniforme y compacta en la superficie de las protuberancias. Estas finas estructuras presentan una anchura próxima a 5 nm. Cuando el tratamiento con plasma se extiende hasta 15 minutos, la superficie del polímero se altera drásticamente, como se puede observar en la Figura 7, y ahora aparece en ella un ordenamiento compacto de montículos con tamaños próximos a 40 nm. A la mayor magnificación se observa

como los montículos producidos a 15 minutos (Figura 7) tienen un tamaño sensiblemente superior a las protuberancias que aparecen después de 4 minutos de tratamiento (Figura 6).



6 Superficie del PET, después del tratamiento con plasma de nitrógeno durante 4 minutos



7 Superficie del PET, después del tratamiento con plasma de nitrógeno durante 15 minutos

Los cambios observados cuando el tratamiento se lleva a cabo con plasma de helio (Figuras 4a y b del apéndice) son aún más drásticos que los observados con el plasma de nitrógeno, lo cual está de acuerdo con la evolución que se ha visto anteriormente mediante DRIFTS. Así, cuando el tratamiento ha sido de 4 minutos la superficie presenta dos capas, según se puede observar en la magnificación a 2 μm , cada una de las cuales presenta una

morfología de nódulos relativamente grandes agrupados de forma compacta y uniforme. Los tamaños de los nódulos oscilan entre 20-30 nm de diámetro en el caso de la capa más profunda, mientras que en el caso de la capa más externa el tamaño es ligeramente mayor (entre 25 y 35 nm). Después de 15 minutos de tratamiento la superficie contiene una red de partículas de tamaño comprendido entre 30 y 40 nm conectadas entre sí por pequeños hilos de tamaño próximo a los 10 nm.

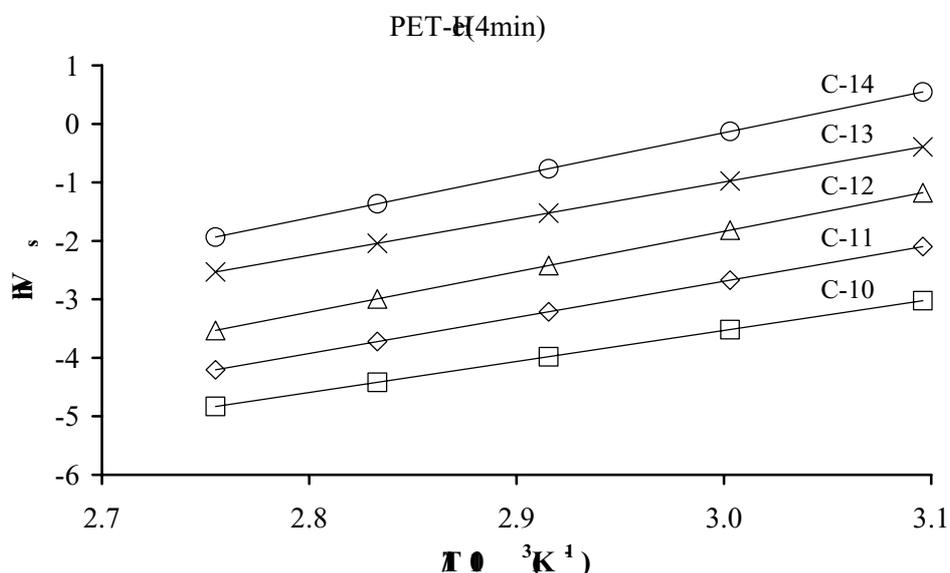
Las imágenes de las superficies después de su tratamiento con plasmas de oxígeno y dióxido de carbono se encuentran recogidas en las Figuras 5 y 6 del apéndice. La superficie que se observa después del tratamiento con plasma de oxígeno durante 4 minutos se asemeja a la que aparece mediante tratamiento con dióxido de carbono durante 15 minutos. Esto sugiere que el ataque progresa de forma más rápida en el caso del plasma de oxígeno, de acuerdo con lo que anteriormente se discutió en base a los espectros de DRIFTS. Después del tratamiento con plasma de oxígeno durante dicho periodo de tiempo, la superficie del polímero presenta una red de prominencias globulares agrupadas (de tamaños comprendidos entre 20 y 40 nm) que están rodeadas de un gran número de huecos de tamaños próximos a 50-100 nm. Después de 15 minutos de tratamiento con plasma de oxígeno (Figura 5b del apéndice) las prominencias aparecen más aisladas entre sí y los huecos resultan menos evidentes y más alargados. En el caso del tratamiento con plasma de dióxido de carbono durante 4 minutos (Figura 6a del apéndice) se observa la existencia de manchas poco prominentes sobre una morfología granular (áreas brillantes y oscuras de la Figura 6a en la magnificación de $2 \times 2 \mu\text{m}$), mientras que los granos, que aparentemente se encuentran en una capa inferior, están agrupados de forma bastante compacta (Figura 6a magnificación de 500 y 100 nm).

Aunque no es fácil atribuir la formación de las morfologías que aparecen en la superficie del PET a mecanismos específicos, de forma general pueden ser atribuidas, de acuerdo con los datos de DRIFTS, a especies superficiales que se forman durante los ataques con los plasmas como consecuencia, en gran medida, de la ruptura de las cadenas poliméricas. Esto significa que el tratamiento con plasma, por una parte elimina los productos más volátiles, y por otra puede ocurrir que estas especies se recombinen sobre la superficie como productos de degradación de bajo peso molecular,³⁰³⁹⁴⁰ si se comparan con el del polímero. En este sentido las capas superiores observadas en el caso del tratamiento con plasma de helio durante 4 minutos (Figura 4a del apéndice) y con plasma de dióxido de carbono durante 4 minutos (Figura 6a del apéndice) podrían ser películas de productos de degradación (productos de bajo peso molecular) redepositados en la superficie. Estos productos tienen tendencia a aglomerarse en la superficie del polímero de modo que modifican la energía superficial del mismo.²⁶⁴¹ Cuando el tiempo de tratamiento es de 15 minutos los productos depositados en la superficie tienden a tener un mayor tamaño o a estar interconectados entre sí, excepto en el caso del tratamiento con plasma de oxígeno. Esto significa que, a excepción del plasma de oxígeno, un mayor tiempo de tratamiento parece favorecer el entrecruzamiento de los materiales que se depositan en la superficie.

1.3.- Resultados obtenidos mediante Cromatografía Gas-Sólido Inversa (CGSI)

Mediante esta técnica se obtuvieron picos cromatográficos casi simétricos cuyos máximos son independientes de la cantidad de adsorbato inyectada. Esto significa que el proceso de adsorción se produce en la zona de la ley de Henry.⁴² En estas condiciones el volumen de retención específico, V_s , el cual se obtiene directamente del pico cromatográfico, es la constante de equilibrio.⁴² Asimismo la variación de entalpía estándar de adsorción, ΔH_A^0 , se

puede determinar de la pendiente de las gráficas $\ln V_s$ frente a $1/T$, siendo T la temperatura absoluta.⁴² En la Figura 8 se muestra, a modo de ejemplo, este tipo de representación para la adsorción de hidrocarburos lineales (desde n-decano a n-tetradecano) en la muestra obtenida mediante tratamiento con plasma de helio durante 4 minutos. El resto de representaciones se encuentran recogidas en las Figuras 7 a 12 del apéndice.



Relación entre el logaritmo del volumen específico y la inversa de la temperatura absoluta

Las entalpías estándar de adsorción, $-\Delta H^0_A$, se pueden asimilar a los calores diferenciales de adsorción, q_d , dado que el proceso de adsorción se ha llevado a cabo con una concentración de vapor muy baja, en la zona denominada de cubrimiento cero en la que se cumple la ley de Henry.⁴²⁻⁴⁴ Los valores obtenidos para las muestras tratadas con plasma de nitrógeno y helio se encuentran recogidos en la Tabla 1 junto con la entalpía de

vaporización, ΔH_v , y los correspondientes a las muestras tratadas con plasma de oxígeno y dióxido de carbono se muestran en la Tabla 2 del apéndice.

Si el proceso de adsorción ocurriera en poros de tamaño próximo al tamaño molecular de los adsorbatos, la entalpía estándar debería ser sensiblemente superior en valor absoluto a la entalpía de vaporización, debido al efecto cooperativo de las paredes del poro.⁴²⁻⁴⁶ ~~Hy~~ que considerar que si dichos poros existieran, la probabilidad de que la adsorción se produjera en ellos sería muy elevada ya que el proceso se lleva a cabo a cubrimiento cero y, por lo tanto, los adsorbatos tenderán a adsorberse en los sitios más energéticos, es decir, en poros de tamaño próximo a la dimensión molecular. Sin embargo, los valores de entalpía de la Tabla 1, al igual que los datos que se recogen en el apéndice (Tabla 2), son en todos los casos claramente inferiores en valor absoluto a ΔH_v , no sólo para el PET original sino también para las muestras tratadas con los diferentes plasmas. Esto significa que la microporosidad de la muestra original es prácticamente inexistente, pero además, que los tratamientos con los plasmas tampoco la crean. El aumento en valor absoluto de los valores de $-\Delta H_A^0$ es un reflejo de las irregularidades superficiales que se originan, según se ha visto con anterioridad mediante AFM. Aunque en bibliografía existen muy pocos datos con los que comparar los de esta memoria, es de destacar que para el caso particular del n-decano, los valores que se presentan son muy próximos a los obtenidos por Parlett y col.⁴⁷ en el estudio de fibras de PET mediante CGSI.

Tabla 4.1 Entalpías estándar de adsorción de hidrocarburos lineales en el PET y en las muestras tratadas con plasma de nitrógeno y helio

	$-\Delta H_A^0$ (kJmol ⁻¹)					$-\Delta H_v$
	PET	PET-N ₂ (4min)	PET-N ₂ (15min)	PET-He(4min)	PET-He(15min)	
n-C ₁₀	34.8 ± 4.1	39.4 ± 2.5	43.9 ± 3.2	44.1 ± 1.1	45.9 ± 2.2	51.4
n-C ₁₁	42.1 ± 1.8	43.7 ± 1.5	53.6 ± 2.5	51.4 ± 1.6	52.4 ± 1.1	56.4
n-C ₁₂	50.6 ± 1.5	50.2 ± 4.7	51.8 ± 1.7	57.4 ± 1.1	55.3 ± 1.6	60.8
n-C ₁₃	52.0 ± 1.0	52.5 ± 2.1	60.3 ± 1.4	52.8 ± 1.9	63.7 ± 1.7	66.4
n-C ₁₄	56.8 ± 1.8	60.1 ± 1.5	-	60.4 ± 1.5	-	71.3

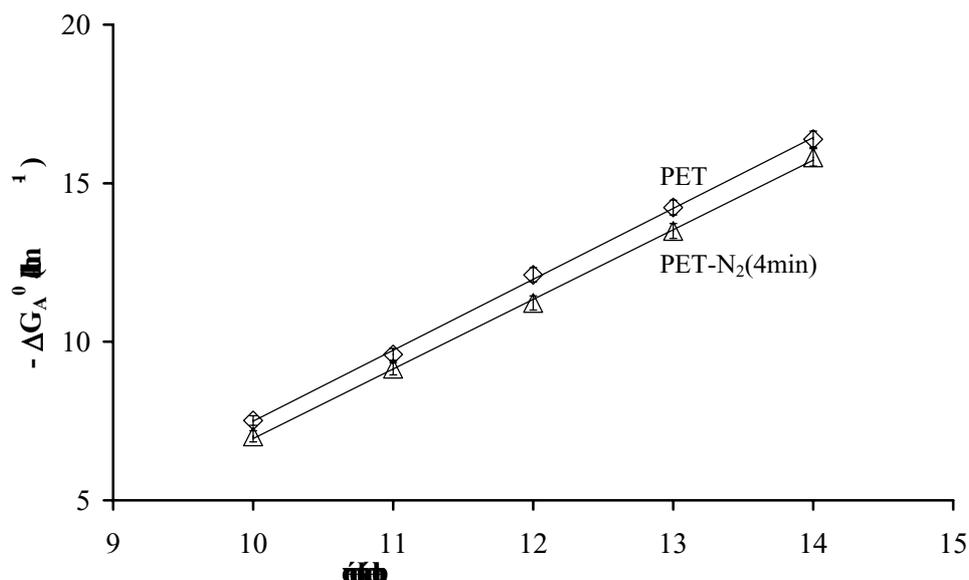


Figura 4.1 Variación lineal de la energía libre estándar con la longitud de la cadena del adsorbato

El parámetro V_s permite, asimismo, la determinación de la variación de la energía libre estándar, ΔG_A^0 .⁴³⁻⁴⁵ Este parámetro presenta gran utilidad porque, a su vez, permite determinar

la componente dispersiva de la energía libre superficial, γ_s^d . Para ello se requiere que ΔG_A^0 varíe linealmente con el número de átomos de carbono del adsorbato, ⁴³⁻⁴⁵ lo cual se muestra, a modo de ejemplo, en la Figura 9. Asimismo el resto de representaciones similares se recoge en las Figuras 13 a 15 del apéndice.

Los valores de la componente dispersiva de la energía libre, que así se obtienen para cada temperatura, se encuentran recogidos en las Tablas 3 y 4 del apéndice. Los datos de este parámetro que aparecen en la bibliografía están determinados normalmente mediante medidas de ángulos de contacto, las cuales usualmente se realizan a 20°C. Por esa razón, los valores del parámetro γ_s^d , que se recogen en las Tablas 3 y 4 del apéndice, se han extrapolado a dicha temperatura a partir de gráficas similares a las que aparecen como ejemplo en la Figura 10. Los datos que se han determinado mediante este procedimiento se han recogido en la Tabla 2.

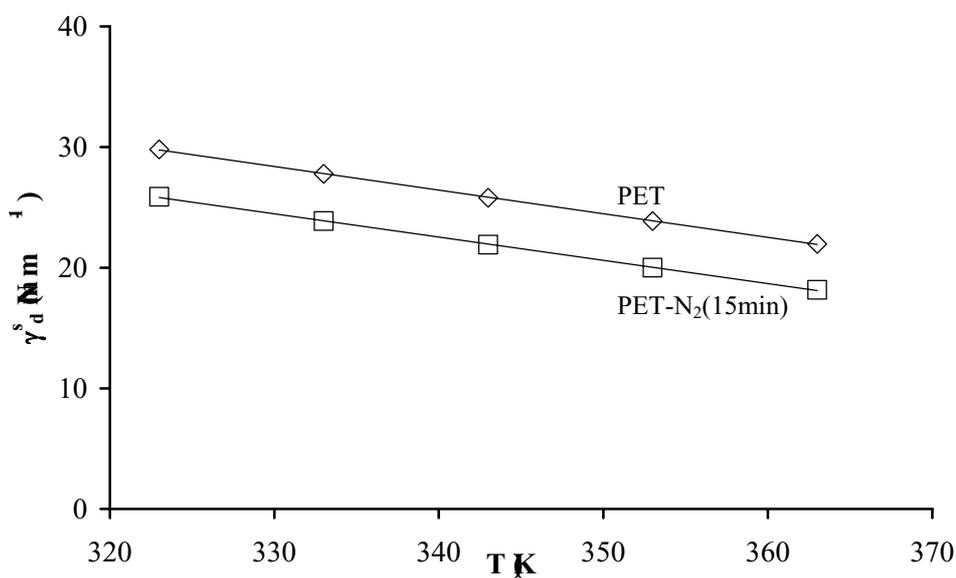


Figura 10. Variación de la componente dispersiva de la energía superficial con la temperatura absoluta

Es necesario hacer mención al hecho de que el valor de γ_s^d determinado mediante extrapolación a 293 K para el PET (Tabla 2) es casi coincidente con el determinado por Je-Rong y col.,²¹ 36.3 mN m⁻¹, mediante medidas de ángulo de contacto, lo cual valida en gran medida las determinaciones realizadas mediante CGSI.

Los tratamientos con plasmas de nitrógeno y helio producen pequeñas modificaciones en los valores de la componente dispersiva de la energía libre superficial, que en general están de acuerdo^{20,29} con el aspecto externo que las superficies de estos materiales presentan mediante AFM. En cualquier caso, hay que tener en cuenta que la medida que se obtiene de dicha componente mediante CGSI refleja las características de la superficie a escala subnanométrica, sensiblemente inferior a la que reflejan las imágenes de AFM.

Tabla 2 Valores de la componente dispersiva de la energía libre superficial a 293 K

	γ_s^d (mN m ⁻¹)		γ_s^d (mN m ⁻¹)
PET	35.8 ±0.2		
PET-N ₂ (4min)	35.3 ±0.1	PET-O ₂ (4min)	37.4 ±0.2
PET-N ₂ (15min)	31.6 ±0.2	PET-O ₂ (15min)	26.5 ±0.1
PET-H ₂ (4min)	34.5 ±0.2	PET-CO ₂ (4min)	30.5 ±0.2
PET-H ₂ (15min)	37.8 ±0.2	PET-CO ₂ (15min)	39.7 ±0.2

El tratamiento con plasma de oxígeno produce un ligero aumento en el valor de γ_s^d después de 4 minutos de tratamiento y una clara disminución después de 15 minutos, lo que significa que a cortos periodos de tratamiento la superficie es ligeramente más irregular a escala subnanométrica, mientras que después de 15 minutos resulta más plana y regular. Por el contrario, en el caso del dióxido de carbono la tendencia es la opuesta: a corto periodo de tratamiento la superficie es más regular, mientras que después de 15 minutos la heterogeneidad

a escala subnanométrica aumenta. Ambos tipos de evolución superficial en función del tiempo de tratamiento han sido descritos en la bibliografía para las superficies de distintos polímeros.²⁰⁴¹ Además, los resultados obtenidos en el caso del plasma de oxígeno a 4 minutos y del dióxido de carbono a 15 minutos en relación con el PET original están de acuerdo con la evolución de los espectros de DRIFTS y con las imágenes de AFM. En particular, queda claro que la degradación superficial es producida más rápidamente por el plasma de oxígeno que por el de dióxido de carbono.

Según se comentó anteriormente, al estudiar los espectros de DRIFTS de las muestras tratadas con plasmas, estos tratamientos introducen grupos oxigenados en la superficie del PET. Este hecho es particularmente relevante, según ya se ha discutido, en el caso del plasma de oxígeno. De acuerdo con ello, la energía superficial de la muestra tratada con este plasma debe de tener dos componentes: una dispersiva y otra específica. La primera de ellas se ha evaluado con los datos anteriores mediante la adsorción de los hidrocarburos lineales (Tabla 2). Sin embargo, la componente específica es por el momento desconocida, si bien sería deseable su determinación, ya que esto pondría de manifiesto la bondad de las apreciaciones alcanzadas con los espectros de DRIFTS. Para la determinación de dicha componente específica se ha utilizado el método propuesto por Donnet y col.⁴⁸ Este método compara la energía libre estándar de adsorción de una molécula sonda, que es capaz de interactuar mediante fuerzas dispersivas y específicas, con la de hidrocarburos lineales que, obviamente, sólo interactúan mediante fuerzas dispersivas. Para poder hacer esta comparación se ha utilizado el t-butilbenceno como molécula capaz de ambas interacciones. Se ha estudiado, por tanto, su adsorción mediante CGSI en las mismas condiciones experimentales en las que se ha estudiado la adsorción de los hidrocarburos lineales.

Como se indicó en el capítulo II, para la determinación de la componente específica de la energía libre superficial se ha utilizado la siguiente ecuación:

$$\Delta G_A^0 = K(h\nu_s)^{1/2} \alpha_s (h\nu_L)^{1/2} \alpha_L \quad (1)$$

en la que K es una constante, h es la constante de Planck, ν_s y ν_L son las energías de vibración características de la superficie del polímero y de las moléculas de adsorbato, respectivamente, y α_s y α_L son las polarizabilidades. La representación de ΔG_A^0 frente a $(h\nu_L)^{1/2} \alpha_L$ para los n-alcenos es una línea recta que se utiliza como referencia. En la Figura 11 se recogen las representaciones correspondientes al PET y a la muestra PET-O₂(4min). En esta gráfica los valores de ΔG_A^0 para el t-butilbenceno, que es capaz de interacciones específicas, se encuentran por encima de dicha línea de referencia. La diferencia entre el valor de ordenada, ΔG_A^0 , para el t-butilbenceno y el valor correspondiente del n-alceno con un mismo valor de abscisa, $(h\nu_L)^{1/2} \alpha_L$, permite determinar la componente específica de la energía libre superficial, ΔG_A^S . En el apéndice (Figura 16) se recogen el resto de las representaciones gráficas similares a la de la Figura 11, obtenidas para las restantes muestras y los resultados obtenidos mediante este método se encuentran en la Tabla 3. El hecho más relevante que resulta de estos datos (Tabla 3) reside en que ΔG_A^0 sólo aumenta, con respecto a la muestra de PET original, como consecuencia del tratamiento con plasma de oxígeno, en particular después de 15 minutos de tratamiento.

Este aumento para la muestra PET-O₂(15 min) se debe fundamentalmente al importante crecimiento que experimenta el valor de la componente específica de la energía libre superficial, ΔG_A^S . Esto significa que, de acuerdo con los datos de DRIFTS, es necesario un largo periodo de

tratamiento (15 minutos) con plasma de oxígeno para introducir cantidades significativas de grupos oxigenados, que son los responsables de las interacciones específicas.

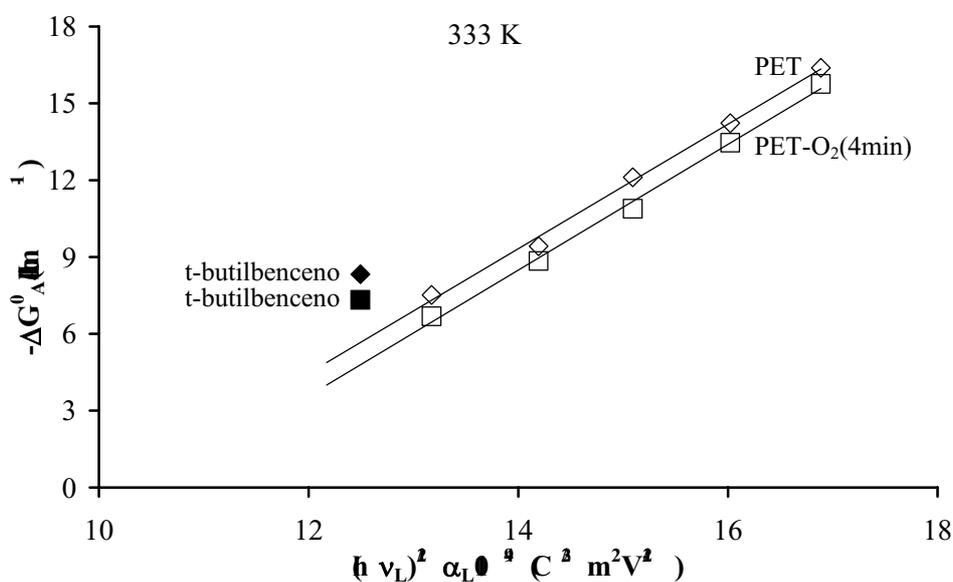


Fig. 1. Determinación de la componente específica de la energía superficial

Tabla 3 Energía libre superficial estándar y componente específica

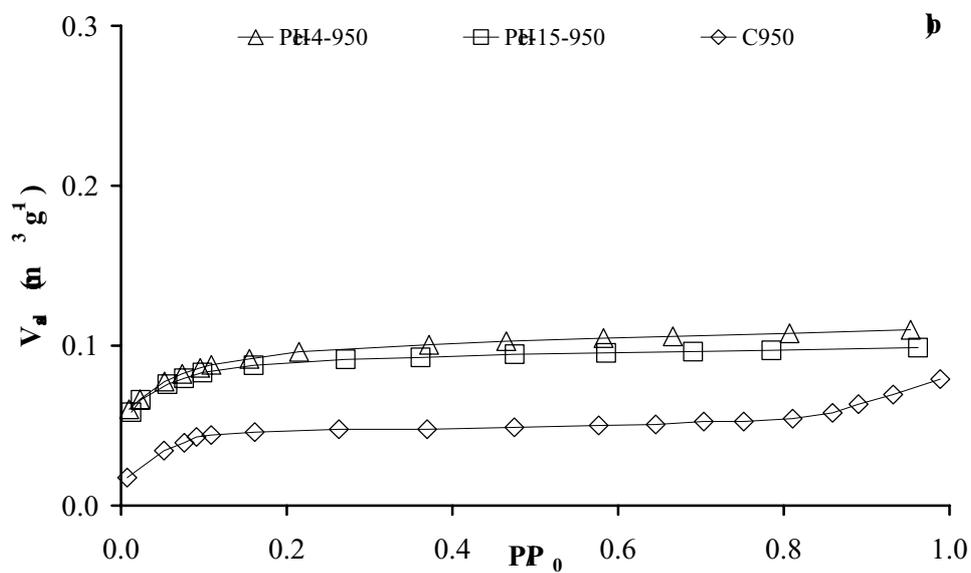
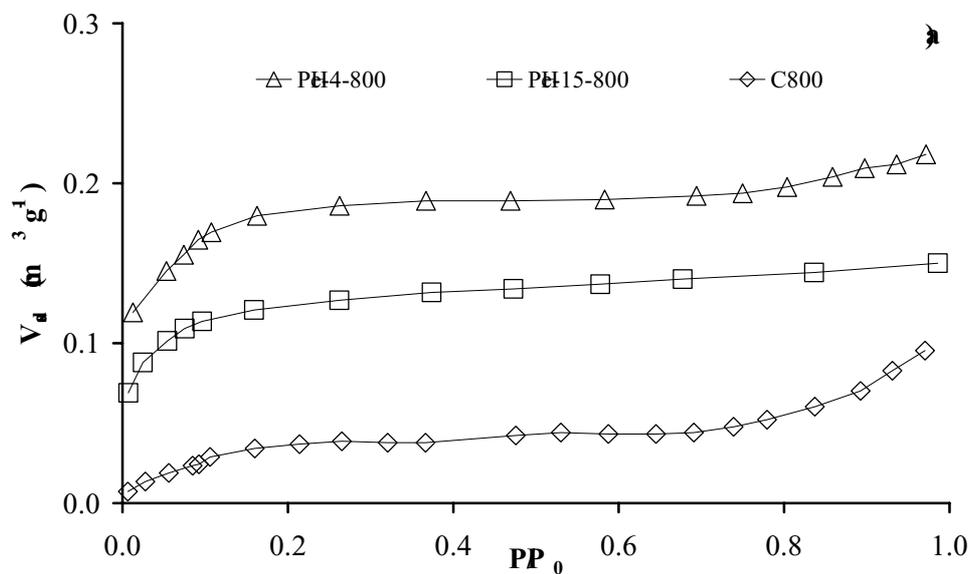
muestra	$-\Delta G_A^0$ (kJmol ⁻¹)	$-\Delta G_A^s$ (kJmol ⁻¹)
PET	11.5 ± 0.1	2.60 ± 0.00
PET-O ₂ (4min)	11.8 ± 0.1	2.94 ± 0.01
PET-O ₂ (15min)	17.5 ± 0.1	6.69 ± 0.02
PET-CO ₂ (4min)	9.4 ± 0.1	0.44 ± 0.02
PET-CO ₂ (15min)	9.7 ± 0.1	2.32 ± 0.01

Por el contrario, cuando el periodo de tratamiento con plasma de oxígeno es corto (4 minutos) la componente específica de la energía libre superficial aumenta muy ligeramente, lo cual nuevamente está de acuerdo con las conclusiones alcanzadas a partir de los espectros de DRIFTS. En relación con el tratamiento con plasma de dióxido de carbono, la componente específica disminuye claramente cuando el periodo de tratamiento es corto, lo que sugiere la eliminación de gran parte de los grupos de la superficie del PET. Cuando el tratamiento con plasma es de 15 minutos la componente específica es similar a la del PET original y a la de la muestra PET-O₂(4 min), lo cual está nuevamente de acuerdo con los datos de DRIFTS y AFM, anteriormente discutidos.

PET

Como se indicó en el apartado dedicado al experimental, la muestra original de PET y las tratadas con plasmas se sometieron a pirólisis a 1073 y 1223 K en flujo de nitrógeno. Las muestras de PET carbonizadas en estas condiciones, C800 y C950, se corresponden con los carbonizados cuyas características se han discutido en el capítulo III de esta memoria. Los carbonizados obtenidos después de los tratamientos con plasmas se nombran con el siguiente sistema: PA-t-X en el que la letra P hace referencia al tratamiento con plasma, A es el símbolo del elemento o compuesto con cuyo plasma ha sido tratado el PET (N₂, O₂, CO₂), t es el tiempo de tratamiento con el plasma (4 o 15 minutos) y X es la temperatura de pirólisis (1073 o 1223 K). Así, por ejemplo, la muestra PH15-800 hace referencia al carbonizado obtenido a 1073 K después de ser tratado el precursor con plasma de helio durante 15 minutos.

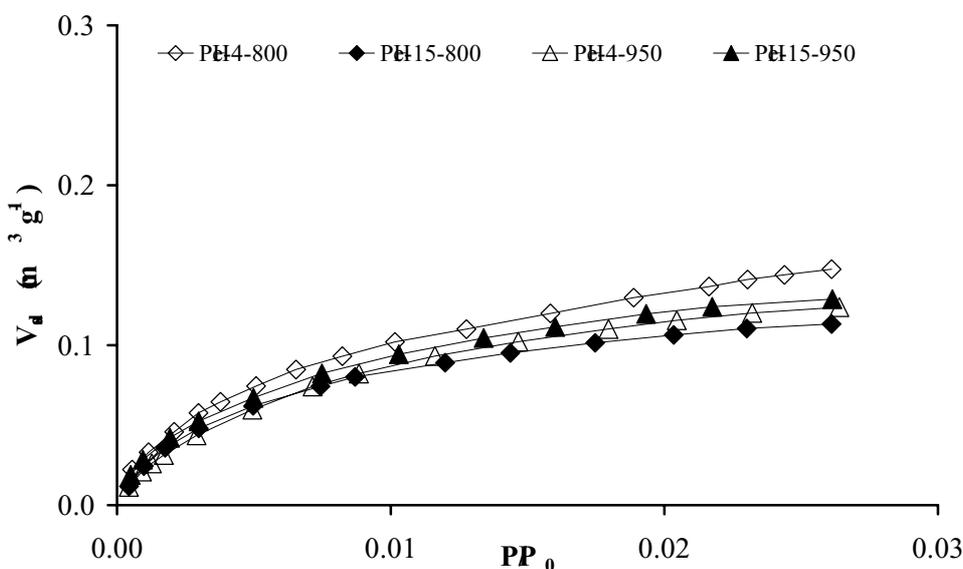
La isoterma de adsorción de nitrógeno de la muestra C800 se compara con las de las muestras obtenidas a 1073 K después del tratamiento con plasma de helio en la Figura 12a. En la Figura 12b se hace el mismo tipo de comparación para las muestras obtenidas a 1223 K.



Isotermas de adsorción de nitrógeno de los pirolizados de PET y de las muestras pretratadas con plasma de helio. Temperatura de pirólisis: a) 1073 K b) 1223K

El tratamiento con plasma de helio durante 4 minutos (Figura 12a) produce un aumento bastante elevado en la capacidad de adsorción de nitrógeno de la muestra PH4-800 si se compara con la muestra C800. Este aumento es menos importante cuando el tiempo de tratamiento con plasma es mayor (muestra PH 15-800). Cuando la pirólisis se lleva a cabo a temperatura superior, 1223 K se aprecia asimismo un aumento en la capacidad de adsorción de nitrógeno, aunque éste es menos acusado. Además el periodo de tratamiento con plasma (4 o 15 minutos) no parece ejercer influencia, o ésta no es significativa.

El comportamiento en la adsorción de dióxido de carbono de las mismas muestras anteriores se recoge en la Figura 13.



Isotermas de adsorción de dióxido de carbono de las muestras pretratadas con plasma de helio antes de la carbonización

En ella se observa que el efecto del tratamiento con plasma de helio en el comportamiento en la adsorción de dióxido de carbono es irrelevante, de modo que las isotermas de las distintas muestras resultan muy similares.

Las características texturales determinadas a partir de las isotermas de adsorción se encuentran recogidas en la Tabla 4, junto con los datos correspondientes a los carbonizados C800 y C950. En esta Tabla, V_{01} es el volumen de poros accesible al nitrógeno obtenido mediante la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) aplicada a la isoterma de adsorción de nitrógeno, S_{N_2} es el área superficial obtenida mediante la ecuación de BET a los datos de adsorción de nitrógeno, mientras que V_{02} y S_{CO_2} representan el volumen de microporos y el área superficial obtenidos mediante la aplicación de la ecuación DR a la isoterma de adsorción de dióxido de carbono.

Tabla 4 Características texturales de las muestras pretratadas con plasma de helio

	Adsorción de N ₂		Adsorción de CO ₂	
	S _{N₂} (m ² g ⁻¹)	V ₀₁ (cm ³ g ⁻¹)	V ₀₂ (cm ³ g ⁻¹)	S _{CO₂} (m ² g ⁻¹)
C800	60	0.04	0.23	656
PH4-800	441	0.19	0.25	712
PH15-800	301	0.13	0.21	577
C950	142	0.05	0.24	686
PH4-950	228	0.10	0.25	715
PH15-950	219	0.10	0.24	669

Las características texturales de las muestras C800 y C950 ya han sido discutidas en el capítulo III de esta memoria, aunque es conveniente volver a hacer mención al hecho de que los volúmenes y las áreas obtenidos mediante adsorción de dióxido de carbono (V_{02} y S_{CO_2}) son

superiores a los medidos mediante adsorción de nitrógeno (V_{01} y S_{N2}). Esto significa que la pirólisis a 1073 y 1223 K produce una estructura microporosa que contiene constricciones las cuales impiden parcialmente el acceso del nitrógeno,⁴⁹ mientras que la adsorción de dióxido de carbono no presenta esta limitación debido a que su adsorción se lleva a cabo a temperatura muy superior a la del nitrógeno.

De acuerdo con los resultados de la Tabla 4, los tratamientos con plasma de helio previos a la pirólisis producen un importante aumento en V_{01} y S_{N2} , que es más significativo cuando la pirólisis se lleva a cabo a 1073 K y cuando el tiempo de tratamiento con plasma es de 4 minutos. Cuando la pirólisis se lleva a cabo a 1223 K también se produce un aumento en los parámetros texturales, pero el tiempo de tratamiento con plasma no ejerce influencia en los mismos. Sin embargo, el efecto que el tratamiento con plasma de helio produce en las características texturales medidas mediante adsorción de dióxido de carbono es casi irrelevante si se compara con las características de los carbonizados. De acuerdo con ello, el pretratamiento con plasma de helio favorece que los parámetros medidos mediante adsorción de nitrógeno sean más próximos a los medidos mediante adsorción de dióxido de carbono de lo que lo son en los carbonizados, C800 y C950. Esto significa que la consecuencia del tratamiento con plasma de helio previo a la pirólisis es la eliminación parcial de las constricciones que presentan los dos carbonizados, C800 y C950. Estas constricciones son debidas a la existencia de depósitos de carbón amorfo, los cuales se originan por degradación de productos volátiles durante el proceso de carbonización.^{54,50} Es por tanto probable que la eliminación parcial de las constricciones, que se produce cuando el PET es tratado con plasma de helio, sea debida a que dicho tratamiento elimina parcialmente los materiales volátiles, particularmente cuando el tiempo de tratamiento es corto.^{24,150-53} Esta hipótesis está de acuerdo con la información obtenida mediante DRIFTS, ya discutida, de las modificaciones producidas por el plasma de helio en el PET. Cuando el tiempo de tratamiento es mayor, el plasma de helio además de la eliminación de

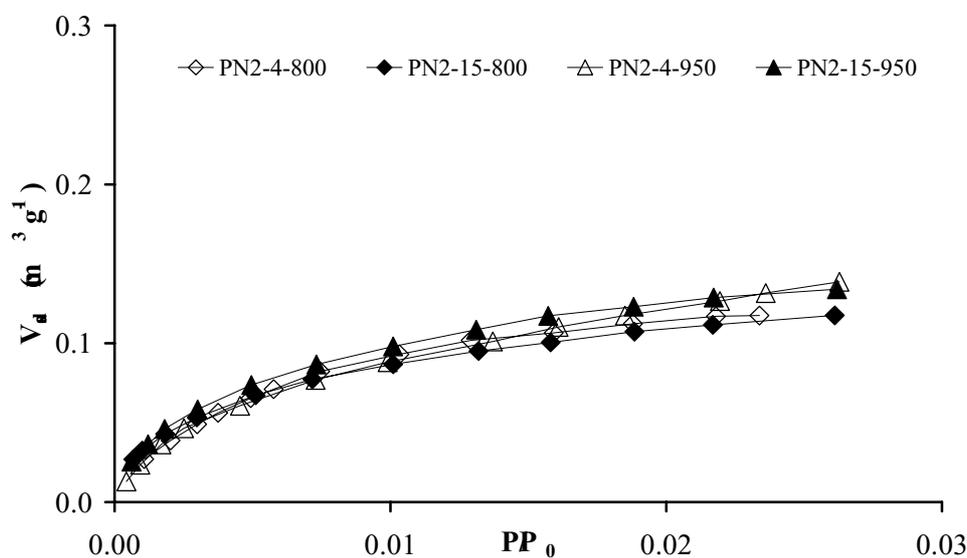
volátiles puede producir, mediante reacciones de entrecruzamiento,²⁵²⁶²⁹⁵³⁵⁴ la formación de productos de mayor peso molecular, los cuales podrán dejar depósitos de carbón amorfo. Esto justifica que cuando el tratamiento es más duradero, la superficie y el volumen medido con nitrógeno sea menor que cuando el tratamiento es de 4 minutos. Por otra parte, el hecho de que a 1223 K el aumento que se produce en V_{01} y S_{N_2} sea menor que a 1073 K es probablemente debido al colapso parcial de la estructura porosa, el cual se favorece a la temperatura más elevada.⁴⁹⁵⁵⁵⁶

Tb5 Características texturales de las muestras pretratadas con plasma de nitrógeno, dióxido de carbono y oxígeno

	Adsorción de N ₂		Adsorción de CO ₂	
	S _{N₂} (m ² g ⁻¹)	V ₀₁ (cm ³ g ⁻¹)	V ₀₂ (cm ³ g ⁻¹)	S _{CO₂} (m ² g ⁻¹)
PN ₂ -4-800	575	0.23	0.23	652
PN ₂ -15-800	342	0.15	0.20	549
PN ₂ -4-950	288	0.12	0.25	701
PN ₂ -15-950	233	0.10	0.23	655
PCO ₂ -4-800	526	0.23	0.21	594
PCO ₂ -15-800	283	0.13	0.20	552
PCO ₂ -4-950	216	0.09	0.23	638
PCO ₂ -15-950	185	0.08	0.23	653
PO ₂ -4-800	176	0.08	0.23	650
PO ₂ -15-800	117	0.05	0.22	606
PO ₂ -4-950	193	0.08	0.19	542
PO ₂ -15-950	111	0.05	0.20	571

El tratamiento con plasma de nitrógeno, al igual que el de dióxido de carbono, parece producir un efecto muy similar (Tabla 5) al que origina el plasma de helio. Así, se observa un

aumento en los parámetros V_{01} y S_{N_2} , el cual es particularmente importante después del tratamiento durante 4 minutos y a una temperatura de pirólisis de 1073 K. Asimismo, las propiedades texturales medidas mediante adsorción de dióxido de carbono (V_{02} y S_{CO_2}) son muy similares para todas las muestras tratadas con plasma de nitrógeno o dióxido de carbono. Esto puede ser observado en los datos de la Tabla 5 y en la Figura 14 en la cual se representan las isotermas de adsorción de dióxido de carbono de las muestras tratadas con plasma de nitrógeno.



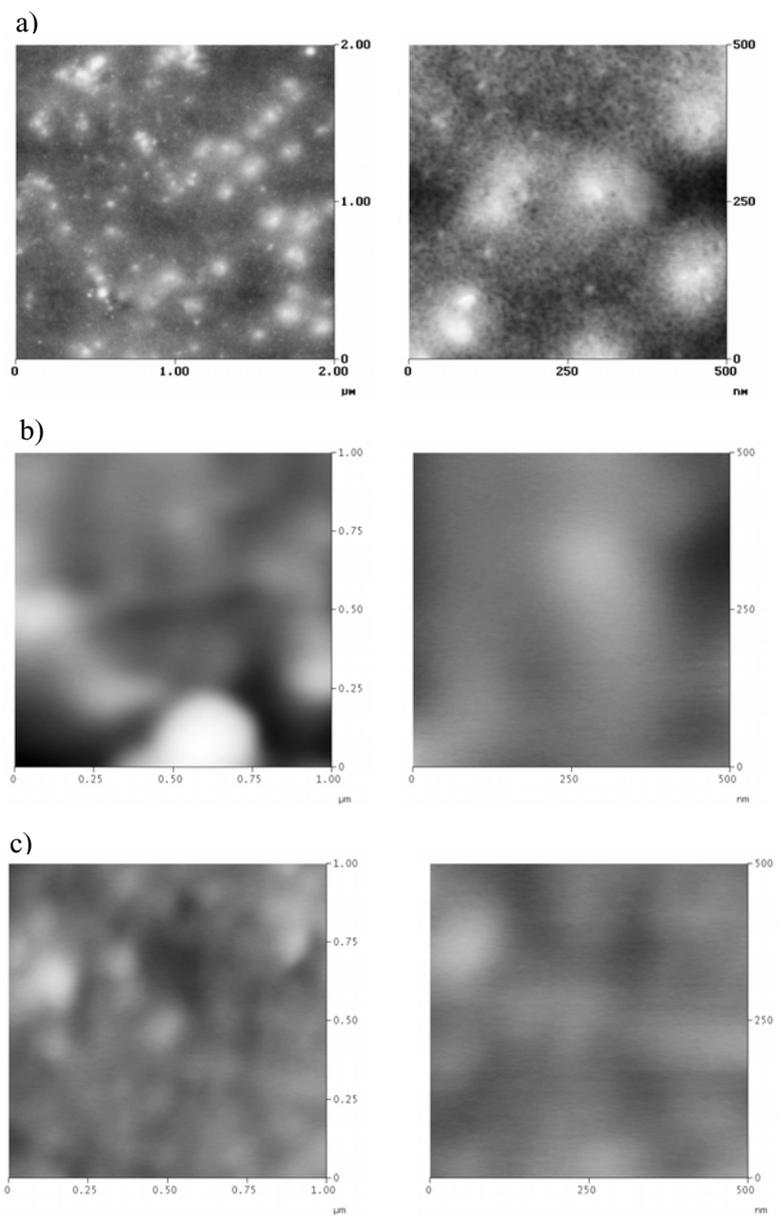
■ Isotermas de adsorción de dióxido de carbono de las muestras pretratadas con plasma de nitrógeno antes de la carbonización

Por tanto, según se ha comentado con anterioridad, parece que ambos plasmas producen un efecto similar al que produce el plasma de helio. Así, cuando el tiempo de tratamiento es 4 minutos se produce, de acuerdo con lo comentado mediante AFM y DRIFTS, la degradación de la superficie y la ruptura de enlaces, lo cual origina la liberación de productos volátiles y la

re deposición parcial de sustancias de bajo peso molecular. Cuando el periodo de tratamiento es de 15 minutos el efecto es similar, pero además se producen reacciones de entrecruzamiento que originan productos de mayor peso molecular que en el caso anterior. Estos podrían favorecer la deposición parcial de carbón y de ahí que las superficies medidas con nitrógeno sean inferiores en las muestras tratadas durante 15 minutos que en las muestras tratadas durante 4 minutos.

Con objeto de analizar la influencia que los depósitos ejercen en las características de los carbonizados, se abordó un estudio adicional en muestras tratadas a 4 y 15 minutos. En primer lugar se seleccionó la muestra de PET tratada con plasma de nitrógeno durante 4 minutos [PET-N₂(4min)] y se sometió a lavado con una mezcla 1:1 de ciclohexano/isopropanol³⁸ a temperatura ambiente en un aparato de ultrasonidos, antes de llevar a cabo la pirólisis a 1073 K.

El proceso de lavado se llevó a cabo a 15 minutos y a 4 horas y el efecto del mismo sobre la superficie externa se puede observar en las micrografías que se obtienen mediante AFM, las cuales se recogen en la Figura 15. Como se ha indicado, una vez lavadas dichas muestras se sometieron a pirólisis a 1073 K y los carbonizados obtenidos fueron caracterizados. Los resultados de dicha caracterización se encuentran recogidos en la Tabla 6.



Micrograffías de PET-N₂(4min):a) original,b) lavada durante 15 min,c) lavada durante 4 h

Las micrografías de AFM muestran que el lavado durante 4 minutos (Figura 15b) elimina la gran mayoría de los depósitos producidos como consecuencia del tratamiento con el plasma. Además, las características texturales de la muestra que se obtuvo después del lavado y carbonización, PN₂-4-800(lavada 15 minutos) (Tabla 6) son muy próximas a las de la muestra PN₂-4-800; solamente V₀₁ y S_{N₂} han disminuido ligeramente. Cuando el proceso de lavado se aumenta hasta 4 horas, las micrografías de AFM (Figura 15c) parecen indicar la aparición de nuevas irregularidades que deben de ser debidas a la mezcla de lavado. Como consecuencia, las características texturales medidas con nitrógeno de la muestra PN₂-4-800(lavada 4 horas) presentan una pequeña disminución. En los dos casos estudiados, las características texturales medidas mediante adsorción de CO₂ permanecen prácticamente invariables y los valores de V₀₁ y S_{N₂} quedan muy alejados de los que cabría esperar si los depósitos que aparecen en el PET tuvieran un papel relevante en el proceso de carbonización. Por ello, se puede concluir que los depósitos producidos a cortos períodos de tratamiento no juegan un papel significativo en el aumento de los volúmenes de microporos y de las superficies medidas con nitrógeno de los carbonizados cuando previamente se somete el precursor a tratamientos con plasmas.

Tabla 6 Efecto del lavado de la muestra pretratada durante 4 minutos con plasma de N₂ en las características texturales.

	Adsorción de N ₂		Adsorción de CO ₂	
	S _{N₂} (m ² g ⁻¹)	V ₀₁ (cm ³ g ⁻¹)	V ₀₂ (cm ³ g ⁻¹)	S _{CO₂} (m ² g ⁻¹)
PN ₂ -4-800	575	0.23	0.23	652
PN ₂ -4-800(lavada 15 min)	501	0.21	0.23	633
PN ₂ -4-800(lavada 4 horas)	484	0.19	0.23	633

Respecto a los depósitos producidos a 15 minutos de tratamiento, se ha indicado con anterioridad que estos podrían favorecer la deposición de carbón, lo que justificaría la disminución de las superficies medidas con nitrógeno. Si esta hipótesis es cierta cabría esperar

que, si se eliminan estos depósitos en las muestras tratadas con plasma durante 15 minutos y se carbonizan posteriormente, sus características texturales deberían ser próximas a las de las muestras tratadas durante 4 minutos. Por ello se eligió una muestra de PET tratado con plasma de nitrógeno durante 15 minutos y se lavó de forma análoga a la indicada anteriormente³⁸ antes de llevar a cabo la pirólisis a 1073 K. Las características texturales del carbonizado se encuentran recogidas en la Tabla 7 en la cual se incluyen, con fines comparativos, los datos de la muestra tratada durante 4 minutos y los de la muestra tratada durante 15 minutos que no ha sido previamente lavada.

Tabla 7 Efecto del lavado de la muestra pretratada a 15 minutos con plasma de nitrógeno en las características texturales

	Adsorción de N ₂		Adsorción de CO ₂	
	S _{N₂} (m ² g ⁻¹)	V ₀₁ (cm ³ g ⁻¹)	V ₀₂ (cm ³ g ⁻¹)	S _{CO₂} (m ² g ⁻¹)
PN ₂ -4-800	575	0.23	0.23	652
PN ₂ -15-800	342	0.15	0.20	549
PN ₂ -15-800(lavada)	526	0.24	0.22	631

Después del lavado se observa no sólo un aumento en los parámetros texturales (particularmente los medidos con nitrógeno), si no que también estos son muy próximos a los de la muestra PN₂-4-800. Por tanto estos datos apoyan la hipótesis de que los depósitos de mayor peso molecular que quedan en la superficie cuando el tratamiento con plasma es de 15 minutos producen depósitos carbonosos que impiden parcialmente el acceso al nitrógeno.

El efecto que el plasma de oxígeno produce en las características texturales de los carbonizados medidas mediante adsorción de nitrógeno (Tabla 5) es menos relevante que el que producen el resto de plasmas, de modo que los valores de V₀₁ y S_{N₂} no son tan superiores a los de los carbonizados, C800 y C950. Incluso cuando el tratamiento con plasma es de 15 minutos,

no se encuentran diferencias con la muestra C950. Sin embargo, al igual que sucede con los demás plasmas, las características texturales medidas mediante adsorción de dióxido de carbono son similares a las de los carbonizados, C800 y C950. Este comportamiento del precursor tratado con plasma de oxígeno debe ser atribuido a la fijación de grupos oxigenados que origina este tipo de tratamiento, según se concluyó de acuerdo con los datos de DRIFTS y CGSI. Estos grupos químicos favorecerán la combustión lo que dará lugar a óxido de carbono, más probablemente monóxido, el cual favorece la formación de depósitos carbonosos.

IV. CONCLUSIONES

1. Los tratamientos con plasmas producen modificaciones en la superficie del PET que se manifiestan fundamentalmente como nódulos depositados de tamaños variables. Además de estas modificaciones se induce la introducción de grupos químicos, fundamentalmente oxigenados, que sólo son relevantes cuando el tratamiento se lleva a cabo con plasma de oxígeno.
2. Las características texturales de los carbonizados que se obtienen cuando el PET ha sido tratado con plasmas están influenciadas por la eliminación de las sustancias volátiles en los pretratamientos, por los materiales depositados en la superficie del PET y por los grupos oxigenados fijados en dichos pretratamientos.
3. La eliminación de sustancias volátiles, que se produce a cortos períodos de tratamiento, impide la deposición de carbón en la estructura porosa y, debido a ello, los carbonizados que se obtienen presentan valores de superficies medidas con nitrógeno similares a las que se obtienen con dióxido de carbono. Por lo tanto, el tratamiento previo del PET con

plasmas de gases inertes puede constituir un método alternativo a la activación física a temperatura intermedia.

4. Los tratamientos con plasmas durante largos períodos son responsables de depósitos carbonosos que dan lugar a constricciones en los microporos.

V. REFERENCIAS

1. Marsh H; Hntz E. A.; Rodríguez Reinoso F.; en *Introduction to Carbon Technologies*, Universidad de Alicante, 1997.
2. Koshita Ken *Carbon Electrochemical and Physicochemical Properties*, Wiley, New York, 1988.
3. López Garzón F. J.; Domingo García M.; Pérez Mendoza M.; Álvarez P. M.; Gómez Serrano Y *Langmuir* **9** 2838, 2003.
4. Izano Castelló D.; Illo Ródenas M. A.; Cazorla Amorós D.; Inares Solano A., *Carbon* **9** 741, 2001.
5. Fernández Morales I.; Almazán Almazán M. C.; Pérez Mendoza M.; Domingo García M.; López Garzón F. J. *Microporous and Mesoporous Materials*, **6** 107, 2005.
6. Hilland B. J.; Hy JN., *Polymer* **4** 1835, 2002.
7. Cole KC.; Aji A.; Pellerin E., *Macromolecules* **3** 770, 2002.
8. Sammon C.; Brook J.; Everall N., *Polymer Degradation and Stability* **6** 149, 2000.
9. Atkinson JR.; Biddlestone F.; Hy JN., *Polymer* **4** :6965, 2000.
10. Sonoyama M.; Shoda K.; Nagari G.; Ishida H *Applied Spectroscopy* **5** :346, 1997.
11. Wang Y; Shen D.; Qian R., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **6** 783, 1998.

12. Lu J.; Kening J.L., *Analytical Chemistry* **9** 2609,1987.
13. Wang.; Yshiba T.; Cuculo J.A., *Polymer* **9** :6473,1998.
14. Nasef M. M., *Journal of Applied Polymer Science* **8** 1949,2002.
15. Smith B. C., en *Infrared Spectral Interpretation: a Systematic Approach*; CRC Press C: Boca Raton, Florida 1999.
16. Belali R.; Moureau JM., *Applied Spectroscopy* **8** 465,1994.
17. Mills D. J., *Applied Spectroscopy* **5** 1193,1991.
18. Paynter R. W. *Surface and Interface Analysis* **6** 674,1998.
19. Le QT.; Pireaux JJ.; Verbist JJ, *Surface and Interface Analysis* **2** 224,1994.
20. Idage S. B.; Badrinarayan S., *Langmuir* **4** 2780,1998.
21. Je-Rong C.; Ke-An W.; Tomiji W. *Journal of Applied Polymer Science* **7** 1327, 1999.
22. Viner A. J.; Firbrother D. H.; Reniers F., *Plasmas and Polymers* **8** 119,2003.
23. Lu C.; Jin Y.; Sun Y.; Lu M.; Wang Z.; Wang Y.; Zhang C.; Chen X.; Lu J.; LB., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **1** 78,2000.
24. Iston E. M., *Journal of Adhesion* **9** 199,1989.
25. Iston E. M.; Martinu L.; Wtheimer M. R., *Adhesives Science and Technology* **7** 1091,1993.
26. Chan C. M.; K.T. M.; Haoka H. *Surface Science Reports* **2** 1,1996.
27. Ong J.; Truica-Marasescu F.; Martinu L.; Wtheimer M. R., *Plasmas and Polymers* **7** 245,2002.
28. Inagaki N., en *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*, Tecnic Publishing Company, Inc, Lancaster, Pennsylvania, USA, 1996.
29. Gheorghiu M.; Arefi F.; Amouroux J.; Placinta G.; Popa G.; Tatoulian M., *Plasma Sources Science and Technology* **6** 8, 1997.

30. Placinta G.; Arefi-Konsari F.; Gheorghiu M.; Amouroux J; Popa G., *Journal of Applied Polymer Science* **6** 1367,1997.
31. France R. M.; Short R. D., *Journal of Chemical Society, Faraday Trans* **9** 3173,1997.
32. Beake B. D.; Ing JS. G.; Eggett G. J, *Journal of Material Chemistry* **8** 2845,1998.
33. France R. M.; Short R. D., *Langmuir* **4** 4827,1998.
34. Vale S. H; Barker C. P.; Badyal JP. S., *Langmuir* **4** :6699,1998.
35. Markkula T. K; Hilt J A.; Pu F. R.; Wiams R. L, *Surface and Interface Analysis* **4** 583,2002.
36. Hagemann D.; Brunner H; Oehr C., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **9** 281,2003.
37. Widner S.; Kn G.; Decker R.; Roessner D.; Friedrich J, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **6** 1639,1998.
38. Greenwood O. D.; Hopkins J; Badyal JP. S., *Macromolecules* **9** 1091,1997.
39. Inagaki N.; Tasaka S.; Shimada S., *Journal of Applied Polymer Science* **9** 808,2001.
40. Coen M. C.; Ehmann R.; Groening P.; Schlabach L, *Applied Surface Science* **9** 276, 2003.
41. O'He LA., Smith J A., Ladley S. R., Parbhoo B., Goodin A. J, Wts J F., *Surface and Interface Analysis* **3** 617,2002.
42. Conder JR.; Yung C. Len *Physicochemical Measurements by Gas Chromatography*, John Wiley & Sons (Ed.), New York, 1979.
43. Lopez Garzón F. J; Pyda M.; Domingo García M., *Langmuir* **9** 531,1993.
44. Pérez Mendoza M.; Domingo García M.; Lopez Garzón F. J, *Langmuir* **6** 7012,2000.
45. Almazán Almazán M. C.; Paredes JI.; Pérez Mendoza M.; Domingo García M.; Lopez Garzón F. J; Martínez Alonso A.; Tascón J M. D., *Journal of Colloid and Interface Science* **8** 57,2005.

46. Domingo García M.; López Garzón F. J.; Moreno Castilla C., *Journal of Physical Chemistry B* **1** 8191,1997.
47. Partlett M. J.; Thomas P. S., *Polymer International* **9** 495,2000.
48. Donnet J.B.; Park S. J., *Carbon* **29** 955,1991.
49. Rodríguez Reinoso F.; Inares Solano A., en *Chemistry and Physics of Carbon* **M. 21**. P. A. Thrower (Ed.), Dekker, New York, 1989.
50. Iszló Bóta A.; Nagy L.G., *Carbon* **38** 1965,2000.
51. Hladler A.; Kemberg-Sapieha J.E.; Weimer M. R., *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **34** 1511,1996.
52. Inagaki N.; Narushima K.; Kim S. K. *Journal of Applied Polymer Science* **9** 96,2003.
53. Park Y.; Inagaki N., *Journal of Applied Polymer Science* **9** 1012,2004.
54. Laurens P.; Petit S.; Arefi-Konsari F., *Plasmas and Polymers* **8** 281,2003.
55. K.T. H.; Chiranairadul P.; Li C. K.; Lin C. H. *Carbon* **30** 647,1992.
56. Iszló Bóta A.; Dékány I., *Carbon* **41** 1205,2003.

APÉNDICE

CAPÍTULO IV

Tabla 1. Asignación de bandas de DRIFTS

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignaciones
3632	Humedad adsorbida
3556	O-H Tensión en grupos hidroxilos terminales
3432,1346	O-H Tensión y flexión de grupos etilenglicol terminales
3100,3080	Tensión de grupos C-H aromáticos
2965,2906,2885	Tensión en grupos C-H alifáticos
1955,1822	Suma de bandas aromáticas
1745	Tensión de grupos C=O de ésteres carbonilos aromáticos
1665	Tensión de grupos C=O aromáticos
1612	Tensión de esqueleto de bandas aromáticas
1579,1503,1410	Modos aromáticos de esqueleto
1470,	Flexión de grupos -CH ₂ -
1376,1346	Agitación (wagging) de grupos -CH ₂ -
1300,1140	Tensión asimétrica y simétrica en ésteres aromáticos C-O-C
1042,1025	Vibraciones de esqueleto con tensión del grupo C-O, vibración en el plano del grupo C-H
975	Tensión del grupo O-CH ₂ de etilenglicol
879	Vibración fuera del plano de hidrógenos adyacentes de grupos C-H en anillos aromáticos para-substituidos
849	Agitación (wagging) de grupos O-CH ₂
795,679	Vibración en el plano y fuera del plano de grupos C-H en anillos aromáticos para-substituidos
740,713	Asociadas con deformaciones fuera del plano de carbonilos sustituyentes en anillos aromáticos

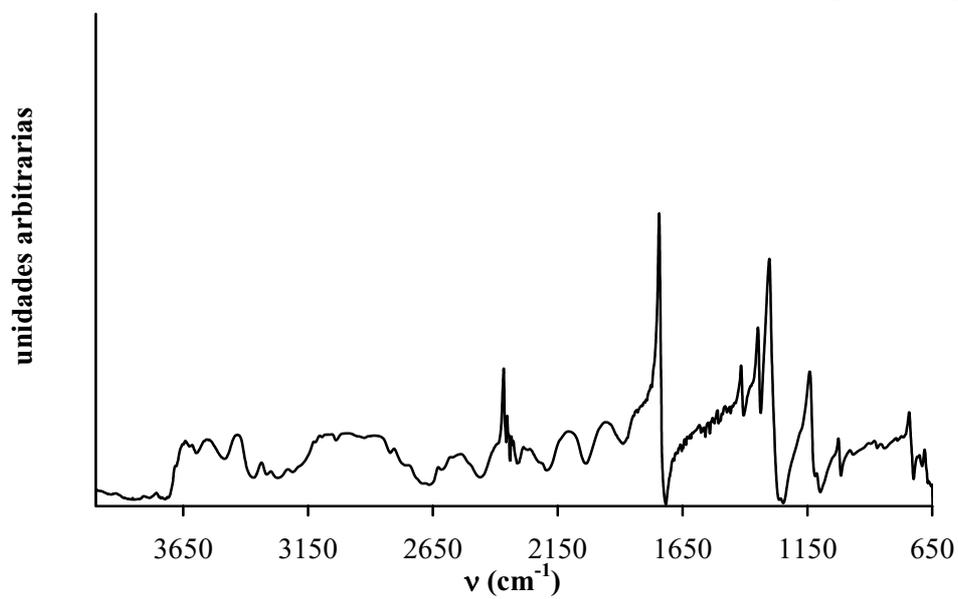


Figura 1. Espectro de DRIFTS de la muestra de PET tratada con plasma de helio durante 4 minutos

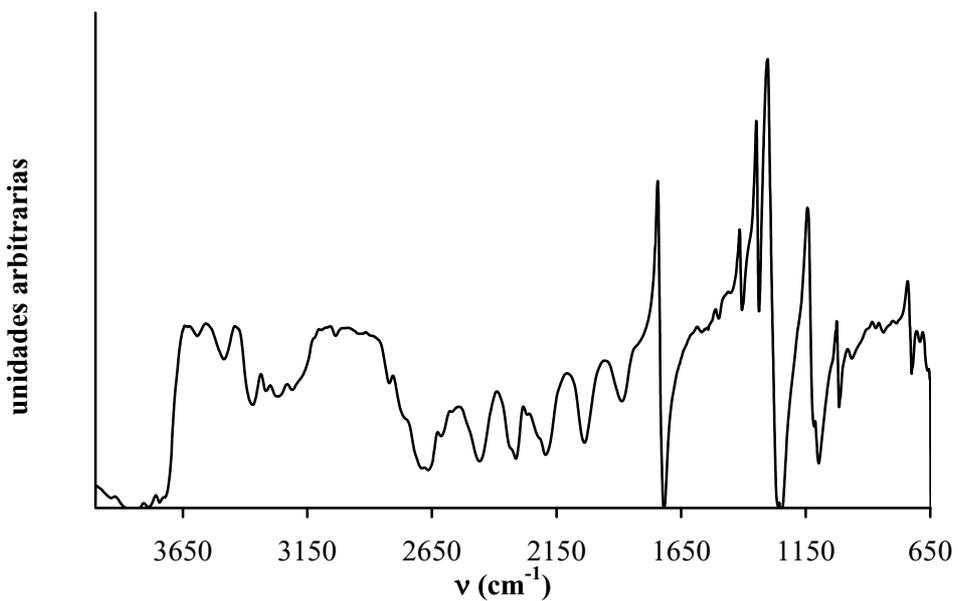


Figura 2. Espectro de DRIFTS de la muestra de PET tratada con plasma de helio durante 15 minutos

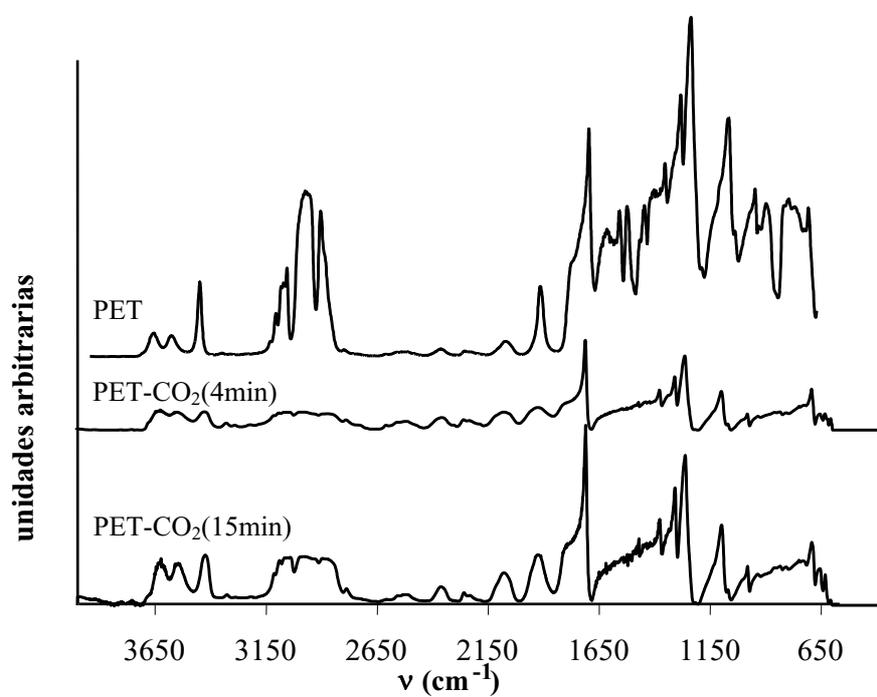


Figura 3. Espectros de DRIFTS del PET original y de las muestras tratadas con plasma de dióxido de carbono

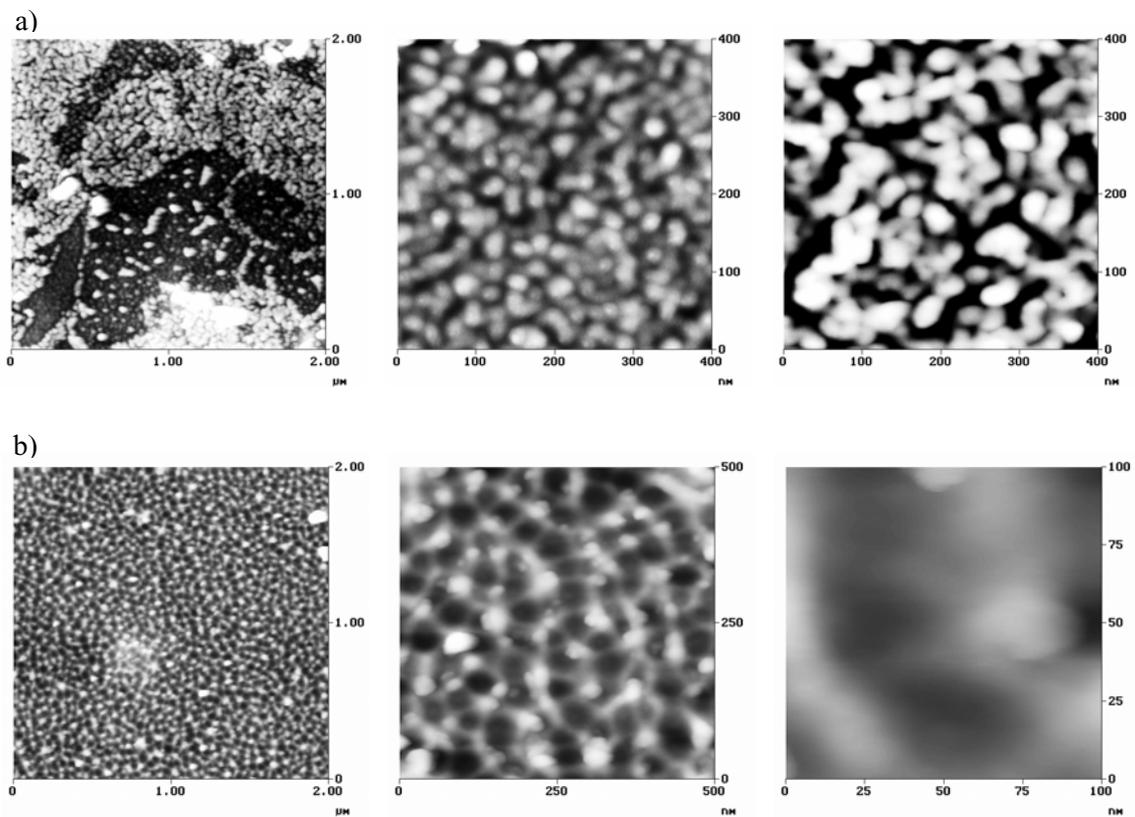


Figura 4. Superficies de PET después de ser tratadas con plasma de helio:a) 4 minutos de tratamiento,b) 15 minutos

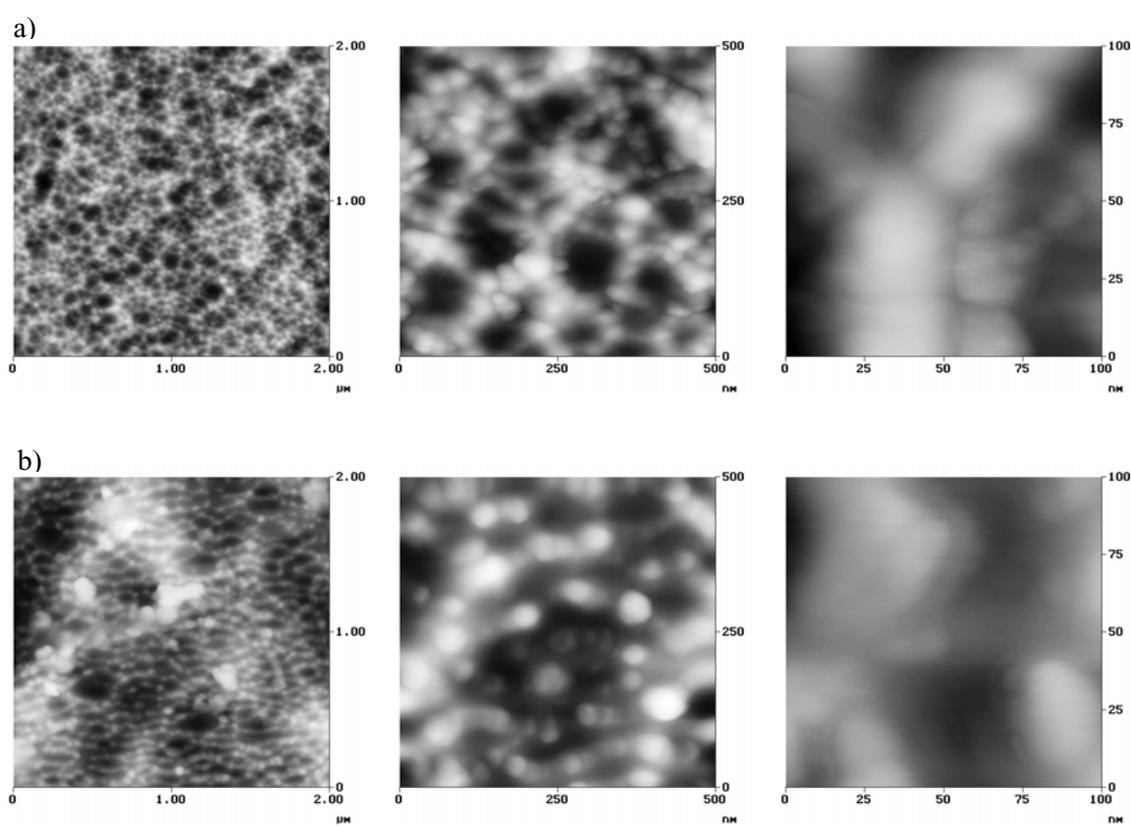


Figura 5. Superficies de PET tratadas con plasma de oxígeno:a) 4 minutos,b) 15 minutos

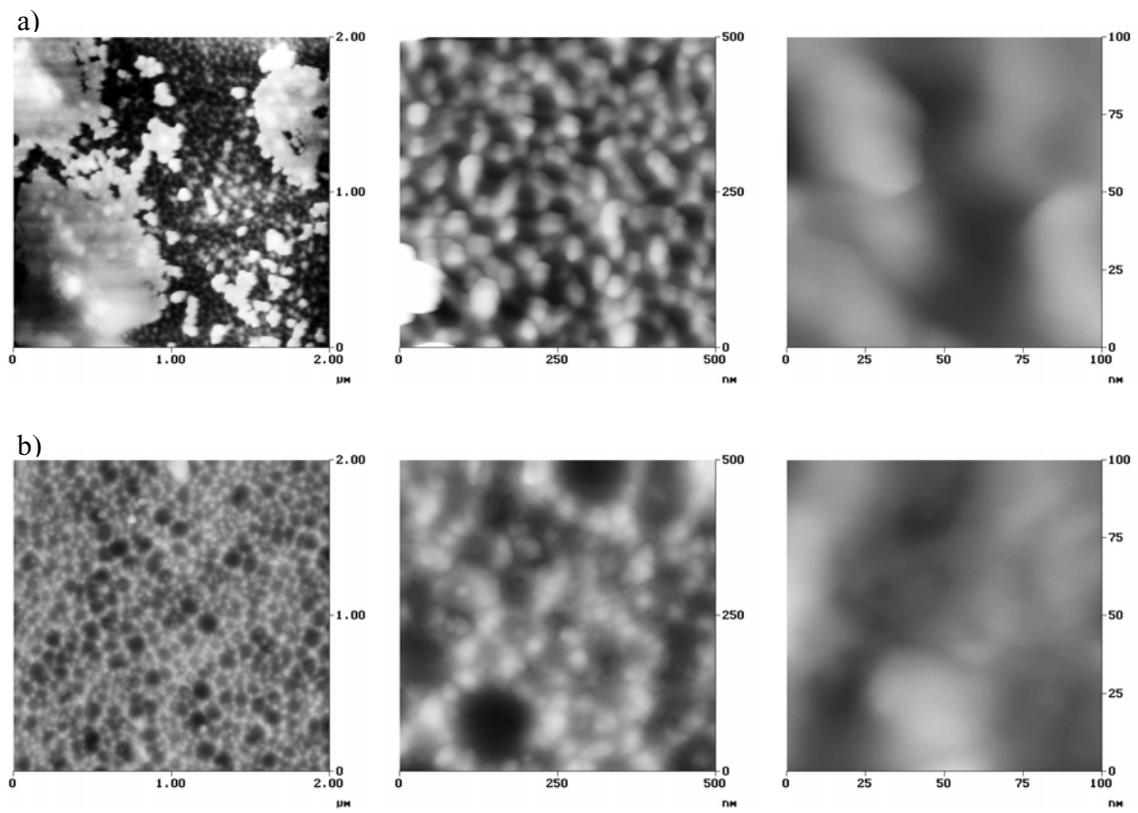


Figura 6. Superficies de PET tratadas con plasma de dióxido de carbono:a) 4 minutos,b) 15 minutos

Tabla 2. Entalpías estándar de adsorción de hidrocarburos lineales en el PET y las muestras tratadas con plasma de oxígeno y dióxido de carbono

$-\Delta H_A^0$ (kJmol ⁻¹)						
	PET	PET-O ₂ (4min)	PET-O ₂ (15min)	PET-CO ₂ (4min)	PET-CO ₂ (15min)	$-\Delta H_v$
n-C ₁₀	34.8 ± 4.1	41.3 ± 3.5	46.8 ± 3.2	30.7 ± 2.7	28.0 ± 1.2	51.4
n-C ₁₁	42.1 ± 1.8	50.8 ± 2.1	56.4 ± 2.5	40.4 ± 1.9	38.2 ± 1.7	56.4
n-C ₁₂	50.6 ± 1.5	50.5 ± 1.7	58.8 ± 1.5	43.5 ± 1.7	49.4 ± 0.6	60.8
n-C ₁₃	52.0 ± 1.0	62.5 ± 4.5	56.1 ± 1.2	46.8 ± 2.3	59.0 ± 1.1	66.4
n-C ₁₄	56.8 ± 1.8	61.7 ± 2.8	-	-	61.5 ± 0.6	71.3

Tabla 3. Componente dispersiva de la energía libre estándar superficial para el PET y las muestras tratadas con plasmas de nitrógeno y helio

$\gamma_s^d \pm \Delta\gamma_s^d$					
Muestra	323 K	333 K	343 K	353 K	363 K
PET	29.81 ± 0.05	27.80 ± 0.05	25.80 ± 0.04	23.86 ± 0.04	21.97 ± 0.04
PET-N ₂ (4min)	29.38 ± 0.05	27.34 ± 0.05	25.34 ± 0.04	23.38 ± 0.04	21.48 ± 0.04
PET-N ₂ (15min)	25.87 ± 0.04	23.86 ± 0.04	21.91 ± 0.04	20.00 ± 0.03	18.16 ± 0.03
PET-He(4min)	31.93 ± 0.05	31.07 ± 0.05	30.22 ± 0.05	29.36 ± 0.05	28.51 ± 0.05
PET-He(15min)	31.08 ± 0.05	28.74 ± 0.05	26.45 ± 0.05	24.22 ± 0.04	22.06 ± 0.04

Tabla 4. Componente dispersiva de la energía libre estándar superficial para el PET y las muestras tratadas con plasmas de nitrógeno y helio

Muestra	γ_s^d (mN m ⁻¹)				
	323 K	333 K	343 K	353 K	363 K
PET	29.81 ±0.05	27.78 ±0.05	25.80 ±0.04	23.86 ±0.04	21.97 ±0.04
PET-O ₂ (4min)	32.15 ±0.05	29.10 ±0.05	27.43 ±0.05	25.78 ±0.05	24.17 ±0.04
PET-O ₂ (15min)	25.73 ±0.04	25.47 ±0.04	25.21 ±0.04	24.95 ±0.04	24.68 ±0.05
PET-CO ₂ (4min)	25.84 ±0.04	24.22 ±0.04	22.63 ±0.04	21.07 ±0.04	19.55 ±0.04
PET-CO ₂ (15min)	28.68 ±0.05	24.53 ±0.04	20.64 ±0.04	17.03 ±0.03	13.71 ±0.03

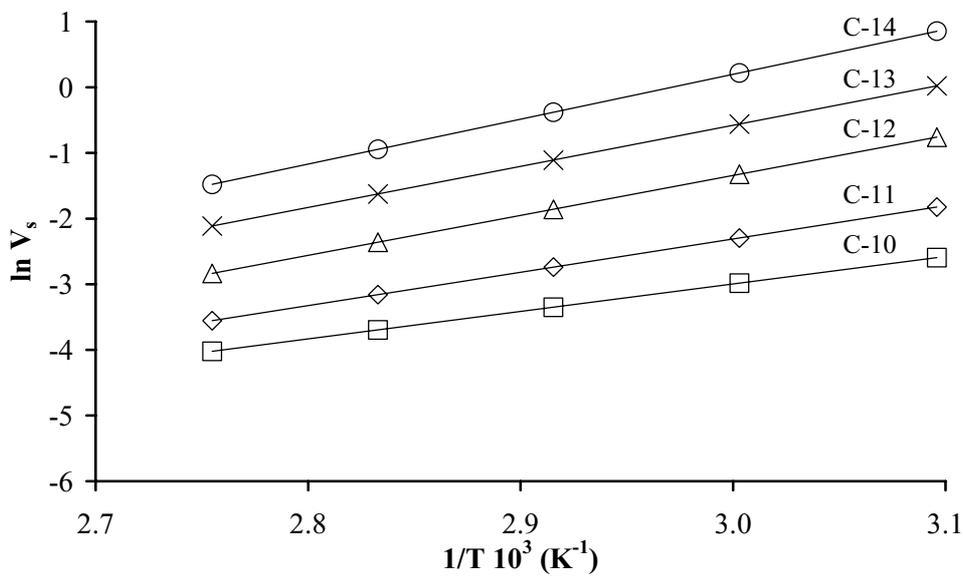


Figura 7. Relación entre $\ln V_s$ y $1/T$ para el PET sin tratar

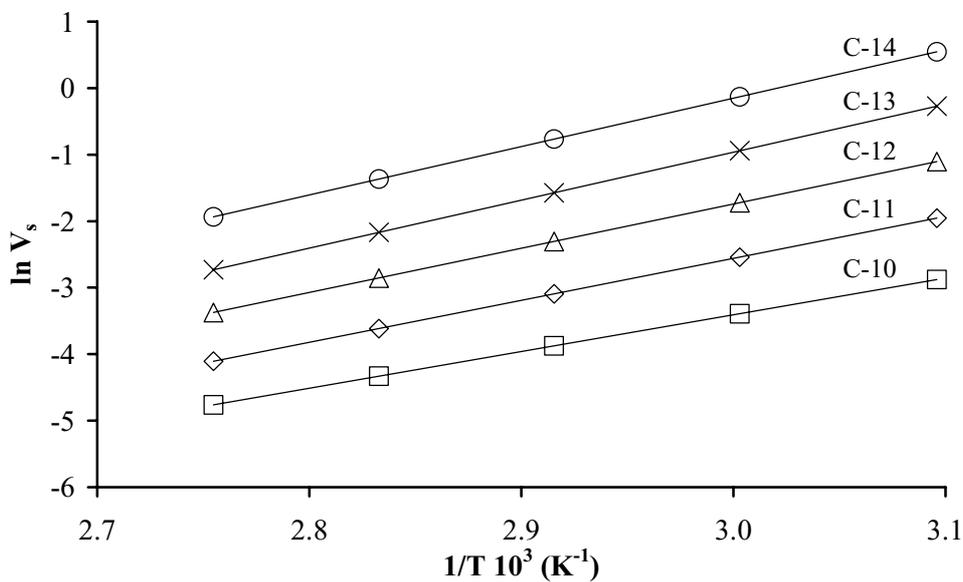


Figura 8. Relación entre $\ln V_s$ y $1/T$ para el PET tratado con plasma de H durante 15 minutos

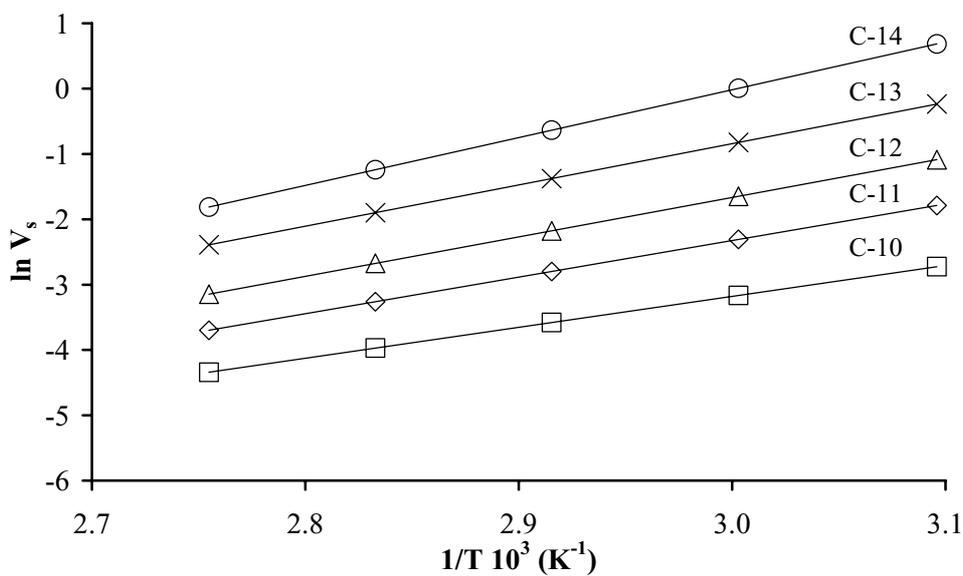


Figura 9. Relación entre $\ln V_s$ y $1/T$ para el PET tratado con plasma de N_2 durante 4 minutos

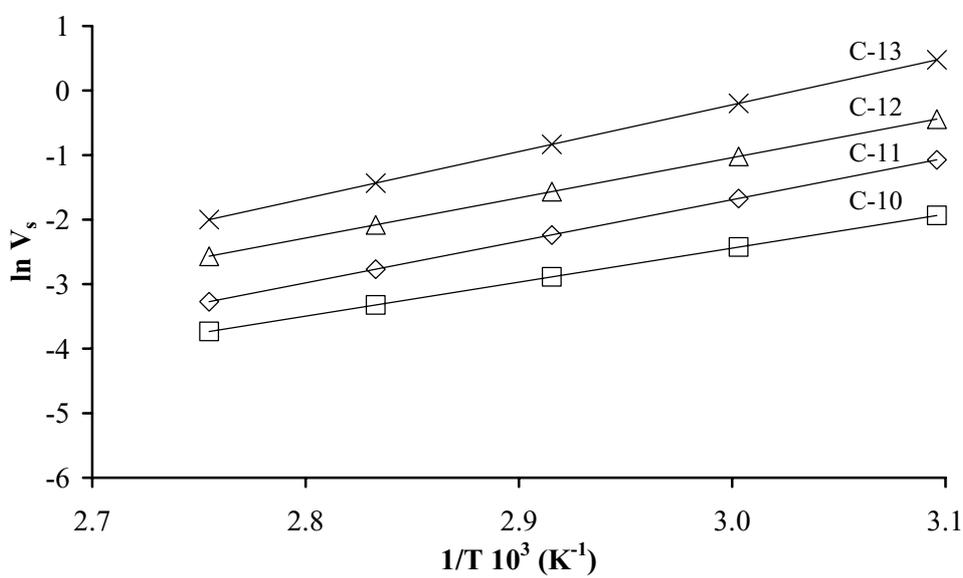


Figura 10. Relación entre $\ln V_s$ y $1/T$ para el PET tratado con plasma de N_2 durante 15 minutos

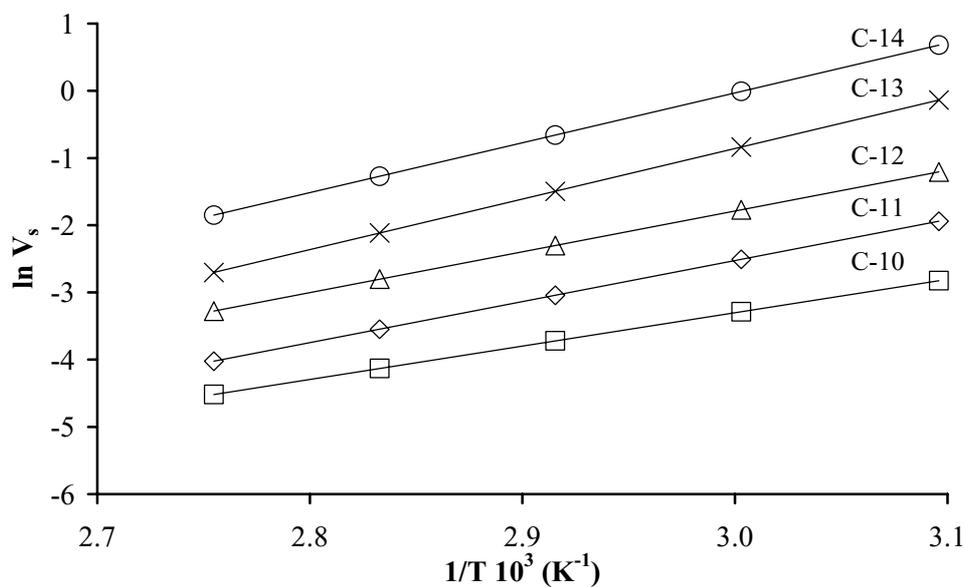


Figura 11. Relación entre $\ln V_s$ y $1/T$ para el PET tratado con plasma de O_2 durante 4 minutos

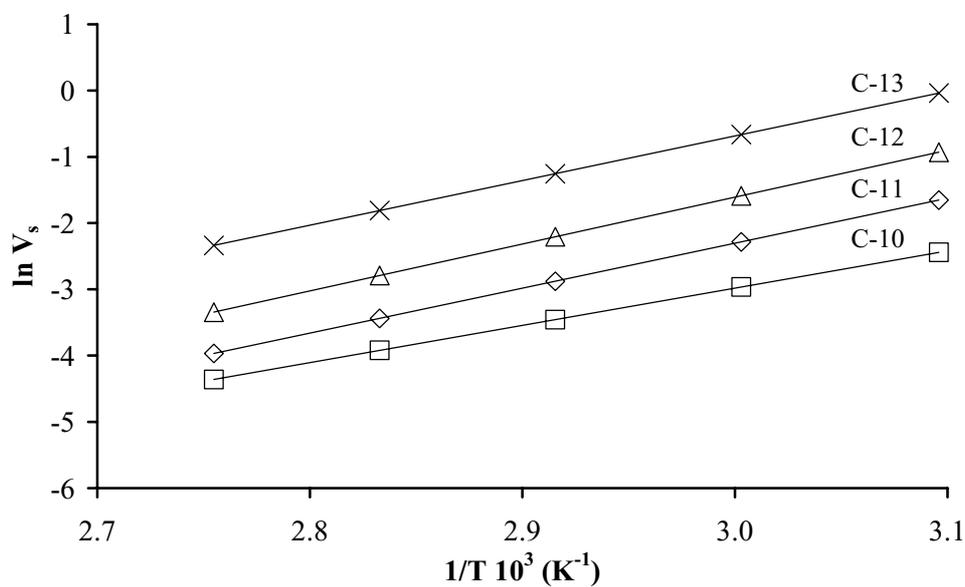


Figura 12. Relación entre $\ln V_s$ y $1/T$ para el PET tratado con plasma de O_2 durante 15 minutos

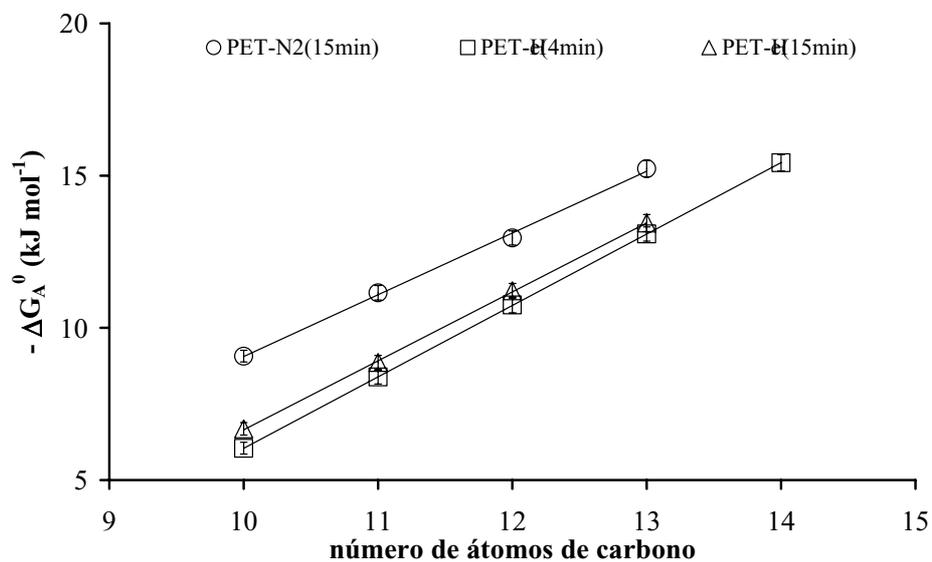


Figura 13. Relación entre ΔG_A^0 y el número de átomos de carbono para el PET tratado con plasmas de N_2 y H_2

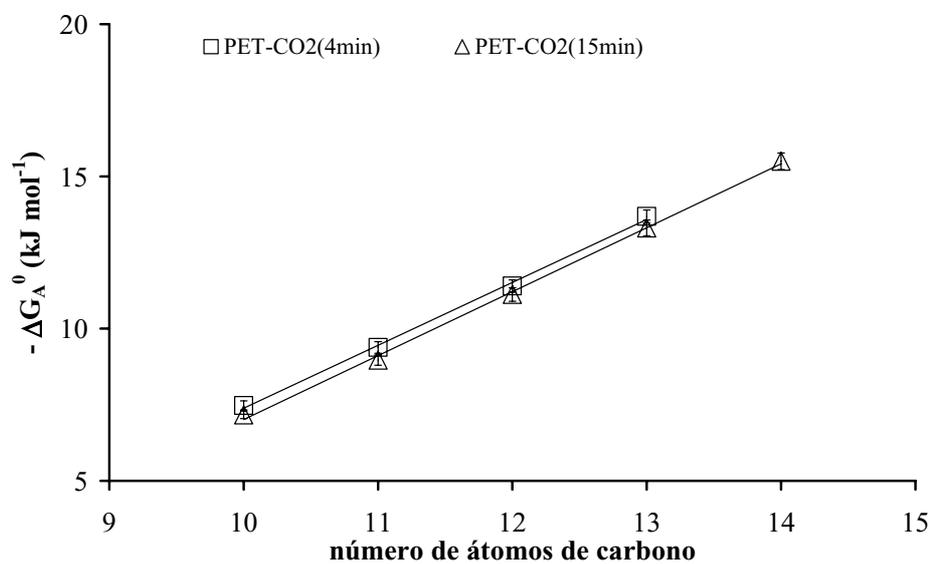


Figura 14. Relación entre ΔG_A^0 y el número de átomos de carbono para el PET tratado con plasma de CO_2

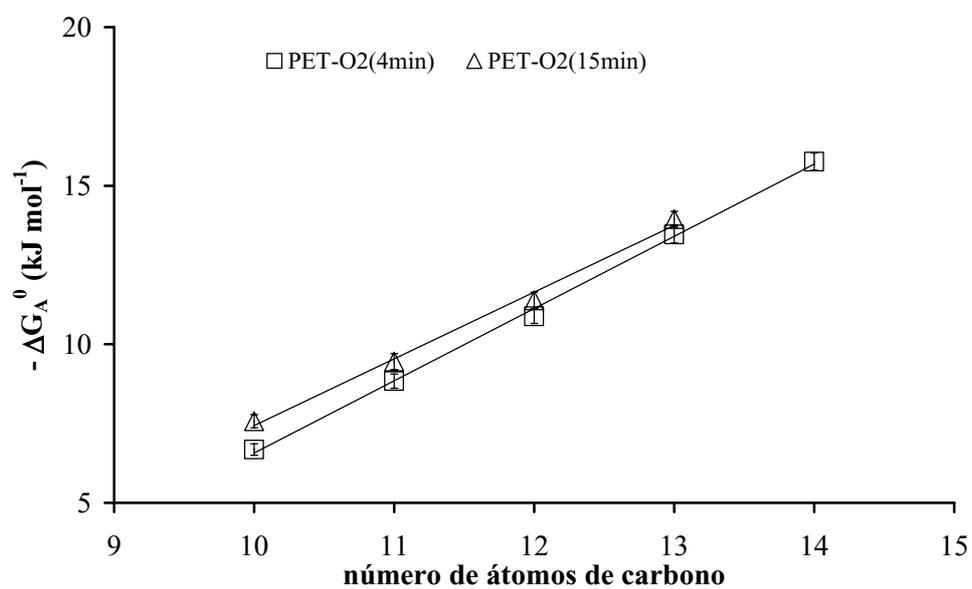


Figura 15. Relación entre ΔG_A^0 y el número de átomos de carbono para el PET tratado con plasma de O_2

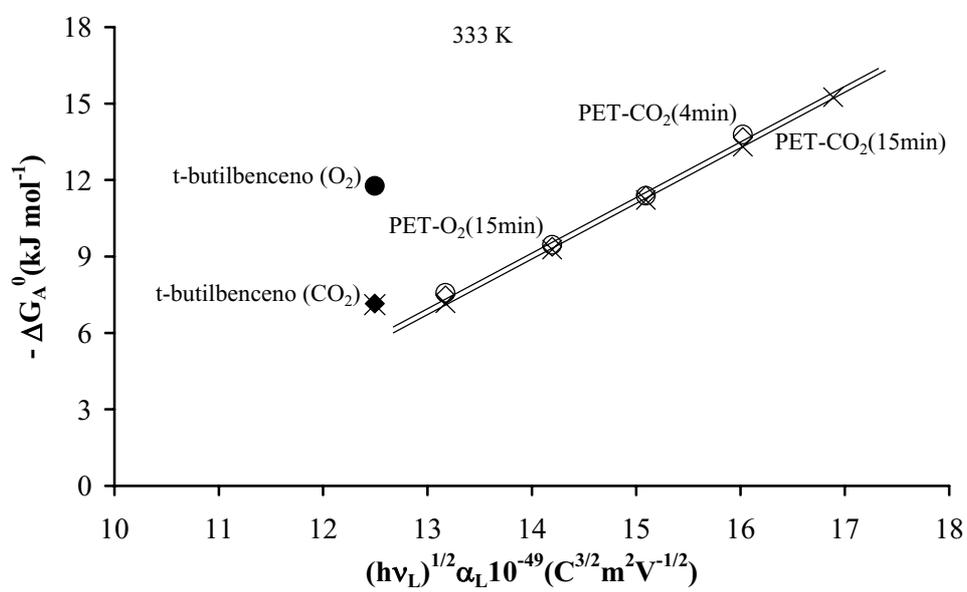


Figura 16. Aplicación del método de Donnet a las muestras tratadas con plasmas de CO₂ y O₂

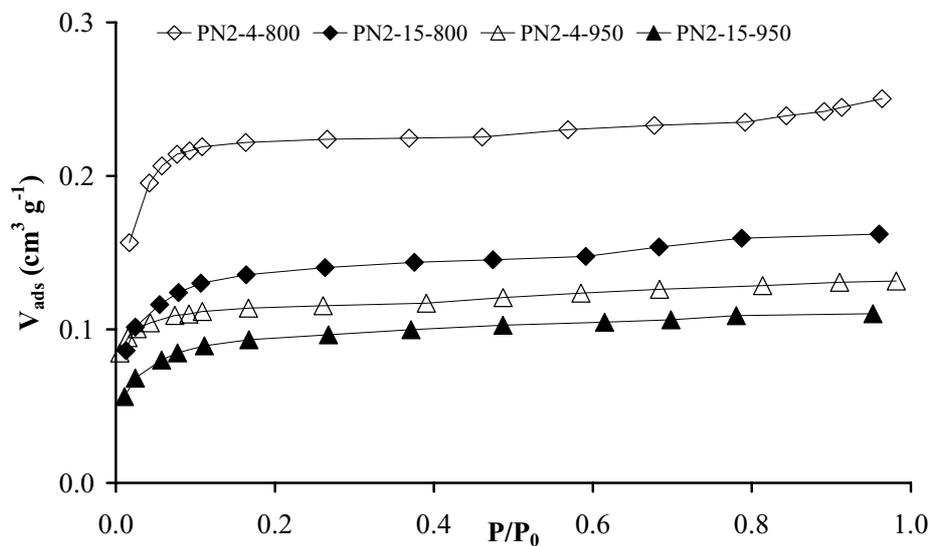


Figura 17. Isothermas de adsorción de N₂ de las muestras pretratadas con plasma de N₂ antes de la carbonización

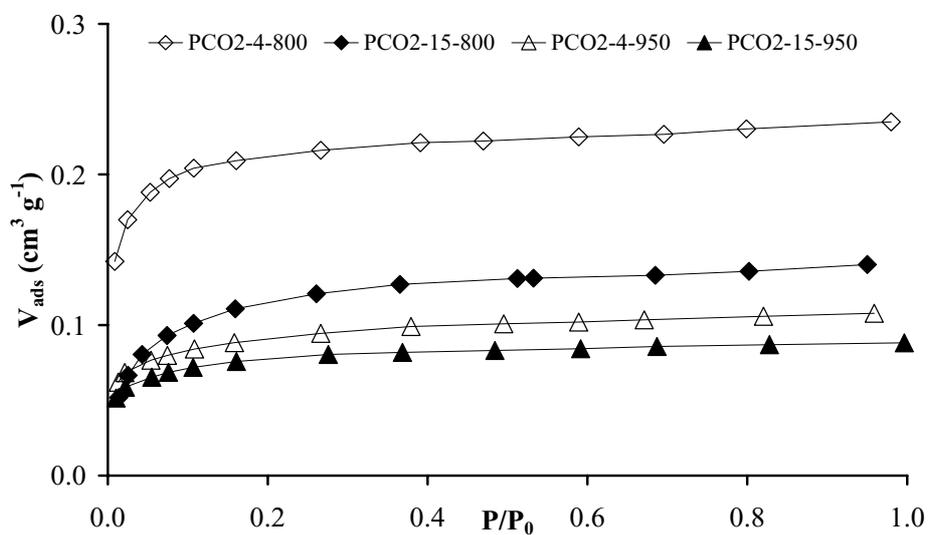


Figura 18. Isothermas de adsorción de N₂ de las muestras pretratadas con plasma de CO₂ antes de la carbonización

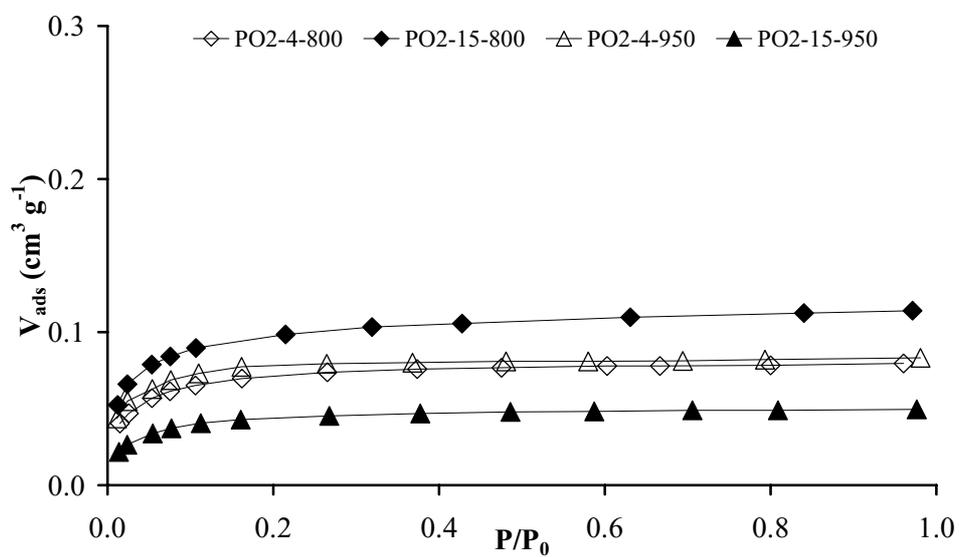


Figura 19. Isothermas de adsorção de N_2 de las muestras pretratadas con plasma de O_2 antes de la carbonización

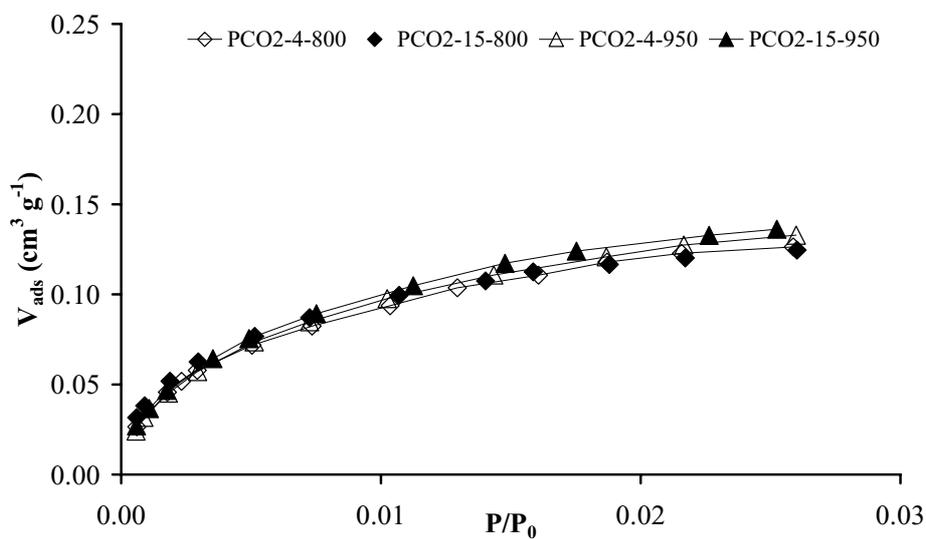


Figura 20. Isotermas de adsorción de CO₂ de las muestras pretratadas con plasma de CO₂ antes de la carbonización

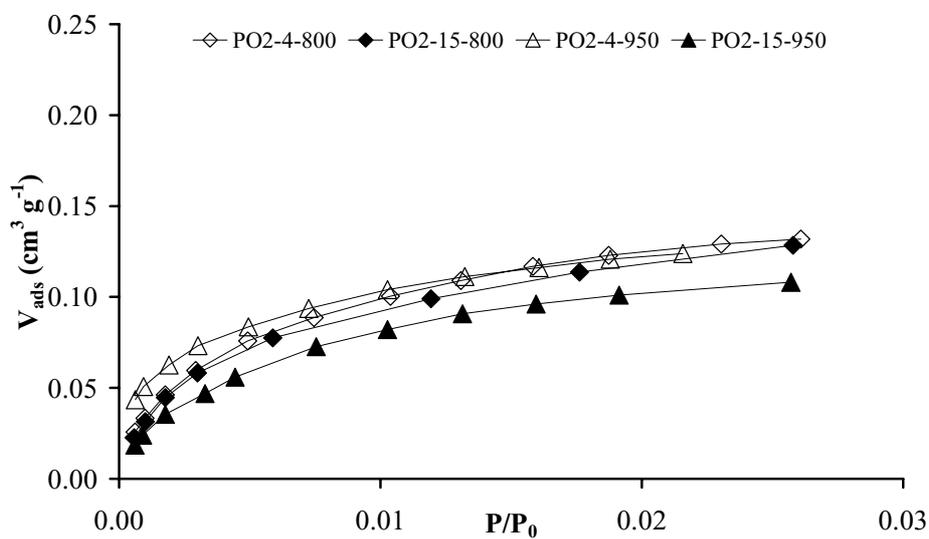


Figura 21. Isotermas de adsorción de CO₂ de las muestras pretratadas con plasma de O₂ antes de la carbonización

CAPÍTULO V

CARBONES ACTIVADOS

A PARTIR DE

LOS PRODUCTOS DE LA

DESPOLIMERIZACIÓN DEL PET

I.- INTRODUCCIÓN

Como ya se comentó en el primer capítulo de esta memoria, uno de los métodos más utilizados para el reciclaje de los residuos procedentes del consumo de envases de PET es el reciclado químico, en el que destacan procesos de solvolisis tales como la hidrólisis, tanto básica, como neutra y ácida, y la glicólisis.^{1,2}

En el presente capítulo se propone un novedoso método para obtener materiales carbonosos a partir de residuos de PET, consistente en la pirólisis de los productos procedentes de la despolimerización de politereftalato de etileno mediante procesos de hidrólisis y glicólisis básica. Con este método se persigue minimizar la formación de compuestos volátiles (ácido benzoico y tereftálico, tal como se ha señalado anteriormente) observada en la pirólisis directa del plástico y de esta forma aumentar el rendimiento en carbón respecto al plástico de partida, a la vez que se evita la contaminación que dichos volátiles pueden originar. Se estudia la influencia que tiene la naturaleza tanto del medio como del hidróxido utilizado para la despolimerización en las características de los carbones obtenidos, así como el efecto de las condiciones de pirólisis tales como temperatura y tiempo.

II.- EXPERIMENTAL

Los carbones que se estudian en este capítulo se han preparado a partir de los productos resultantes de diversos tratamientos de despolimerización de PET. Dicha despolimerización se ha llevado a cabo en el seno de distintas disoluciones acuosas, 7.5 M de NaOH y 5.3 M de KOH, así como en disoluciones 2 M en NaOH y 3 M en KOH usando etilenglicol como disolvente. El procedimiento completo se detalla en el capítulo II de esta memoria.

El análisis mediante termogravimetría de los precipitados con NaOH y KOH, así como del tereftalato sódico y potásico puro, se realizó en un aparato Shimadzu TGA-50H hasta 1073 K en atmósfera de N₂ con un flujo de 100 cm³ min⁻¹ a una velocidad de 5 °C min⁻¹. Este termogravímetro lleva acoplado un equipo de FTIR para analizar los gases desprendidos a lo largo del proceso.

Teniendo en cuenta los resultados de los termogramas de los precipitados con NaOH y KOH, así como del tereftalato sódico y potásico puro, se decidió someter a las muestras a un proceso de carbonización a dos temperaturas distintas (923 K y 1073 K) en atmósfera de N₂, durante un tiempo de: 1, 4 y 8 horas. Los carbones obtenidos se lavaron hasta que las aguas de lavado presentaron una conductividad igual a la del agua destilada. El procedimiento seguido en la preparación de estos carbones, así como la nomenclatura usada para denominar las muestras, viene descrito con detalle en el capítulo II de esta memoria. Los rendimientos en carbón respecto al plástico de partida y los contenidos en cenizas de los carbones obtenidos se muestran en la Tabla 1. Los mejores rendimientos en carbón corresponden a las muestras de la serie HK650. Este comportamiento probablemente está relacionado con que el KOH promueve en mayor grado los entrecruzamientos entre láminas gráficas, dando lugar a una estructura más rígida y por tanto, favoreciendo una menor pérdida de volátiles en el proceso de carbonización.³ El rendimiento disminuye al aumentar el tiempo de carbonización y la temperatura de pirólisis.

La caracterización química de la superficie de estos carbones se ha realizado mediante espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) y análisis elemental.

Las características texturales de las distintas series de muestras se han determinado a partir del análisis de las isoterms de adsorción de N₂ a 77 K, CO₂ a 273 K y benceno,

ciclohexano y 2,2-dimetilbutano (2,2-DMB) a 303 K. Las propiedades físicas de estos adsorbtivos se han recogido en capítulos anteriores (Tabla 1 del apéndice del capítulo III).⁴⁻⁶

Tabla 1. Resultados de la carbonización de los precipitados obtenidos en la solvólisis de PET

Muestra	Rendimiento en carbón (%)	Contenido en cenizas (%)
HNa650-1	14.0	0.3
HNa650-4	19.0	0.2
HNa650-8	17.8	0.1
HK650-1	25.4	0.5
HK650-4	23.0	0.6
HK650-8	22.0	0.3
HK800-1	20.4	0.7
HK800-4	16.8	0.8
HK800-8	15.8	0.4
GNa650-1	23.7	0.5
GK650-1	19.4	0.6
GK650-4	19.3	0.9
GK650-8	7.1	0.8

Análogamente a lo comentado para los procedimientos de preparación de las muestras, las técnicas y modelos utilizados para la caracterización, tanto química como textural, de las mismas se han descrito en el capítulo II de la presente memoria.

III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.- Carbonización y activación de los precursores

1.1.- Precursores procedentes de la hidrólisis básica

El producto de la hidrólisis básica de PET, realizada de la forma descrita en el capítulo II de esta memoria, es un precipitado constituido por una mezcla de tereftalato alcalino y del hidróxido correspondiente, que será el precursor empleado en la obtención de materiales carbonosos. El mecanismo que se propone en la bibliografía para la despolimerización viene descrito en el capítulo I de la presente memoria.

Para fijar las condiciones de pirólisis y comprender el proceso que tendrá lugar durante la misma, se ha llevado a cabo el análisis termogravimétrico tanto de los precursores como, con fines de comparación, de cada tereftalato alcalino puro. La Figura 1 muestra los termogramas correspondientes al precipitado obtenido mediante la hidrólisis básica en disolución de KOH y el correspondiente al tereftalato potásico puro; los termogramas correspondientes al tereftalato sódico puro y al producto de la hidrólisis en disolución de NaOH se encuentran en la Figura 1 del apéndice.

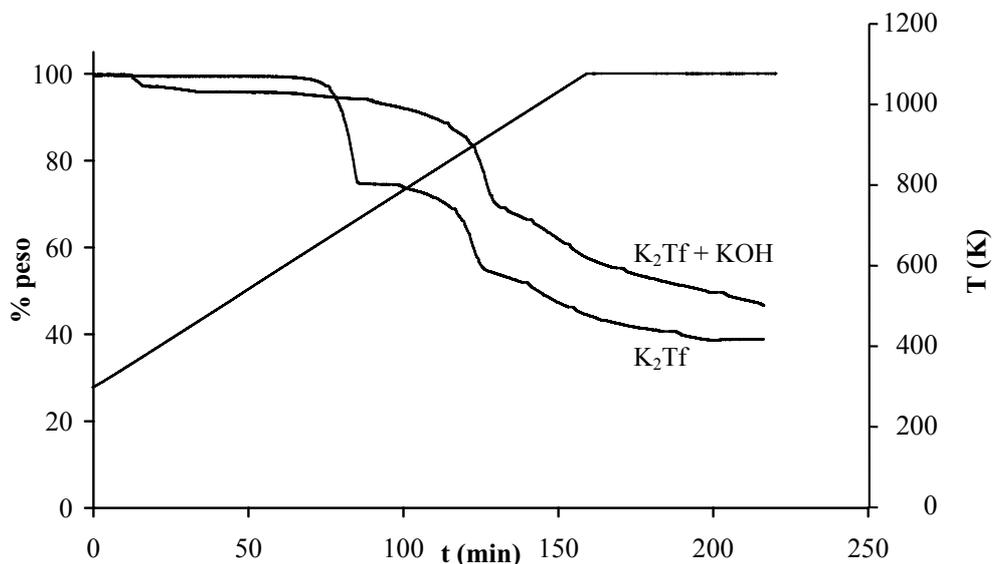
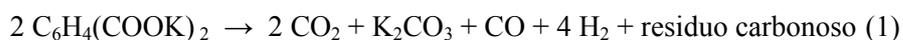
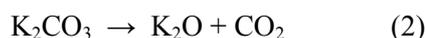


Figura 1. TG de los productos obtenidos de la hidrólisis básica con KOH

El termograma (TG) del tereftalato potásico puro evidencia la existencia de dos procesos de pérdida de peso, uno alrededor de 673 K, y otro aproximadamente a 923 K. De acuerdo con lo que aparece en la bibliografía⁷ y con la naturaleza de los gases desprendidos en el calentamiento de la muestra, analizados mediante FTIR, la pérdida de peso observada a 673 K corresponde a la transformación recogida en la reacción (1):



La pérdida de peso observada a aproximadamente 923 K se atribuye a la descomposición térmica del K_2CO_3 que, aunque presenta una temperatura de descomposición de 1164 K, en presencia de carbón comienza a descomponer a 750 K.⁸ La reacción que tendrá lugar es:



Otra reacción que puede tener lugar en el rango de temperaturas estudiado es la reacción parcial del óxido de potasio formado por la reacción (2) con el residuo carbonoso:



A partir de 973 K esta reacción entre el carbón y el K_2O es importante, originando la gasificación parcial del carbón y la formación de K metálico, que puede intercalarse en la matriz carbonosa distorsionando su estructura y aumentando el volumen de poros.⁹

El termograma de la muestra resultante de la hidrólisis básica con KOH (tereftalato potásico con aproximadamente 14 % de KOH) refleja un solo proceso de pérdida de peso similar en temperatura, forma, naturaleza y cantidad de gases desprendidos al segundo proceso observado para el tereftalato potásico puro.

No hay razón para suponer que la descomposición térmica del producto de la hidrólisis sea distinta a la experimentada por el tereftalato potásico. Una posible explicación para que no se observe la pérdida de peso correspondiente a la reacción (1) es que el KOH presente en la muestra y en estado líquido (el punto de fusión del KOH es de 653 K)¹⁰ reaccione con el CO_2 que aparece en la reacción (1) a 673 K para formar carbonato potásico de acuerdo con la reacción (4):



Además, al existir un exceso de KOH en el precursor, es posible que tengan lugar otras reacciones entre la potasa y el residuo carbonoso formado a 673 K:



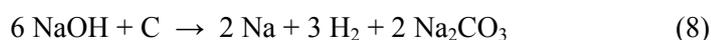
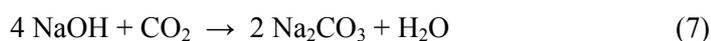
ambas reacciones son favorables termodinámicamente tanto a 923 como a 1073 K.¹¹

Tal y como se ha señalado, la pérdida de peso que se observa para el producto de la hidrólisis a 923 K corresponde al segundo salto que aparece para el tereftalato puro, es decir, los procesos que tendrán lugar corresponden fundamentalmente a las reacciones (2) y (3). Asimismo, de lo expuesto anteriormente, hay que resaltar la aparición de sustancias capaces de actuar sobre la porosidad de la materia carbonosa: el CO₂ producido en las reacciones (2) y (6) y el K de las reacciones (3), (5) y (6), cuya acción ya se ha mencionado con anterioridad.

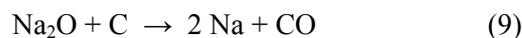
El termograma correspondiente al tereftalato sódico (Fig. 1 del apéndice), presenta una pérdida de peso a 933 K. A partir de esta temperatura se observa sólo un cambio de pendiente con una pérdida continua de peso que se mantiene hasta 1073 K. Los productos de la descomposición térmica han de ser Na₂O, CO₂ y un residuo carbonoso, cuya pirólisis y activación por el CO₂ al aumentar la temperatura, pueden ser la causa de la pérdida de peso que se observa en la fase final del termograma.

El termograma correspondiente al producto de la hidrólisis constituido por una mezcla de tereftalato sódico y, aproximadamente 40 % de NaOH, indica una pérdida de peso a una temperatura coincidente con la del tereftalato sódico puro, siendo la diferencia más significativa

entre ambas muestras la estabilización del peso en el caso del producto de la hidrólisis al final del proceso. El hidróxido sódico presente en esta muestra puede experimentar las siguientes reacciones:¹¹



Aunque la reacción (8) sólo es termodinámicamente posible a temperaturas mayores de 1003 K, a 1033 K procede en una extensión considerable, lo que unido a la gran cantidad de hidróxido presente y a que en estas condiciones también se produce la reacción:



permite explicar la ya comentada estabilización del peso en el termograma de la muestra (Figura 1 del apéndice). Ésta es debida a que, a esas elevadas temperaturas, se produce la gasificación total, lo cual es confirmado por la inexistencia de carbón cuando la muestra procedente de esta hidrólisis se piroliza a 1073 K.

1.2.- Precursores procedentes de la glicólisis

El mecanismo de este proceso de despolimerización se ha descrito en el capítulo I de esta memoria. El producto final es una mezcla de ésteres etílicos (fundamentalmente la sal potásica del tereftalato de β -hidroxietilo (BHET)),^{1,2} que descarboxilan con mayor dificultad que los tereftalatos.

El termograma de la muestra procedente de la glicólisis con KOH (Figura 2 del apéndice) presenta una pérdida de peso a 923 K que continúa más lentamente al aumentar la temperatura.

En la Tabla 1 queda patente que en las mismas condiciones de temperatura y tiempo de carbonización, las muestras procedentes de la glicólisis presentan rendimientos en carbón menores que las muestras que proceden de la hidrólisis básica. Esto puede ser debido a la mayor pérdida de volátiles, relacionada con la naturaleza de la muestra, en el proceso de carbonización.

2.- Determinación de la naturaleza química de la superficie de los carbones

El estudio de las características químicas de estos carbones se ha llevado a cabo mediante análisis elemental y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Estas técnicas se explican detalladamente en el capítulo II de esta memoria.

Tabla 2. Análisis elemental de las muestras procedentes de la hidrólisis básica del PET

Muestra	% Carbono	% Hidrógeno	% Oxígeno	Relación O/C (%)
HNa650-1	84.39	1.13	14.48	17.2
HNa650-4	80.68	0.74	18.58	23.0
HNa650-8	81.28	0.78	17.94	22.1
HK650-1	82.28	1.17	16.55	20.1
HK650-4	80.88	0.74	18.38	22.7
HK650-8	80.63	1.00	18.37	22.8
HK800-1	91.46	0.29	8.25	9.0
HK800-4	84.72	0.41	14.87	17.6
HK800-8	87.87	0.26	11.87	13.5

La Tabla 2 recoge los resultados del análisis elemental realizado para las muestras preparadas a partir de la hidrólisis básica del PET. En ella hay que señalar en primer lugar el elevado contenido en oxígeno de las dos series de carbones preparados por pirólisis a 923 K siendo significativamente menor el contenido en oxígeno de la serie preparada a 1073 K. Asimismo, se puede observar que en las tres series se produce un aumento del contenido en oxígeno cuando el tiempo de pirólisis aumenta de 1 a 4 horas estabilizándose, series HNa650 y HK650, o disminuyendo ligeramente, serie HK800, cuando este tiempo se prolonga a 8 horas.

En estas muestras, los grupos superficiales oxigenados pueden provenir tanto de los carboxilatos del tereftalato presente en el precursor, como de las reacciones entre los hidróxidos y el residuo carbonoso que se han visto con anterioridad. El incremento en el contenido en oxígeno observado cuando el tiempo de pirólisis aumenta de 1 a 4 horas puede estar relacionado con el hecho de que un tiempo más prolongado en reacción favorece la descomposición de los carbonatos dando óxidos que al reaccionar con el carbón, promocionan la creación de nuevos grupos funcionales superficiales. A 923 K este proceso parece estabilizarse tras las mencionadas cuatro horas en reacción. El menor contenido en oxígeno de las muestras preparadas a 1073 K es, en primer lugar, efecto de la temperatura, que provoca la desorción de los grupos superficiales térmicamente más inestables. El aumento observado entre las muestras preparadas a 1 y 4 horas puede atribuirse al efecto ya comentado, pero un aumento del tiempo de pirólisis a 1073 K debe provocar simultáneamente una pérdida de complejos superficiales previamente formados. Por lo tanto, el contenido final en oxígeno de la muestra preparada a 8 horas será el resultante de dos procesos opuestos: la creación de grupos por reacción del K_2O con el carbón (proceso este que irá teniendo menos importancia conforme se agote el óxido existente) y el proceso de desorción de grupos por efecto de la temperatura.

En la Tabla 3 queda recogido el análisis elemental de las muestras procedentes de la glicólisis. En ella se observa un incremento del contenido en oxígeno al aumentar el tiempo de pirólisis. Ante todo se ha de tener en cuenta que el precursor de estos carbones está constituido por una mezcla de oligómeros procedentes de la transesterificación incompleta del PET en el seno del etilenglicol. Por ello, tanto el precursor como los carbones procedentes del mismo tendrán un contenido importante en grupos funcionales, aunque también habrá presente una cantidad significativa de carbón amorfo. Así pues, el aumento de la relación O/C con el tiempo de pirólisis se puede atribuir, en este caso, a la pérdida de volátiles con baja proporción de oxígeno y a la gasificación del carbón amorfo a medida que aumenta el tiempo de carbonización.

Tabla 3. Análisis elemental de las muestras procedentes de la glicólisis de PET

Muestra	% Carbono	% Hidrógeno	% Oxígeno	Relación O/C (%)
GNa650-1	82.90	0.92	16.18	19.5
GK650-1	84.84	0.73	14.43	17.0
GK650-4	82.11	0.69	17.20	20.9
GK650-8	73.57	1.09	25.34	34.4

Para caracterizar los grupos oxigenados presentes en la superficie de las muestras se han obtenido los espectros FTIR de las mismas, los cuales son similares para todas las muestras. En la Figura 2 se recogen a modo de ejemplo los espectros correspondientes a las muestras de la serie HK650 y en el apéndice se muestran los espectros de FTIR de los restantes carbones estudiados en este capítulo (Figuras 3 a 5).

Se puede observar la aparición de tres bandas, la primera en torno a 1200 cm^{-1} , que se puede atribuir a la vibración C-O de distintos grupos oxigenados. La segunda banda aparece

alrededor de 1590 cm^{-1} y puede ser debida a la vibración C=C correspondiente a grupos carbonílicos conjugados con un sistema aromático, mientras que la banda observada a 3450 cm^{-1} se debe a la vibración O-H de grupos fenólicos. Estas bandas y sus asignaciones se recogen en la Tabla 1 del apéndice.¹²⁻¹⁸

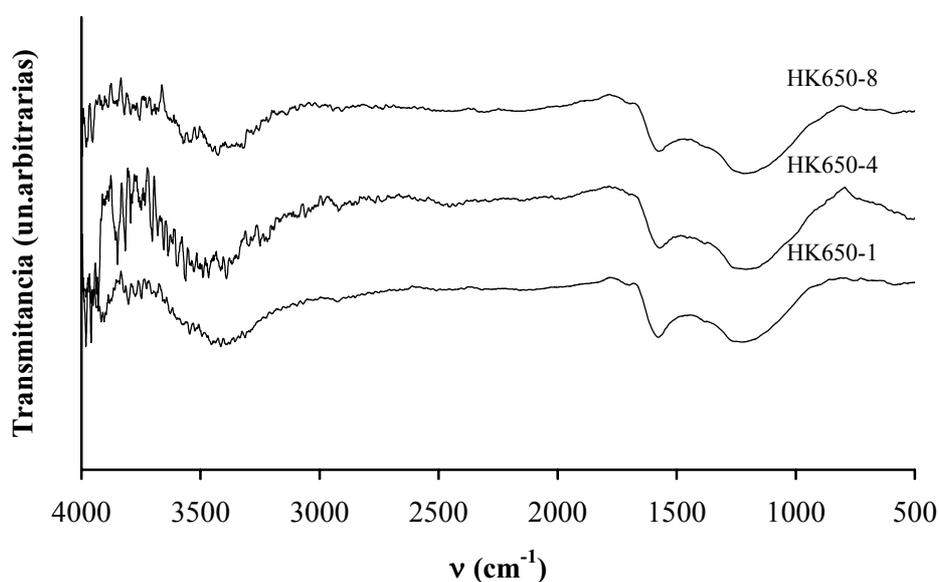


Figura 2. Espectros de FTIR para las muestras de la serie HK650

3.- Caracterización textural de las muestras obtenidas mediante hidrólisis y carbonización

3.1.- Isotermas de adsorción de nitrógeno y dióxido de carbono

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 para los carbones obtenidos a partir del producto de la hidrólisis básica con NaOH y con KOH se han recogido en las Figuras 6 a 8 del apéndice de este capítulo.

Las muestras de la serie HNa650 presentan isoterma mezcla de tipo I y tipo II de la clasificación de BDDT, lo que indica que gran parte de la adsorción de este adsorbato se produce en superficie externa. Estas isoterma presentan un pequeño ciclo de histéresis en todo el intervalo de presiones relativas medidas, que se mantiene con el tiempo de carbonización. Las isoterma de las muestras de la serie HK650 son más similares al tipo I con un ciclo de histéresis a bajas presiones, que va desapareciendo a medida que aumenta el tiempo de carbonización, lo que puede atribuirse a una eliminación de constricciones a la entrada de los poros.¹⁹⁻²¹ Los carbones pertenecientes a la serie HK800 presentan isoterma, recogidas en la Figura 8 del apéndice, de tipo Ic con una rama lineal que no es paralela al eje de abscisas, mostrando un codo redondeado que indica que se trata de carbones con una microporosidad ancha y heterogénea.²²⁻²⁴ En términos generales se puede decir que la capacidad de adsorción de nitrógeno crece al aumentar el tiempo de pirólisis.

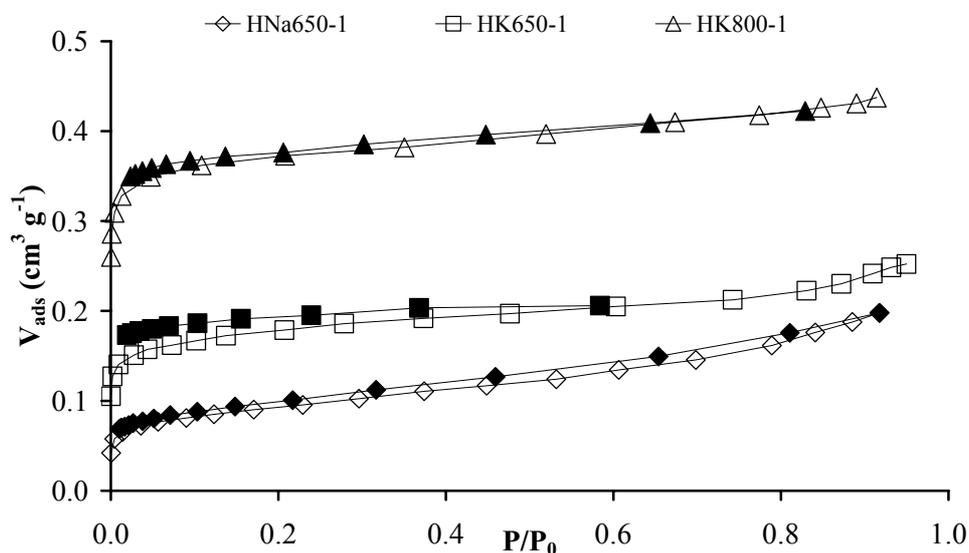


Figura 3. Isothermas de adsorción (símbolos vacíos)-desorción (símbolos rellenos) de N₂ sobre las muestras de las tres series preparadas con 1h de pirólisis

La Figura 3 ilustra la evolución del comportamiento en la adsorción de nitrógeno de las tres series de muestras en función de la naturaleza del precursor y de la temperatura de pirólisis. En ella se observa que la capacidad de adsorción de N_2 es mayor cuando el precursor ha sido preparado por hidrólisis con KOH y al aumentar la temperatura de pirólisis. Esta figura también muestra la evolución comentada del tipo de isoterma desde la mezcla de tipo I y tipo II correspondiente a las muestras de la serie HNa650 hasta las isotermas de tipo Ic de las muestras de la serie HK800.

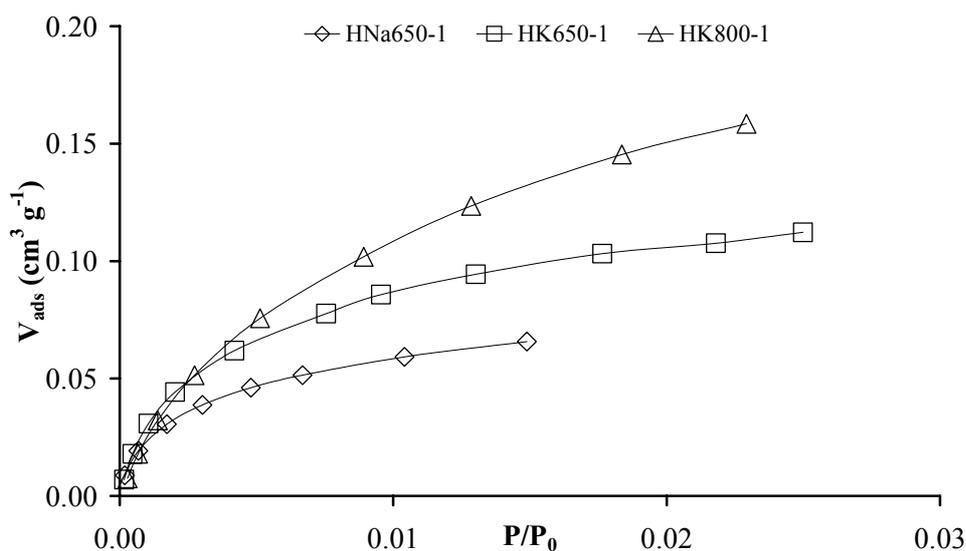


Figura 4. Isotermas de adsorción de CO_2 sobre las muestras preparadas con 1h de pirólisis

Las isotermas de adsorción de CO_2 a 273 K sobre las tres series de muestras se encuentran en las Figuras 9 a 11 del apéndice. En la Figura 4 se han recogido las isotermas correspondientes a las muestras preparadas mediante 1 hora de pirólisis, ilustrativas del

comportamiento general observado, consistente en un aumento de la capacidad de adsorción en las muestras de las series HK frente a las muestras de la serie HNa650.

3.2.- Isotermas de adsorción de vapores

Como ya se ha indicado con anterioridad, el estudio de la textura porosa de los carbones se ha completado mediante las isotermas de adsorción de benceno, ciclohexano y 2,2-DMB a 303 K. Las isotermas se recogen en las Figuras 12 a 17 del apéndice. La mayor capacidad de adsorción de los vapores orgánicos estudiados corresponde a las muestras de las series HK, aumentando con la temperatura de pirólisis. En la Figura 5 se muestran, como ejemplo, las isotermas de adsorción-desorción de benceno sobre las muestras preparadas mediante 1 hora de pirólisis.

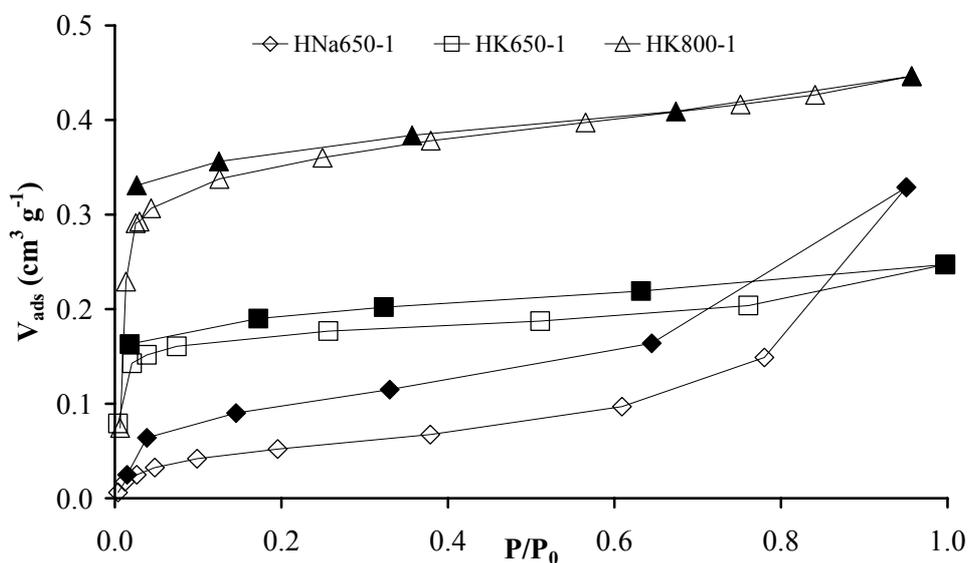
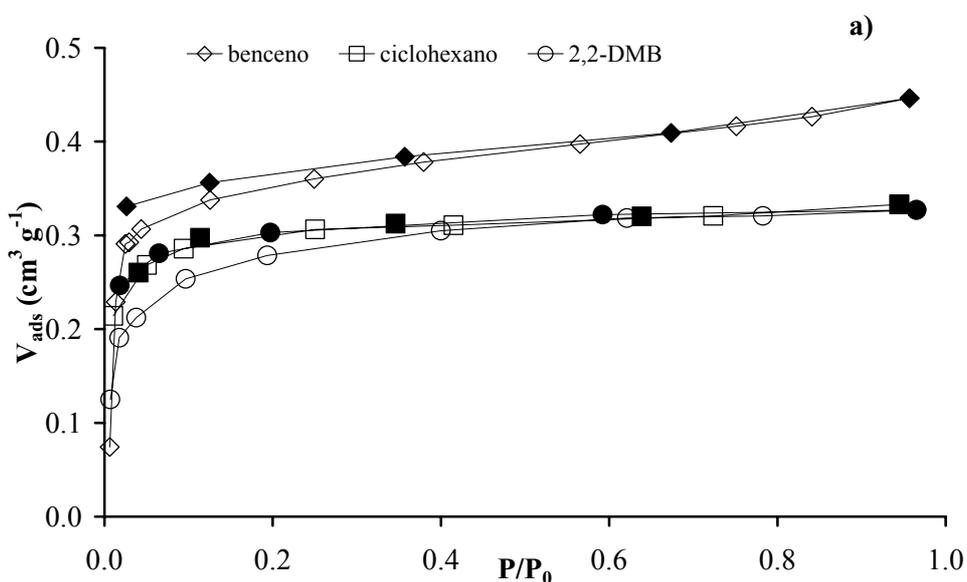


Figura 5. Isotermas de adsorción (símbolos vacíos)-desorción (símbolos rellenos) de benceno sobre las muestras preparadas con 1h de pirólisis

Las muestras en estudio presentan un comportamiento en la adsorción de benceno bastante similar al observado en la adsorción de nitrógeno. En la serie HNa650 las isothermas de benceno son, como las de nitrógeno, mezcla de tipo I y tipo II, pero los ciclos de histéresis que presentan las isothermas correspondientes a las muestras preparadas a 1 y 4 horas de pirólisis son mucho más pronunciados, extendiéndose a todo el rango de presiones relativas (Figura 12 del apéndice). Esto sugiere que además de una adsorción importante en superficie externa también existe alguna adsorción en el sistema microporoso pero con fuertes problemas de difusión. Por otra parte, el ciclo de histéresis disminuye considerablemente en la isoterma correspondiente a la muestra HNa650-8. En las isothermas de la serie HK650 (Figura 13 del apéndice), la contribución de tipo II es mucho menor mientras que en la serie HK800 (Figura 6) las isothermas se pueden definir como tipo Ic. Dentro de cada serie la capacidad de adsorción, en general, crece con el tiempo de pirólisis.



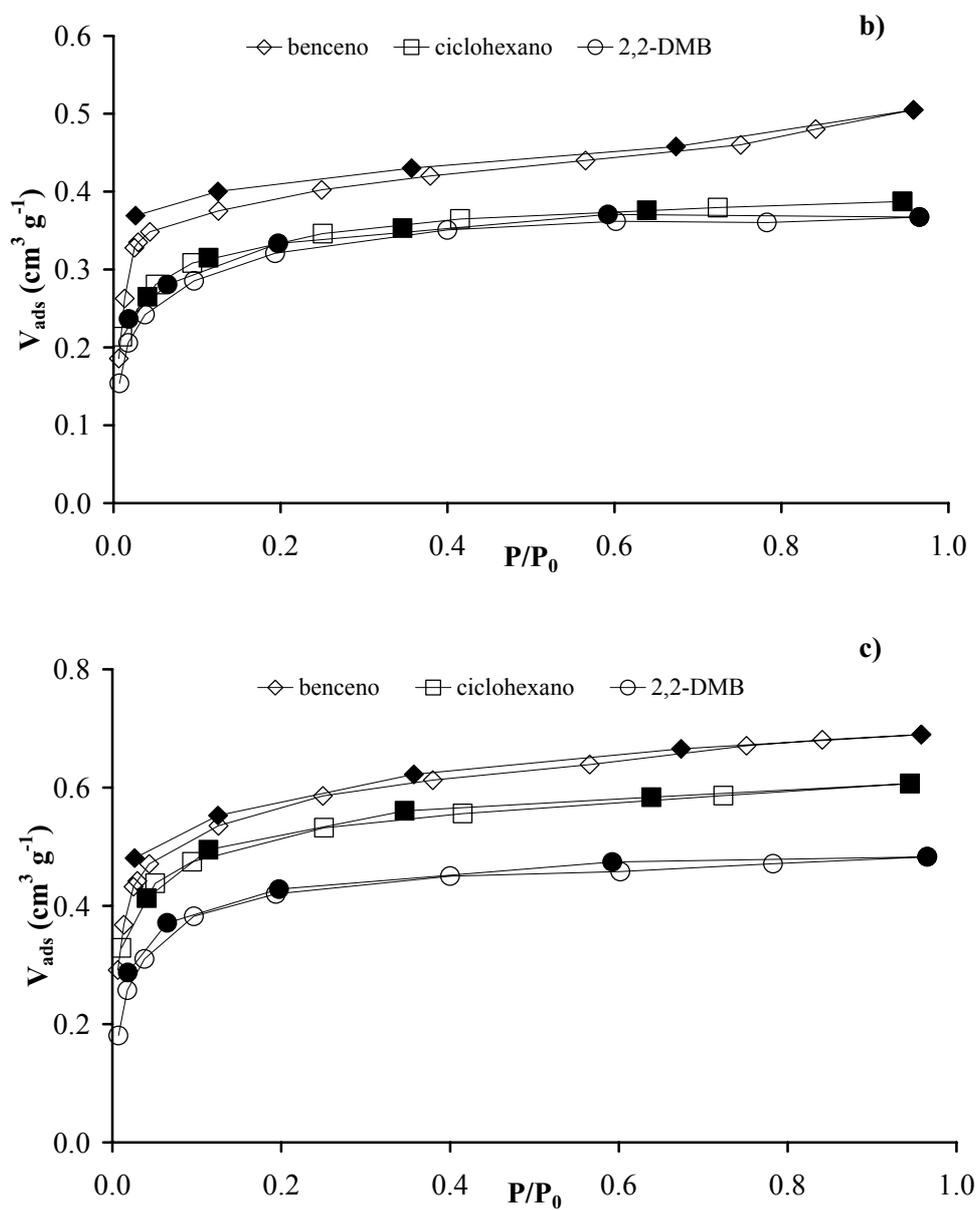


Figura 6. Isotermas de adsorción de vapores sobre: a) HK800-1, b) HK800-4, c) HK800-8

Las isothermas de adsorción de ciclohexano y 2,2-DMB a 303 K para las series HNa650 y HK650 se recogen en el apéndice de este capítulo (Figuras 14 a 17). La capacidad de adsorción de estos adsorbatos sigue una tendencia similar a la de benceno ya comentada. Hay que señalar que las isothermas correspondientes a la serie HNa650 se asemejan más a isothermas tipo II que las de benceno, evidenciando la dificultad que encuentran estos adsorbatos para acceder a la microporosidad existente.²²⁻²⁴ Las muestras de la serie HK650 presentan un comportamiento muy similar en la adsorción de estos dos adsorbatos. Puede verse que para la muestra con menor tiempo de pirólisis la isoterma es mezcla de tipo I y tipo II, mientras que las muestras preparadas a 4 y 8 horas de pirólisis presentan isothermas fundamentalmente de tipo I, lo que sugiere que con el tiempo de tratamiento se abre la microporosidad a todos los adsorbatos.

Las muestras pertenecientes a la serie HK800 presentan isothermas de tipo Ic (Figura 6) tanto para el ciclohexano como para el 2,2-DMB, sin que se haya observado la aparición de histéresis para los activados a 4 y 8 horas. La capacidad de adsorción disminuye con el tamaño molecular tal como queda reflejado en la Figura 6, pero la forma de las isothermas indica que, en todos los casos, la adsorción tiene lugar exclusivamente en microporos.

3.3.- Aplicación de las ecuaciones de BET y Dubinin-Radushkevich a la adsorción de N₂ y CO₂

Las Tablas 4 y 5 muestran los valores de los parámetros texturales deducidos al aplicar las ecuaciones de BET y Dubinin-Radushkevich, DR, a las isothermas de adsorción de N₂ a 77 K y de CO₂ a 273 K. En la Tabla 4 se recoge la superficie específica calculada mediante la aplicación de la ecuación de BET a la adsorción de N₂ a 77 K (S_{N_2}), la superficie específica

estimada mediante la aplicación de la ecuación de DR a la adsorción de CO₂ a 273 K (S_{CO2}) y la relación entre ambas (S_{N2}/S_{CO2}).

Tabla 4. Superficies específicas de las muestras procedentes de la hidrólisis de PET

Muestra	S _{N2} (m ² g ⁻¹)	S _{CO2} (m ² g ⁻¹)	S _{N2} /S _{CO2}
HNa650-1	209	359	0.58
HNa650-4	269	342	0.78
HNa650-8	337	341	0.99
HK650-1	419	560	0.75
HK650-4	704	855	0.82
HK650-8	631	905	0.70
HK800-1	912	994	0.92
HK800-4	1023	1006	1.02
HK800-8	1391	1094	1.27

Se observa en esta Tabla que S_{N2} es, en todos los casos, inferior a S_{CO2} para las muestras de la serie HNa650. Este comportamiento se atribuye habitualmente a problemas de difusión o a la existencia de constricciones a la entrada de los microporos que dificultan o impiden el acceso del nitrógeno a los mismos.^{22,25-27} El aumento del tiempo de carbonización prácticamente no afecta a S_{CO2} aunque sí produce un ligero aumento de S_{N2}. Estos resultados parecen indicar que el tiempo de pirólisis no afecta a la microporosidad más estrecha en la que se adsorbe el CO₂ a 273 K, pero elimina las restricciones que impiden el acceso del nitrógeno a la misma, de ahí que para la muestra HNa650-8 ambos parámetros sean prácticamente coincidentes.²⁵

En lo que respecta a las muestras de las series HK se observa que tanto los valores de S_{N2} como los de S_{CO2} son superiores a los de las muestras de la serie HNa650, incluso en el caso

de las muestras de la serie HK650 que han sido preparadas en similares condiciones de pirólisis. Estos datos sugerirían que el KOH es un agente activante más efectivo que el NaOH.

En la serie HK650, S_{CO_2} es, para todas las muestras, superior a S_{N_2} . Sin embargo, la evolución con el tiempo de pirólisis de ambos parámetros es diferente a la comentada anteriormente, ya que tanto S_{CO_2} como S_{N_2} aumentan con dicho tiempo de reacción, aunque como refleja claramente el parámetro S_{N_2}/S_{CO_2} de la Tabla 4, el incremento en S_{CO_2} tiende a ser mayor que el experimentado por S_{N_2} . Los resultados indican en este caso un desarrollo importante de la microporosidad estrecha en la que se adsorbe el CO_2 mientras que el incremento observado en S_{N_2} puede ser debido a la eliminación de restricciones o a la aparición de microporos más anchos.²⁵

La mayor capacidad de adsorción la presentan los carbones de la serie HK800, para los que se observa que S_{CO_2} y S_{N_2} también aumentan con el tiempo de pirólisis. En cualquier caso, el incremento de S_{N_2} es mucho más acusado, lo que lleva a pensar que a esta temperatura, el aumento del tiempo desarrolla la porosidad de mayor tamaño. En la muestra HK800-1, S_{CO_2} es mayor que S_{N_2} , mientras que para la muestra HK800-4 ambos parámetros son similares y en el caso de la muestra HK800-8, S_{N_2} es claramente superior a S_{CO_2} . Los valores de las superficies estimadas con nitrógeno y con dióxido de carbono de la muestra HK800-1 parecen indicar que la carbonización a 1073 K durante una hora produce un carbón con ultramicroporos en los que existen algunas restricciones para la adsorción de nitrógeno.^{22,25,26} El aumento del tiempo de pirólisis a 4 horas fundamentalmente elimina las restricciones para la adsorción del nitrógeno²⁵ y finalmente cuando el proceso se prolonga a 8 horas tiene lugar la aparición de una porosidad más ancha en la que se adsorbe el nitrógeno pero no el CO_2 , sin que esto vaya en detrimento del volumen de ultramicroporos existentes en el carbón.²⁸

Tabla 5. Parámetros de Dubinin-Radushkevich a partir de las isothermas de N₂ y CO₂

Muestra	adsorbato	V ₀ (cm ³ g ⁻¹)	E ₀ (kJ mol ⁻¹)	L ₀ (nm)	Intervalo P/P ₀	V _s (cm ³ g ⁻¹)
HNa650-1	nitrógeno	0.08	19.34	1.24	3·10 ⁻⁴ -10 ⁻²	0.25
	CO ₂	0.13	34.30	0.47	2·10 ⁻⁴ -10 ⁻²	
HNa650-4	nitrógeno	0.11	14.91	1.61	2·10 ⁻² -7·10 ⁻²	0.26
	CO ₂	0.12	34.15	0.47	5·10 ⁻⁴ -10 ⁻²	
HNa650-8	nitrógeno	0.14	15.56	1.54	9·10 ⁻³ -10 ⁻¹	0.25
	CO ₂	0.12	34.47	0.47	4·10 ⁻⁴ -10 ⁻²	
HK650-1	nitrógeno	0.16	22.97	1.05	2·10 ⁻³ -3·10 ⁻²	0.25
	CO ₂	0.20	32.69	0.51	10 ⁻³ -2·10 ⁻²	
HK650-4	nitrógeno	0.28	22.05	1.01	5·10 ⁻³ -8·10 ⁻²	0.35
	CO ₂	0.30	28.41	0.63	10 ⁻³ -2·10 ⁻²	
HK650-8	nitrógeno	0.25	24.82	0.95	6·10 ⁻³ -9·10 ⁻²	0.33
	CO ₂	0.32	28.71	0.62	5·10 ⁻⁴ -2·10 ⁻²	
HK800-1	nitrógeno	0.36	26.61	0.71	3·10 ⁻⁴ -5·10 ⁻²	0.44
		0.37	22.62	0.96	10 ⁻² -10 ⁻¹	
	CO ₂	0.35	27.51	0.67	6·10 ⁻⁴ -2·10 ⁻²	
HK800-4	nitrógeno	0.39	24.60	0.82	2·10 ⁻⁴ -2·10 ⁻²	0.50
	CO ₂	0.42	18.73	1.28	2·10 ⁻² -10 ⁻¹	
HK800-8	nitrógeno	0.51	23.06	0.93	9·10 ⁻⁴ -9·10 ⁻³	0.69
		0.58	15.76	1.52	2·10 ⁻² -7·10 ⁻²	
	CO ₂	0.39	25.30	0.77	3·10 ⁻⁴ -10 ⁻²	

En la Tabla 5 se muestran los valores del volumen de microporos, V₀, y de otros parámetros texturales tales como la energía característica de adsorción, E₀, y la anchura media de poro, L₀, calculados aplicando la ecuación de Dubinin-Radushkevich a las isothermas de adsorción de N₂ a 77 K y de CO₂ a 273 K, así como los valores del volumen de saturación, V_s, correspondientes a una presión relativa de 0.97 para la adsorción de N₂.

Para las muestras activadas con NaOH (serie HNa) se observa en dicha Tabla que los volúmenes de microporos, V_0 , estimados a partir de las isothermas de N_2 y de CO_2 son muy similares, por lo que podría pensarse que la microporosidad accesible a ambos es la misma. Sin embargo, teniendo en cuenta que el tamaño medio de microporos estimado con CO_2 para las tres muestras es mucho menor que el estimado con N_2 y que en las curvas de Dubinin-Radushkevich para la adsorción de nitrógeno,¹⁹ que se muestran en el apéndice a este capítulo (Figura 18), no aparecen desviaciones que puedan atribuirse a problemas de difusión restringida de este adsorbato a bajas presiones, se puede concluir que la adsorción de N_2 y CO_2 se lleva a cabo en dos rangos de poros distintos. La diferencia entre $V_0(N_2)$ y V_s indica que hay una adsorción muy importante en superficie externa para las muestras de esta serie, lo que está de acuerdo con el tipo de isoterma que presentan (Figura 6 del apéndice). Los valores de $V_0(CO_2)$ y $L_0(CO_2)$ son coincidentes para las tres muestras, lo que indica que esta microporosidad viene determinada por el proceso de carbonización, siendo independiente del tiempo de tratamiento.

El hecho de que los volúmenes de adsorción, tanto para el N_2 como para el CO_2 , correspondientes a las muestras de la serie HNa650 sean menores que los volúmenes de adsorción de las muestras de la serie HK650 pone de manifiesto que, a pesar de que en el producto de la hidrólisis básica con NaOH hay mayor cantidad de hidróxido (40%) que en el procedente de la hidrólisis con KOH (14%), las muestras obtenidas con el primero presentan una microporosidad mucho menos desarrollada, lo que puede atribuirse a que el NaOH a 923 K es un agente activante menos efectivo que el KOH. De hecho, como ya se comentó anteriormente, sólo a temperaturas superiores a 1033 K es importante la reacción del carbón con el Na_2CO_3 y el Na_2O procedentes de la descomposición del hidróxido.¹¹

Al igual que las superficies específicas, los volúmenes de adsorción de N_2 se mantienen por debajo de los de CO_2 en las muestras de la serie HK650, lo que indica que el aumento en el

tiempo de carbonización no elimina totalmente las restricciones para la entrada del nitrógeno a los microporos. Los valores de $V_0(\text{CO}_2)$ aumentan con el tiempo de carbonización lo que sugiere la creación de microporos pequeños. En lo que respecta a los parámetros de la adsorción de nitrógeno, se observa un aumento del $V_0(\text{N}_2)$ con el tiempo de activación de 1 a 4 horas, que puede atribuirse a la gasificación producida por el K_2CO_3 sobre las cadenas carbonosas que obstruyen la entrada de los microporos o sobre el carbón amorfo que se haya podido depositar durante el proceso de carbonización. Sin embargo, el aumento del tiempo de activación a 8 horas (HK650-8) conlleva una ligera disminución de $V_0(\text{N}_2)$ y del volumen de saturación, V_s , sin que por ello el sistema se haga más heterogéneo. Si se comparan las curvas de Dubinin-Radushkevich (Figura 19 del apéndice), se puede observar que la muestra a 4 horas presenta importantes problemas de difusión hacia los microporos de menor tamaño, que desaparecen al prolongar el tiempo de pirólisis a 8 horas. Esto sugiere que al aumentar el tiempo de activación de 4 a 8 horas, la accesibilidad del N_2 a los microporos más pequeños se hace más fácil, debido probablemente al efecto, ya comentado, de eliminación de cadenas pequeñas y carbón amorfo a la entrada de éstos.^{26,29} De hecho, el valor de L_0 estimado para la muestra activada a 8 horas es menor que el valor de anchura promedio de poro estimado para la muestra HK650-4. Aunque los valores de $L_0(\text{N}_2)$ son mayores que los de $L_0(\text{CO}_2)$ se puede seguir considerando que son poros pequeños, en los que cabe esperar un proceso primario de adsorción es decir, un proceso en el que se forman dos capas de adsorbato en el interior del poro.

En las curvas de Dubinin-Radushkevich para la adsorción de N_2 en las muestras de la serie HK800, recogidas en la Figura 7, se observan dos tramos lineales, de menor pendiente el que aparece a presiones relativas más bajas, lo que evidencia que el N_2 se está adsorbiendo en dos rangos diferenciados de microporos.²²

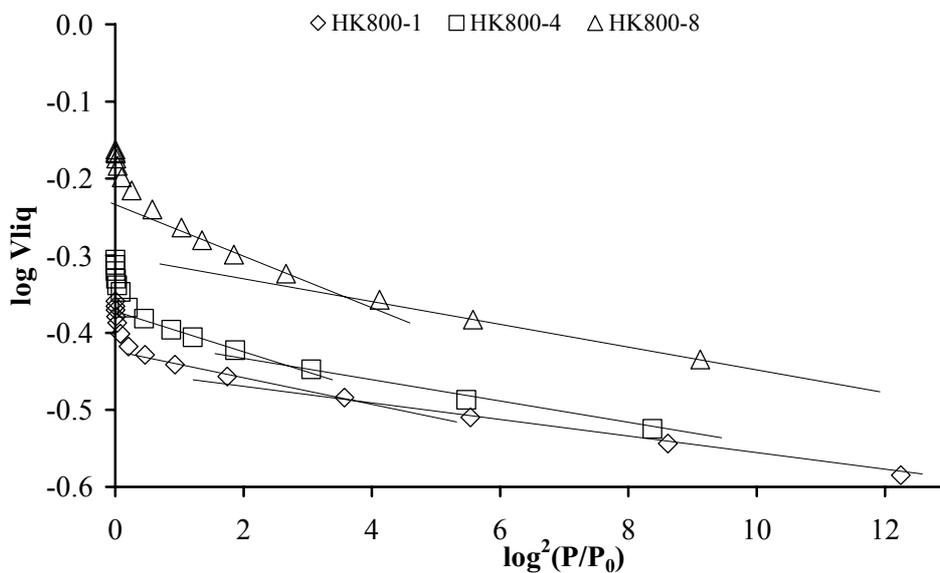


Figura 7. Curvas de DR aplicadas a la adsorción de nitrógeno sobre las muestras de la serie HK800

En las muestras preparadas a 1 y 4 horas, tanto el volumen de microporos como la energía característica medidos en el primer rango se asemejan a los obtenidos con CO_2 (Tabla 5), lo cual parece indicar que ambos se adsorben en el mismo tipo de microporos pequeños. Del análisis del segundo tramo presentado por las tres muestras se puede deducir que con el tiempo va apareciendo una microporosidad más desarrollada y heterogénea. Este desarrollo de la porosidad podría ser debido a que a partir de 973 K, las reacciones del carbón con el KOH y el K_2O procedente de la descomposición del K_2CO_3 (reacciones (5), (6), (3) y (2) respectivamente) se hacen más importantes, favoreciendo la gasificación del carbón y formando K metálico que, al intercalarse en la matriz carbonosa aumenta la distorsión de la estructura y el volumen de supermicroporos.⁹

3.4.- Aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich a la adsorción de vapores orgánicos

La Tabla 6 recoge los parámetros texturales calculados a partir de la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich a las isothermas de adsorción a 303 K (Figuras 20 a 28 del apéndice) de los distintos vapores orgánicos usados: benceno, ciclohexano y 2,2-DMB. Asimismo, se incluyen los valores del volumen de saturación calculados a $P/P_0 = 0.97$ para cada adsorbato, V_s .

Se observa en la Tabla 6 que las muestras de la serie Na650 presentan volúmenes de saturación similares a los obtenidos en la adsorción de N_2 a 77 K, pero la adsorción de benceno presenta mayores problemas de difusión, tal y como se observa en las curvas de Dubinin-Radushkevich (Figuras 18 y 20 del apéndice). Los valores de energía característica y de L_0 coinciden, para las muestras HNa650-4 y HNa650-8, con los obtenidos a partir de la adsorción de nitrógeno (Tabla 5), lo que pone de manifiesto que ambos adsorbatos acceden a los mismos poros. Aunque el volumen de saturación es parecido al de benceno, las isothermas para ciclohexano y 2,2-DMB, como se ha señalado anteriormente, se asemejan más al tipo II y la adsorción en microporos es muy restringida.

Tabla 6. Parámetros de Dubinin-Radushkevich a partir de las isotermas de vapores

Muestra	Adsorbato	V_0 (cm ³ g ⁻¹)	E_0 (kJ mol ⁻¹)	L_0 (nm)	Intervalo P/P ₀	Vs
HNa650-1	benceno	0.06	-	-	10^{-2} - $2 \cdot 10^{-1}$	0.33
	ciclohexano	0.06	7.47	-	$3 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-1}$	0.31
	2,2-DMB	0.05	7.35	-	10^{-2} - $4 \cdot 10^{-1}$	0.27
HNa650-4	benceno	0.10	14.79	1.62	10^{-2} - $2 \cdot 10^{-1}$	0.24
	ciclohexano	0.08	9.77	-	$2 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-1}$	0.22
	2,2-DMB	0.08	8.14	-	$3 \cdot 10^{-2}$ - $4 \cdot 10^{-1}$	0.21
HNa650-8	benceno	0.16	15.57	1.54	10^{-2} - 10^{-1}	0.32
	ciclohexano	0.11	9.87	-	$3 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-1}$	0.24
	2,2-DMB	0.10	9.09	-	$3 \cdot 10^{-2}$ - $4 \cdot 10^{-1}$	0.22
HK650-1	benceno	0.18	21.19	1.13	$2 \cdot 10^{-2}$ - $7 \cdot 10^{-2}$	0.25
	ciclohexano	0.08	17.29	1.47	$2 \cdot 10^{-2}$ - $3 \cdot 10^{-1}$	0.17
	2,2-DMB	0.08	15.70	1.63	10^{-2} - $2 \cdot 10^{-1}$	0.17
HK650-4	benceno	0.28	20.30	1.18	$2 \cdot 10^{-2}$ - $3 \cdot 10^{-1}$	0.33
	ciclohexano	0.20	16.80	1.51	$2 \cdot 10^{-2}$ - 10^{-1}	0.25
	2,2-DMB	0.19	15.74	1.63	10^{-2} - $2 \cdot 10^{-1}$	0.23
HK650-8	benceno	0.27	23.1	1.04	$2 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-1}$	0.33
	ciclohexano	0.21	15.11	1.69	$2 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-1}$	0.25
	2,2-DMB	0.20	14.69	1.75	$7 \cdot 10^{-3}$ - $4 \cdot 10^{-1}$	0.25
HK800-1	benceno	0.36	19.56	1.23	$2 \cdot 10^{-2}$ - 10^{-1}	0.45
	ciclohexano	0.32	17.60	1.36	10^{-2} - $4 \cdot 10^{-1}$	0.33
	2,2-DMB	0.30	16.84	1.42	$2 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-1}$	0.33
HK800-4	benceno	0.41	19.64	1.22	$2 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-1}$	0.50
	ciclohexano	0.36	15.23	1.57	10^{-2} - $2 \cdot 10^{-1}$	0.39
	2,2-DMB	0.35	15.56	1.54	$7 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-1}$	0.37
HK800-8	benceno	0.59	16.54	1.45	$2 \cdot 10^{-2}$ - 10^{-1}	0.69
	ciclohexano	0.56	15.01	1.60	10^{-2} - $4 \cdot 10^{-1}$	0.61
	2,2-DMB	0.46	14.83	1.62	$2 \cdot 10^{-2}$ - $6 \cdot 10^{-1}$	0.48

En las muestras de la serie HK650 se observa en primer lugar que los datos texturales deducidos de la aplicación de la ecuación de DR a las isotermas de benceno son también muy similares a los obtenidos del análisis de las isotermas de N₂ (Tabla 5). Por otra parte, para cada

una de las muestras de esta serie se observa un volumen de microporos accesible a los adsorbatos menor a medida que aumenta el tamaño molecular de los mismos. El aumento del tiempo de pirólisis de 1 a 4 horas produce un incremento importante del volumen de microporos accesible a las tres moléculas mientras que estos volúmenes no se modifican al prolongar el tratamiento térmico a 8 horas. Los resultados sugieren que, en las tres muestras de la serie, ciclohexano y 2,2-DMB sólo tienen acceso a la fracción más ancha de la microporosidad llena con benceno, lo cual puede deberse a la existencia de constricciones que dificultan o incluso llegan a impedir el acceso de estos adsorbatos al resto de la misma. Esto último es lo que parece ocurrir en el caso del 2,2-DMB cuya curva de DR (Figura 27 del apéndice) refleja que no existen problemas de difusión en la adsorción de esta molécula.

Se observa asimismo que para la adsorción de benceno, en las tres muestras de la serie, los valores de V_s varían en la misma proporción que los valores de V_0 , en función del tiempo de quemado. Esto indica que las diferencias observadas en la capacidad de adsorción se deben fundamentalmente a una variación en el volumen de microporos de tamaño próximo a 1 nm, tal y como se ha discutido para la adsorción de N_2 .

Para cada una de las muestras de la serie HK800 ocurre algo similar a lo que sucede en la serie HK650. Así, los volúmenes de microporos accesibles se hacen menores conforme aumenta el tamaño molecular del adsorbato y en general la microporosidad accesible aumenta con el tiempo de pirólisis.

Las representaciones de Dubinin-Radushkevich para las muestras de la serie HK800 correspondientes a la adsorción de benceno (Figura 22 del apéndice) indican que para las muestras menos activadas de esta serie existen considerables problemas de difusión a bajas presiones relativas. Los parámetros, V_0 y E_0 (Tabla 6), obtenidos del tramo en el que la

representación es lineal, coinciden con los resultados correspondientes al segundo rango de porosidad medido con N_2 a 77 K. Esto parece indicar que ambos adsorbtivos siguen el mismo comportamiento y se adsorben en los mismos poros, si bien por la diferencia geométrica existente entre ambos (el N_2 es más esférico, aunque el tamaño crítico de ambos es similar), el benceno experimenta problemas de difusión en poros pequeños o en forma de cuña.³⁰

De las curvas de Dubinin-Radushkevich para ciclohexano y 2,2-DMB (Figuras 25 y 28 del apéndice), se deduce que no hay problemas de difusión a bajas presiones relativas en ningún caso. Este dato, junto al hecho de que los valores de los volúmenes de saturación de estos adsorbatos sean menores que el del benceno, hace pensar que tanto el ciclohexano como el 2,2-DMB no acceden a los microporos más pequeños, poniendo de manifiesto la heterogeneidad de estas muestras. No se observan diferencias entre V_s y V_0 para estos dos adsorbatos en ninguna de las tres muestras de esta serie, lo que está de acuerdo con el hecho de que las isotermas de adsorción son de tipo I (Figura 6), por lo que no parece que haya una contribución importante por parte de poros con un tamaño mayor de 2 nm.

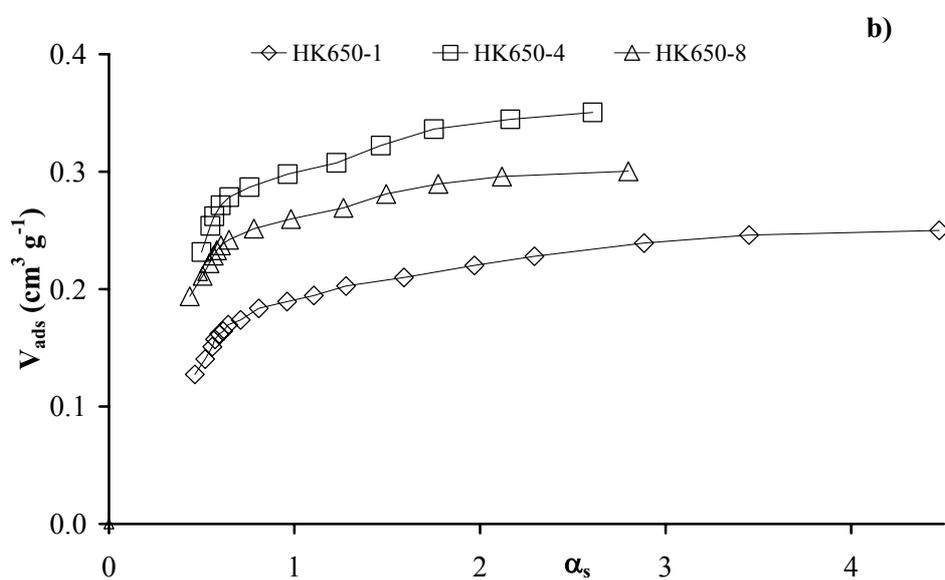
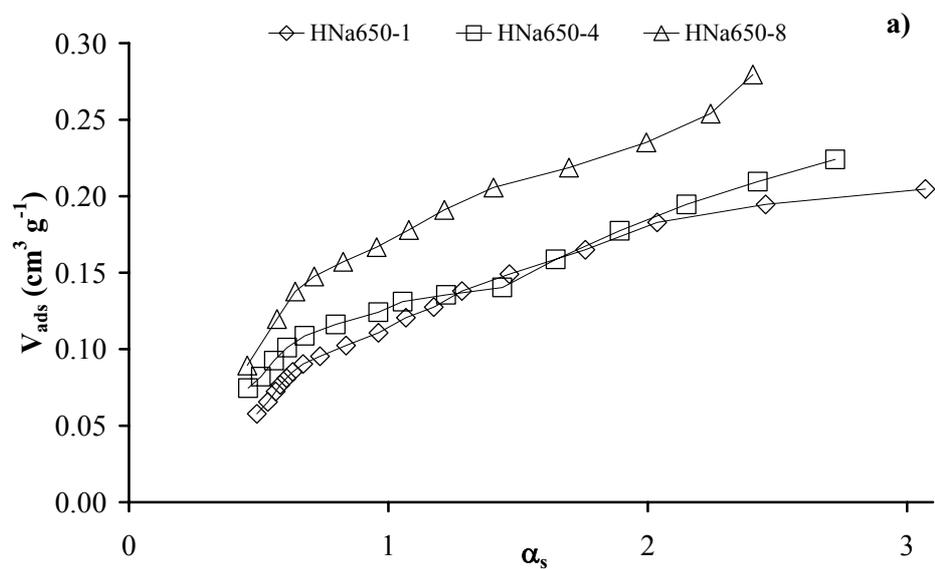
3.5.- Aplicación del método α_s a las isotermas de adsorción de N_2

Para completar la caracterización textural de estas series de muestras se ha llevado a cabo la aplicación del método alfa a las isotermas de adsorción de N_2 usando V3G como material no poroso de referencia, con objeto de identificar el proceso individual de adsorción (llenado de microporos, adsorción en mono o multicapa o condensación capilar).

En la Figura 8 se recogen las curvas resultantes de aplicar este método a las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K sobre las tres series de muestras en estudio. Los valores del volumen

total de microporos, $V_{mic}(\alpha_s)$ y de la superficie de microporos, $S_{mic}(\alpha_s)$, se han calculado de la forma descrita en el capítulo II de esta memoria y se encuentran recogidos en la Tabla 7. Con objeto de facilitar la discusión, en la misma tabla se incluyen las superficies de BET, S_{BET} , y los volúmenes de microporos, $V_0(DR,N_2)$, obtenidos mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich.

Las curvas obtenidas para las muestras de la serie HNa650 (Figura 8a) presentan un tramo lineal para valores de α comprendidos entre 0.5 y 0.7 cuya extrapolación da valores de volúmenes de adsorción negativos, hecho que va asociado a un proceso de adsorción cooperativo o secundario. Este proceso se atribuye a la presencia de microporos relativamente grandes, cuya anchura media es de 2 a 5 veces el tamaño molecular del adsorbato,^{27,30-32} en los que tiene lugar un proceso similar a la condensación capilar en mesoporos.^{27,31} De acuerdo con lo postulado por Setoyama y col.,³¹ de estas curvas se obtiene un valor correcto de la superficie de microporos (Tabla 7) a partir de la pendiente de la recta que une el origen de coordenadas y el punto de la curva para $\alpha = 0.5$. Por otra parte, la fuerte pendiente que muestran estas curvas en la zona lineal que comienza a valores de $\alpha = 1$ es indicativa de la existencia de una elevada área superficial no microporosa. La extrapolación de esta zona lineal a valores de $\alpha = 0$ permite determinar los valores de volumen de microporos. En la Tabla 7 se comprueba que tanto las superficies como los volúmenes de microporos calculados a partir del método α mantienen buena concordancia con las superficies de BET y los volúmenes de Dubinin-Radushkevich obtenidos de las isothermas, ya discutidos.



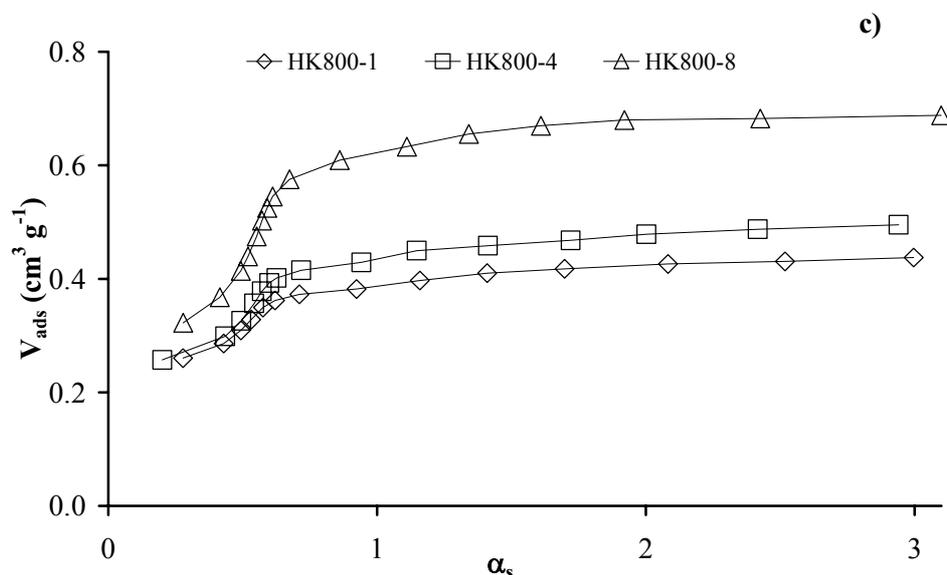


Figura 8. Aplicación del método alfa a la adsorción de N₂ sobre: a) serie HNa650; b) serie HK650; c) serie HK800

Las muestras de la serie HK650 (Figura 8b) presentan curvas de tipo α -2,¹⁵ con un primer tramo recto en la zona de valores de $\alpha \approx 0.5$ cuya extrapolación pasa por el origen de coordenadas, lo que pone de manifiesto el llenado de microporos estrechos cuya anchura está por debajo de 1 nm mediante un proceso primario, de modo que sólo se forman dos capas de adsorbato. El pequeño escalón observado a valores de $\alpha > 1$ indica el llenado de supermicroporos mediante un proceso similar a la condensación capilar.^{30,31} Como se comprueba en la Tabla 7, la superficie de microporos calculada a partir de la pendiente de la recta comprendida entre $0.5 < \alpha < 0.7$ es similar a la calculada por BET. Asimismo, la extrapolación de la recta existente para los valores de α superiores a 2 permite obtener un valor total de microporos algo superior al obtenido por DR, probablemente debido al llenado de poros del orden de 2 nm.

Tabla 7. Parámetros calculados a partir de la aplicación del método alfa a las isothermas de adsorción de N₂

Muestra	S _{mic} (α _s)	S _{BET}	V _{mic} (α _s)	V ₀ (DR,N ₂)
HNa650-1	193	209	0.09	0.08
HNa650-4	255	269	0.11	0.11
HNa650-8	333	337	0.13	0.14
HK650-1	426	419	0.22	0.16
HK650-4	721	704	0.31	0.28
HK650-8	658	614	0.28	0.25
HK800-1	945	912	0.39	0.37
HK800-4	1035	1023	0.44	0.42
HK800-8	1338	1391	0.65	0.58

Las curvas correspondientes a las muestras obtenidas a 1073 K (serie HK800) son de tipo α-2 (Figura 8c).³⁰ Estas muestras exhiben una desviación a valores de α menores de 0.5 debida, según se ha comentado, al llenado primario en microporos menores de 1 nm.^{30,31} El escalón que presentan estas curvas en el rango de α entre 0.5 y 0.7 indica que para la muestra HK800-1 no se produce llenado de microporos por efecto cooperativo, ya que la extrapolación del tramo lineal en este rango de α corta al eje de ordenadas en un valor positivo. Sin embargo, al aumentar el tiempo de tratamiento a 4 horas, la línea recta para la región de 0.5 < α < 0.7 corta al eje de ordenadas a valores ligeramente negativos, poniendo de manifiesto un proceso secundario o de efecto cooperativo de llenado de microporos de tamaño mayor de 1 nm.³¹ La pendiente de este tramo lineal se acentúa en la muestra HK800-8, lo que según Setoyama y col.³¹ indica que los microporos que se llenan por este proceso cooperativo son de mayor tamaño que en la muestra anterior. De hecho, en este caso se aprecian claramente dos tramos rectos para valores de α > 0.7. La superficie de microporos determinada por el método α en los

tres casos es muy similar a la superficie de BET (Tabla 7). En toda la serie las curvas tienden a ser paralelas al eje de abscisas para los valores de α superiores. La extrapolación de estas zonas permite obtener valores de $V_{\text{mic}}(\alpha_s)$ muy similares a los $V_0(\text{DR})$ en las muestras menos activadas. Para la muestra HK800-8, la extrapolación del tramo comprendido entre $0.7 < \alpha < 1.5$ (Figura 8c) da un volumen de microporos ($0.54 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) que coincide con el determinado por Dubinin-Radushkevich para poros hasta un tamaño medio de 1.52 nm, mientras que el determinado para $\alpha > 2$ ($V_{\text{mic}}(\alpha_s)$ en Tabla 7) es bastante más elevado, manifestando una porosidad más ancha y heterogénea para esta muestra.

4.- Caracterización textural de las muestras obtenidas mediante glicólisis y carbonización

4.1.- Isotermas de adsorción

La Figura 9 recoge las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K sobre las muestras obtenidas tras la pirólisis de los precursores procedentes de la glicólisis del PET en medio básico. Se puede observar en esta figura que las muestras de la serie GK presentan unas isotermas que son fundamentalmente de tipo I con un tramo lineal no horizontal y desviación a altas presiones relativas, lo que indica que existe contribución a la adsorción en poros del orden de 2 nm y en superficie externa. La isoterma correspondiente a la muestra GNa650-1 presenta una mayor contribución de tipo II y es la única que exhibe histéresis a bajas presiones relativas. La mayor capacidad de adsorción la presentan las muestras obtenidas a partir del precursor mediante glicólisis básica con KOH. En esta serie, la capacidad de adsorción aumenta conforme lo hace el tiempo de pirólisis hasta 4 horas, pero no se modifica al prolongar el tiempo a 8 horas.

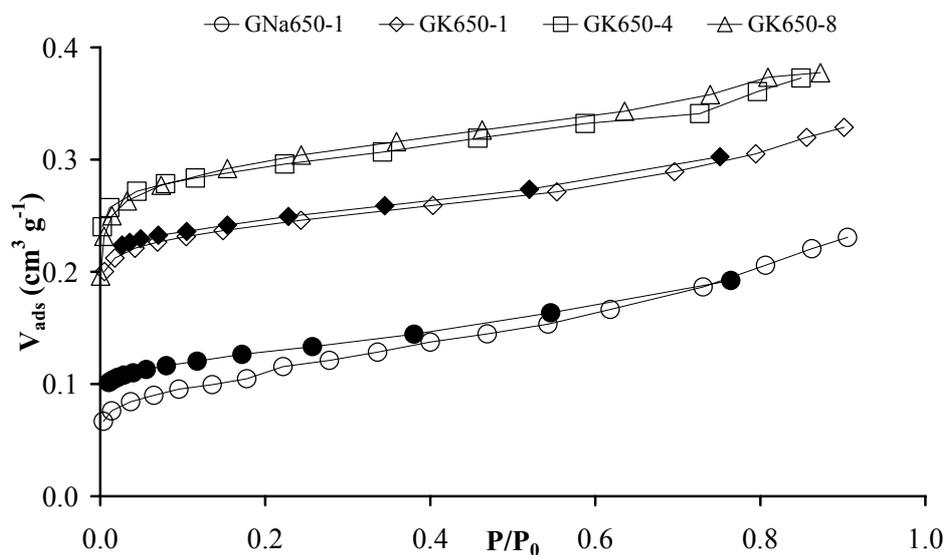


Figura 9. Isothermas de adsorción (símbolos vacíos)-desorción (símbolos llenos) de N_2 sobre las muestras obtenidas a partir de la glicólisis de PET

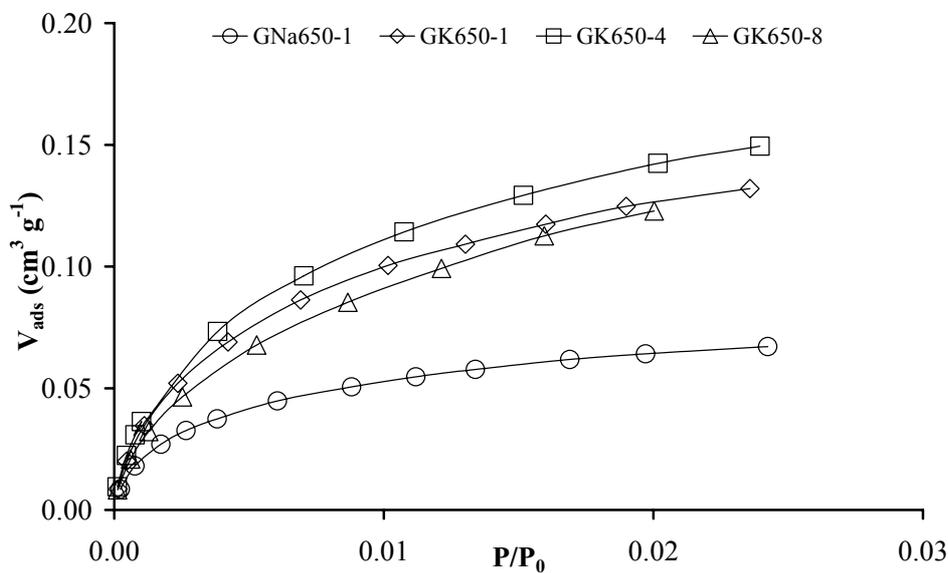


Figura 10. Isothermas de adsorción de CO_2 sobre las muestras procedentes de la glicólisis de PET

La Figura 10 recoge las isothermas de adsorción de CO₂ a 273 K para las mismas muestras. En ellas se refleja nuevamente la mayor capacidad de adsorción de las muestras preparadas en presencia de KOH. En la serie GK, se observa un aumento de la capacidad de adsorción al pasar de 1 a 4 horas de pirólisis, pero queda patente una disminución apreciable de la microporosidad llena con CO₂ al prolongar el proceso hasta 8 horas.

De las isothermas de adsorción-desorción de benceno sobre las muestras obtenidas mediante la glicólisis en medio básico (Figura 29 del apéndice) se deduce un comportamiento semejante al observado en la adsorción de N₂ a 77 K. Las isothermas de adsorción de ciclohexano y 2,2-DMB, que aparecen recogidas en el apéndice (Figuras 30 y 31) son fundamentalmente de tipo II observándose en los activados a 4 y 8 horas una coincidencia en las mismas, que además reflejan una mayor contribución de la adsorción en microporos.

En la Figura 11 se han recogido a modo de ejemplo las isothermas de adsorción de benceno, ciclohexano y 2,2-DMB sobre la muestra GK650-8. Puede verse que, además de disminuir la capacidad de adsorción al aumentar el tamaño de la molécula, la forma de la isoterma evoluciona reflejando una adsorción importante en superficie externa.

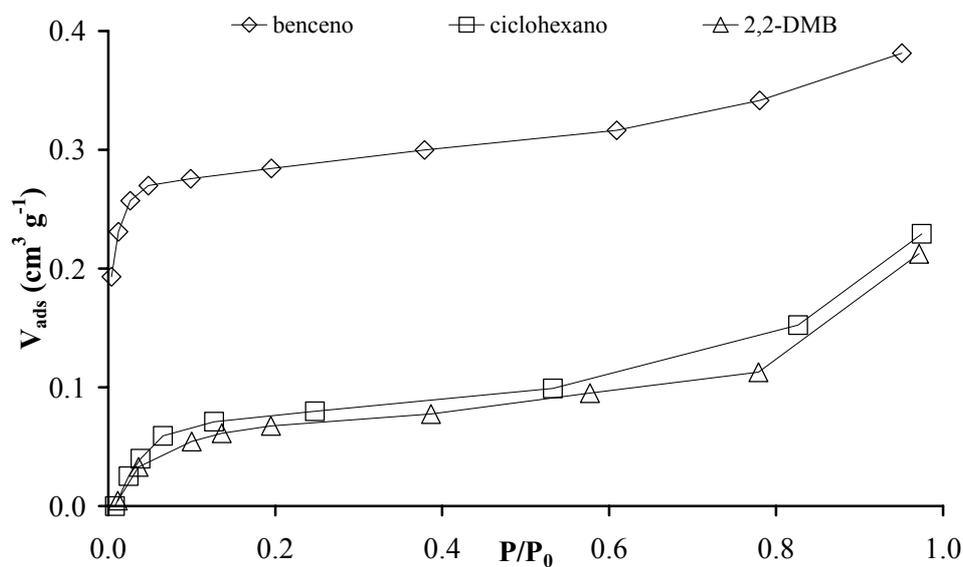


Figura 11. Isotermas de adsorção de benzeno, ciclohexano y 2,2-DMB sobre la muestra GK650-8

4.2.- Análisis de las isotermas mediante la aplicación de las ecuaciones de BET y Dubinin-Radushkevich

Las características texturales de las muestras obtenidas mediante procesos de glicólisis y carbonización, deducidas del análisis de las isotermas comentadas anteriormente, se recogen en las Tablas 8 y 9. La primera de ellas contiene la superficie específica calculada mediante la aplicación de la ecuación de BET a la adsorción de N₂ a 77 K (S_{N₂}), la superficie específica estimada a partir de los volúmenes V₀ obtenidos al aplicar la ecuación de DR a la adsorción de CO₂ a 273 K (S_{CO₂}) y la relación entre ambas, S_{N₂}/S_{CO₂}. Se observa que excepto para la muestra activada durante 8 horas, el valor de S_{N₂} es menor que S_{CO₂}. En las muestras obtenidas con KOH, al aumentar el tiempo de activación de 1 a 4 horas, las superficies de N₂ y CO₂

convergen, lo que parece indicar que se mejora la accesibilidad del nitrógeno a los microporos estrechos en los que se adsorbe el CO₂.²⁵ El que para la muestra GK650-8, S_{N₂} sea mayor que S_{CO₂} podría deberse a una mayor heterogeneidad en la porosidad de la muestra.²⁸

Tabla 8. Superficies específicas de las muestras procedentes de la glicólisis de PET

Muestra	S _{N₂} (m ² g ⁻¹)	S _{CO₂} (m ² g ⁻¹)	S _{N₂} /S _{CO₂}
GNa650-1	246	313	0.78
GK650-1	586	683	0.85
GK650-4	709	762	0.93
GK650-8	725	645	1.10

En la Tabla 9 se muestran los valores del volumen de microporos, V₀, y de otros parámetros texturales tales como la energía característica de adsorción, E₀, y la anchura media de poro, L₀, calculados aplicando la ecuación de Dubinin-Radushkevich a las isothermas de adsorción de N₂ a 77 K, de CO₂ a 273 K y de vapores orgánicos a 303 K. Asimismo, se muestran los valores del volumen de saturación, V_s, correspondiente a una presión relativa de 0.97 para la adsorción de N₂ y de los vapores. Queda patente que la muestra obtenida con NaOH presenta una microporosidad que no es accesible al N₂, ya que, aunque el volumen de microporos medido mediante N₂ es similar al medido con CO₂, ambos adsorbatos acceden a dos rangos de microporos distintos, tal y como indica el hecho de que el L₀(CO₂) sea mucho menor que L₀(N₂) y que el N₂ no exhiba problemas de difusión en las curvas de Dubinin-Radushkevich (Figura 32 del apéndice). Este hecho también pone de manifiesto que la histéresis a bajas presiones relativas que presenta la isoterma de adsorción-desorción (Figura 9) podría deberse a la distorsión de la estructura producida por un hinchamiento de las partículas durante la adsorción.^{19,23}

Para la serie GK650, el volumen de microporos estimado con CO_2 aumenta ligeramente cuando el tiempo de activación pasa de 1 a 4 horas, lo que indica la creación de microporosidad estrecha. En estas dos muestras se observa asimismo un aumento en el volumen de microporos estimado en la adsorción de N_2 . Esto puede atribuirse tanto al desarrollo de la microporosidad producido por el proceso de activación como a una mejora de la accesibilidad de este adsorbato a la microporosidad preexistente, lo que quedaría justificado por la disminución observada en $L_0(\text{N}_2)$. La prolongación del tiempo de activación a 8 horas ocasiona un ensanchamiento de la microporosidad en detrimento de la porosidad más estrecha, lo que queda reflejado en el aumento observado en L_0 para la adsorción de N_2 y en la disminución de $V_0(\text{CO}_2)$.

La Tabla 9 recoge asimismo los valores de los parámetros texturales obtenidos al aplicar la ecuación de Dubinin-Radushkevich a la adsorción de vapores a 303 K. Se observa que los parámetros correspondientes a la adsorción de benceno son muy semejantes a los de N_2 a 77 K, poniendo de manifiesto que ambos adsorbatos acceden a los mismos poros. Las diferencias entre V_0 y V_s y la forma de las isothermas correspondientes a los tres vapores (Figuras 29 a 31 del apéndice) indican que parte de la adsorción se lleva a cabo en el rango de microporos más anchos, alrededor de 2 nm, y en superficie externa.

Para ciclohexano y 2,2-DMB, los valores de E_0 obtenidos de las curvas de DR, recogidas en las Figuras 34 y 35 del apéndice, corroboran la idea de que la mayor parte de la adsorción de estos vapores tiene lugar en poros del orden de 2 nm y en superficie externa.

Tabla 9. Parámetros de Dubinin-Radushkevich para las muestras procedentes de la glicólisis de PET

Muestra	adsorbato	V_0 (cm ³ g ⁻¹)	E_0 (kJ mol ⁻¹)	L_0 (nm)	Intervalo de P/P ₀	V_s
GNa650-1	nitrógeno	0.10	16.98	1.41	$4 \cdot 10^{-3}$ - $6 \cdot 10^{-2}$	0.23
	CO ₂	0.11	34.58	0.47	$8 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-2}$	-
	benceno	0.11	14.90	1.61	$2 \cdot 10^{-2}$ - 10^{-2}	0.23
	ciclohexano	0.03	8.29	-	-	0.18
	2,2-DMB	0.03	7.35	-	-	0.18
GK650-1	nitrógeno	0.23	24.70	0.81	$5 \cdot 10^{-3}$ - $7 \cdot 10^{-2}$	0.33
	CO ₂	0.24	31.59	0.53	10^{-4} - $2 \cdot 10^{-2}$	-
	benceno	0.23	24.59	0.82	$2 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-1}$	0.32
	ciclohexano	0.04	7.27	-	-	0.21
	2,2-DMB	0.04	7.35	-	-	0.19
GK650-4	nitrógeno	0.29	26.67	0.71	$2 \cdot 10^{-3}$ - $8 \cdot 10^{-2}$	0.38
	CO ₂	0.26	32.10	0.52	10^{-4} - 10^{-2}	-
	benceno	0.29	26.26	0.73	$2 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-1}$	0.37
	ciclohexano	0.09	9.28	-	-	0.23
	2,2-DMB	0.07	7.39	-	-	0.20
GK650-8	nitrógeno	0.29	22.00	1.01	$3 \cdot 10^{-4}$ - 10^{-2}	0.38
	CO ₂	0.23	30.93	0.55	10^{-3} - $2 \cdot 10^{-2}$	-
	benceno	0.30	22.33	0.99	$2 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-1}$	0.38
	ciclohexano	0.09	10.32	-	-	0.23
	2,2-DMB	0.08	7.70	-	-	0.21

4.3.- Aplicación del método α_s a las isotermas de adsorción de N₂

La Figura 12 recoge las curvas obtenidas al aplicar el método alfa a las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K sobre las muestras procedentes de la glicólisis del PET. En ella se puede observar que la muestra preparada con NaOH (GNa650-1) presenta una curva la cual, como ya se ha comentado, es característica de materiales en los que el N₂ se adsorbe en una microporosidad relativamente ancha y heterogénea.^{27,33} El escalón observado a $\alpha > 1$ evidencia

la adsorción en supermicroporos mediante un proceso de “quasi-condensación” capilar.^{30,31} Las muestras procedentes de la glicólisis con KOH presentan curvas de tipo α -2, con desviaciones a bajos valores de α o líneas rectas entre $0.5 < \alpha < 0.7$ que cortan al eje de ordenadas a valores positivos, debidas a un proceso de llenado primario en microporos pequeños.^{27,30,31,33} Asimismo, se observa un escalón a valores de $\alpha > 1$, que puede deberse al llenado de un rango de supermicroporos ancho y heterogéneo, en los que hay una adsorción importante aunque menor que la que tiene lugar en microporos de anchura media de 0.7-0.8 nm.

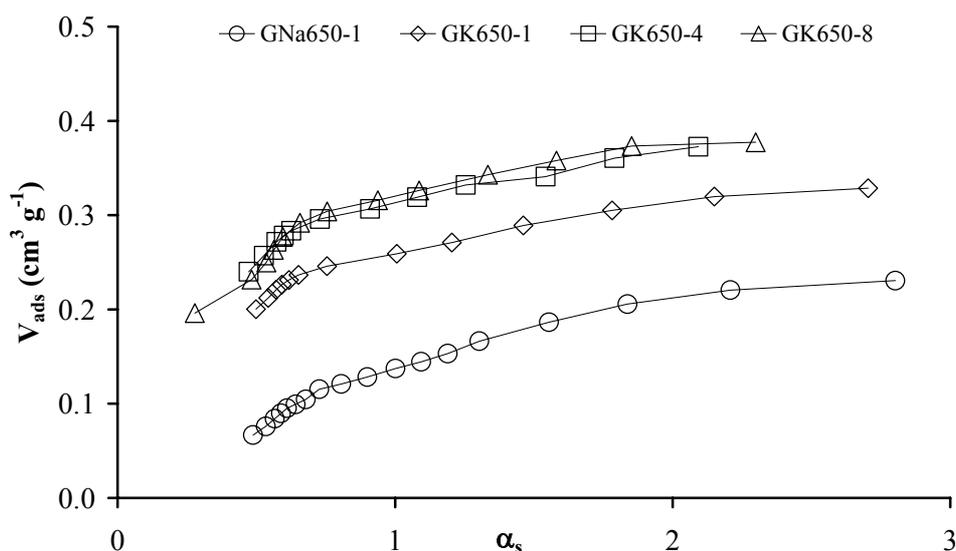


Figura 12. Aplicación del método alfa a la adsorción de N₂ para las muestras procedentes de la glicólisis de PET

En la Tabla 10 se encuentran los parámetros calculados a partir de estas curvas, de la forma descrita en el capítulo II de esta memoria, tales como el volumen total de microporos, V_{mic} (α_s), y la superficie de microporos, S_{mic} (α_s). Nuevamente se incluyen, con fines

comparativos, los valores de las superficies de BET, S_{BET} , y del volumen de microporos determinado mediante DR, V_0 (DR, N_2).

Tabla 10. Parámetros calculados a partir de la aplicación del método alfa a las isothermas de adsorción de N_2

Muestra	$S_{\text{mic}} (\alpha_s)$	S_{BET}	$V_{\text{mic}} (\alpha_s)$	V_0 (DR, N_2)
GNa650-1	228	246	0.16	0.11
GK650-1	593	586	0.28	0.23
GK650-4	736	709	0.29	0.29
GK650-8	722	725	0.32	0.29

Para las muestras de la serie GK650, los valores de $S_{\text{mic}} (\alpha_s)$ son muy similares a las áreas determinadas mediante la ecuación de BET. Esto apoya la consideración hecha anteriormente acerca de que la adsorción se produce mediante un llenado primario en poros cuya anchura corresponde al doble del tamaño molecular del adsorbato, lo que está a su vez de acuerdo con los valores de L_0 estimados a partir de la aplicación de Dubinin-Radushkevich a las isothermas de adsorción de N_2 (Tabla 9). Finalmente, para las muestras obtenidas con KOH, el valor del volumen de microporos calculado mediante el método alfa (Tabla 10) es intermedio entre el volumen de saturación, V_s , y el obtenido mediante DR, V_0 , (Tabla 9) lo que apoya la consideración de una contribución por parte de microporos más anchos al proceso de adsorción.

IV.- CONCLUSIONES

1. Se ha puesto a punto un nuevo método para preparar carbones activados a partir de la hidrólisis básica con NaOH o KOH y la glicólisis del politereftalato de etileno. Con él se ha conseguido reducir la eliminación de compuestos volátiles contaminantes en el transcurso del proceso de pirólisis y aumentar hasta más del doble el rendimiento en carbón respecto a la pirólisis y activación del plástico.
2. El precursor obtenido a partir la hidrólisis básica está formado por tereftalato alcalino e hidróxido alcalino en exceso. El proceso de pirólisis es el mismo para ambas sales, sódica y potásica, si bien las reacciones que tienen lugar dependen en gran medida de la temperatura de pirólisis. A 1073 K no se obtiene carbón a partir del precursor sódico debido a que el gran exceso de NaOH presente favorece la total gasificación del residuo carbonoso.
3. El precursor obtenido a partir de la glicólisis en medio básico está formado por una mezcla de oligómeros (ésteres etílicos) que, al ser pirolizados, favorecen la formación de carbón amorfo que se deposita en los poros del material carbonoso.
4. El tiempo de pirólisis no afecta a la microporosidad accesible al CO₂, observándose que son otros factores, tales como la naturaleza del hidróxido presente en el precursor y la temperatura a la que se lleva a cabo la pirólisis, los que afectan al volumen de microporos accesible a este adsorbato.

5. A pesar de que la cantidad de NaOH en el precursor correspondiente es mucho mayor que el contenido en KOH del otro precursor, la porosidad de los carbones obtenidos a partir del primero está mucho menos desarrollada, lo que pone de manifiesto que el NaOH es un agente activante menos efectivo que el KOH.
6. La pirólisis a 923 K de las muestras preparadas a partir del precursor potásico produce unos carbones que presentan una microporosidad estrecha y homogénea. Cuando ésta se lleva a cabo a 1073 K se obtienen muestras con mayor capacidad de adsorción, más heterogéneas y con poros de anchura media mayor. Ello es debido a que a esa temperatura el efecto del agente activante (K_2O procedente de la descomposición del K_2CO_3) se hace más importante, produciéndose la gasificación del carbón y aumentando el volumen y tamaño de poros.
7. El uso de etilenglicol como agente solvolítico en la despolimerización del PET da como resultado carbones con un rendimiento menor en material carbonoso y una capacidad de adsorción similar a la de los carbones obtenidos a partir de la hidrólisis, aunque con una microporosidad algo más estrecha y homogénea.

V.- REFERENCIAS:

1. Karayannidis G. P.; Chatziavgoustis A. P.; Achilias D. S, *Advances in Polymer Technology* **21**:250, 2002.
2. Paszun D.; Szychaj T., *Industrial Engineering Chemical Research* **36**:1373, 1997.
3. Illán Gómez M. J.; García García A.; Salinas Martínez de Lecea C.; Linares Solano A., *Energy and Fuels* **10**:1108, 1996.

4. Domingo García M.; Fernández Morales I.; López Garzón F. J.; Moreno Castilla C., *Langmuir* **13**:1218, 1997.
5. Wood G. O.; *Carbon* **30**:593, 1992.
6. Ainscough A. N.; Dollimore D., *Langmuir* **3**:708, 1987.
7. Wendlandt W. W. M., en *Thermal Methods of Analysis*. Interscience Publishers, New York, 1964.
8. Addoun A.; Dentzer J.; Ehrburger P., *Carbon* **40**:1140, 2002.
9. Teng, H.; Hsu, L.-Y., *Industrial and Engineering Chemistry Research* **38**:2947, 1999.
10. Yoshizawa N.; Maruyama K.; Yamada Y.; Ishikawa E.; Kobayashi M.; Toda Y.; Shiraishi M., *Fuel* **81**:1717, 2002.
11. Lillo Ródenas M. A.; Cazorla Amorós D.; Linares Solano A., *Carbon* **41**:267, 2003.
12. Moreno Castilla C.; Ferro García M. A.; Joly J. P.; Bautista Toledo I.; Carrasco Marín F.; Rivera Utrilla J., *Langmuir* **11**:4386, 1995.
13. Domingo García M.; Fernández Morales I.; López Garzón F. J.; Moreno Castilla C.; Pyda M., *Journal of Colloid and Interface Science* **176**:128, 1995.
14. Domingo García M.; López Garzón F. J.; Moreno Castilla C.; Pyda M., *Journal of Physical Chemistry B* **101**:8191, 1997.
15. Zawadzki J., en *Chemistry and Physics of Carbon* Vol. 21. P. A. Thrower (Ed.), Marcel Dekker. New York, 1989.
16. Shindo A.; Izumino K., *Carbon* **32**:1233, 1994.
17. Fanning P. E.; Vannice M.A., *Carbon* **31**:721, 1993.
18. Gómez Serrano V.; Píriz Almeida F.; Durán Valle C. J.; Pastor Villegas J., *Carbon* **37**:1517, 1999.
19. Gregg S.J.; Sing S.W., en *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, London, 1982.

20. Rodríguez Reinoso F.; Martín Martínez J. M.; Linares Solano A.; Torregrosa R., en *Characterization of Porous Solids II*, F. Rodríguez Reinoso; J. Rouquerol, K. S. W. Sing (Ed.). Elsevier, Amsterdam, 1991.
21. Martínez Alonso A.; Jamond M.; Montes Morán M. A.; Tascón J. M. D., *Microporous Materials* **11**:303, 1997.
22. Rodríguez Reinoso F.; Linares Solano A.; en *Chemistry and Physics of Carbons* Vol. 21, P. A. Thrower (Ed.), Dekker, New York, 1989.
23. Bailey A.; Cadenhead D. A.; Davies D.; Everett D. H.; Miles A., *Trans Faraday Society*, **67**:231, 1971.
24. Matsumoto A.; Zhao J. X.; Tsutsumi K., *Langmuir* **13**:496, 1997.
25. Garrido J.; Linares Solano A.; Martín Martínez J. M.; Molina Sabio M.; Rodríguez Reinoso F.; Torregrosa R., *Langmuir* **3**:76, 1987.
26. McEnaney B., *Carbon* **26**:267, 1988.
27. Sellés Pérez M. J.; Martín Martínez J. M., *Fuel* **70**:877, 1991.
28. Vishnyakov A.; Ravikovitch P. I.; Neimark A. V., *Langmuir* **15**:8736, 1999.
29. László K.; Bóta A.; Nagy L.G.; *Carbon* **38**:1965, 2000.
30. Kaneko K.; Ishii C.; Ruike M.; Kuwabara H., *Carbon* **30**:1075, 1992.
31. Setoyama N.; Suzuki T.; Kaneko K., *Carbon* **36**:1459, 1998.
32. Roberts R. A.; Sing K. S. W.; Tripathi V., *Langmuir* **3**:331, 1987.
33. Rouquerol F.; Rouquerol J.; Sing K., en *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, Londres, 1999.

APÉNDICE

CAPÍTULO V

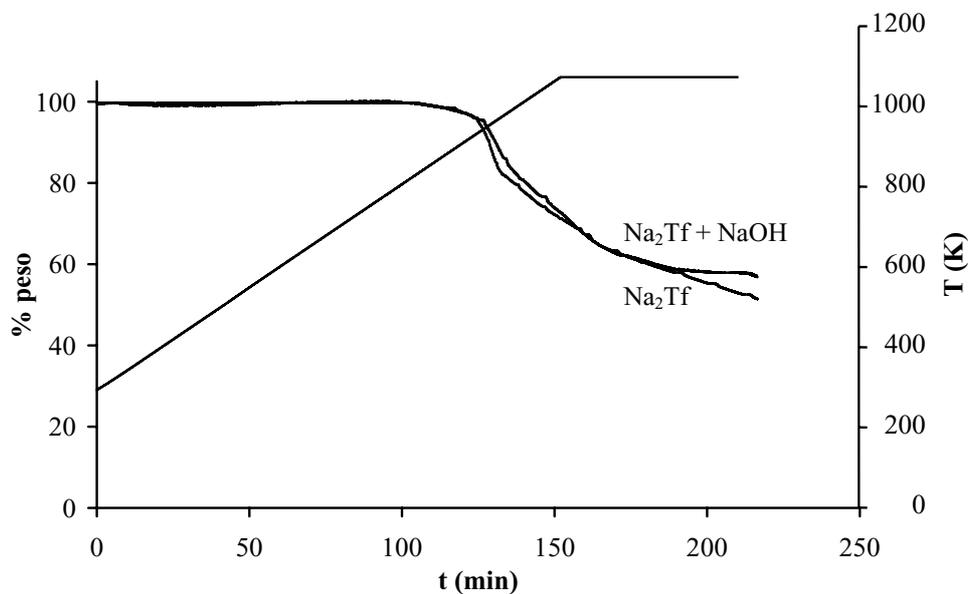


Figura 1. TG de los productos obtenidos de la hidrólisis básica de PET con NaOH

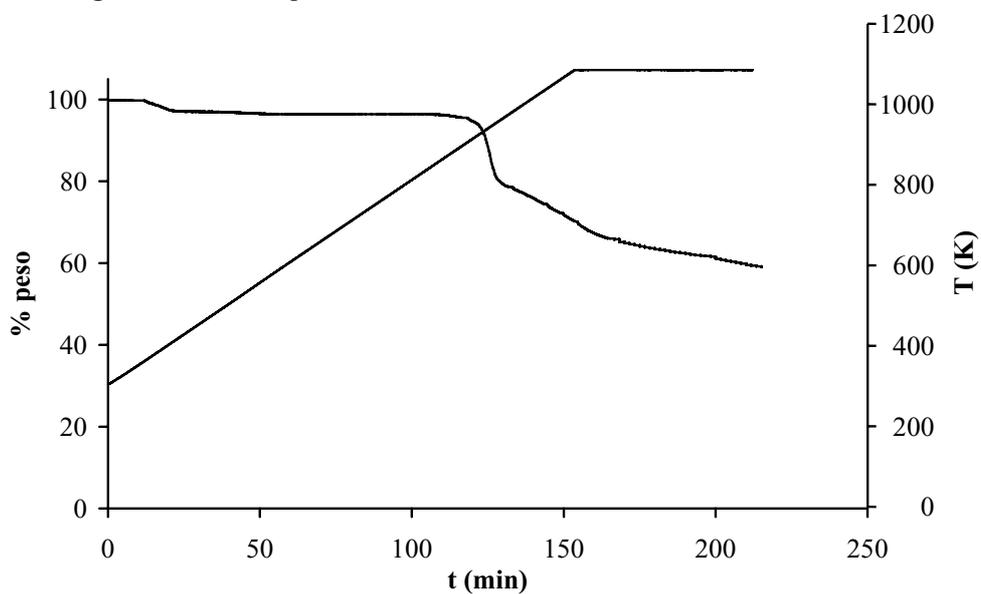


Figura 2. TG de los productos obtenidos de la glicólisis básica de PET con KOH

Tabla 1. Bandas de FTIR más significativas

Nº de onda (cm ⁻¹)	Vibración	Asignación
3440	O-H	Grupos fenólicos y carboxílicos
3030	C-H	Estructuras aromáticas
2920, 2850	C-H	Estructuras alifáticas (CH ₂ y CH ₃)
1760, 1710	C=O	Grupos carboxílicos, carbonílicos o lactónicos
1590	C=C	Grupos carbonílicos conjugados con un sistema aromático
1480-1380	O-C-O	Estructuras carboxil-carbonatos, éteres (cíclicos o puente entre anillos)
1200-1100	C-O	Grupos oxigenados

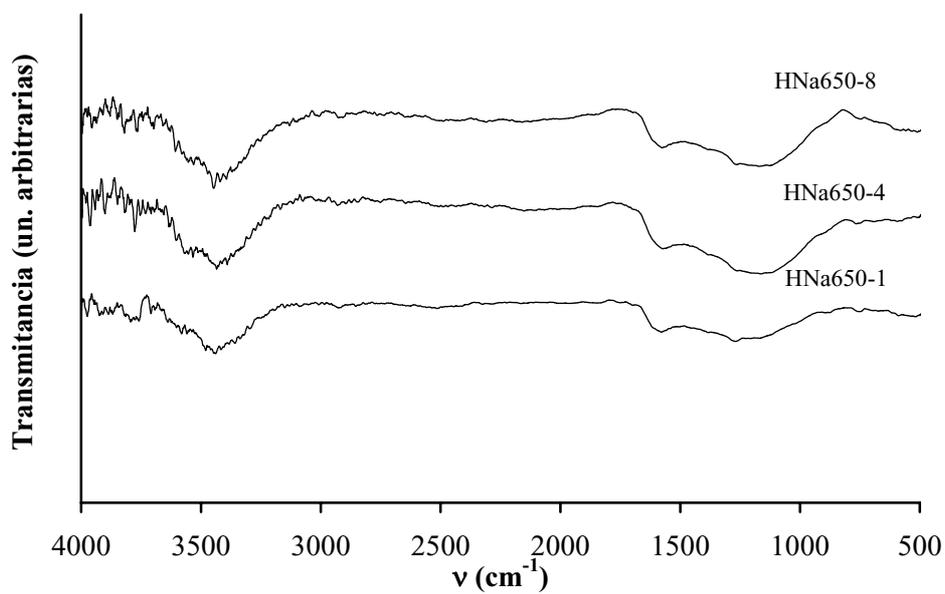


Figura 3. Espectros de FTIR de las muestras procedentes de la hidrólisis básica con NaOH

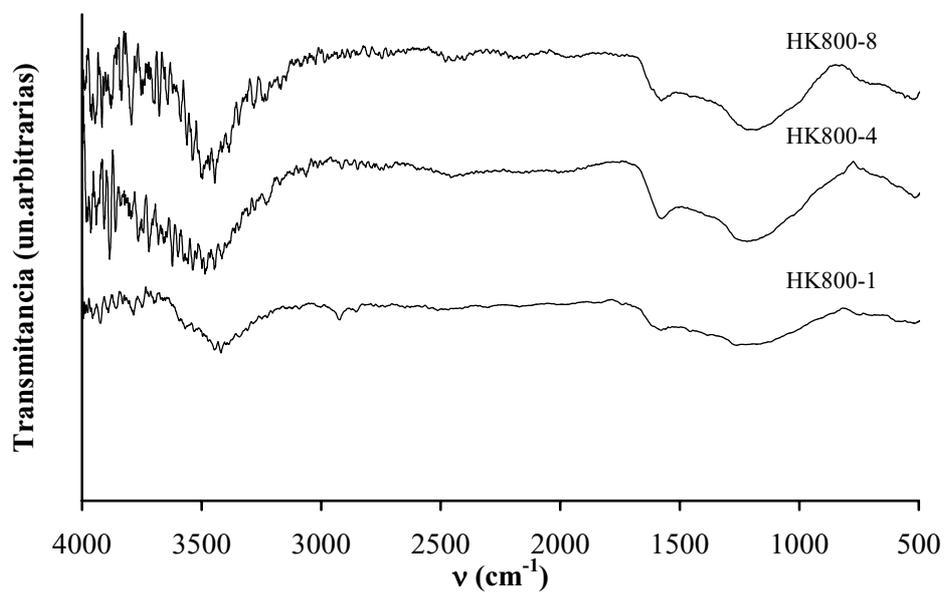


Figura 4. Espectros de FTIR de las muestras procedentes de la hidrólisis básica con KOH

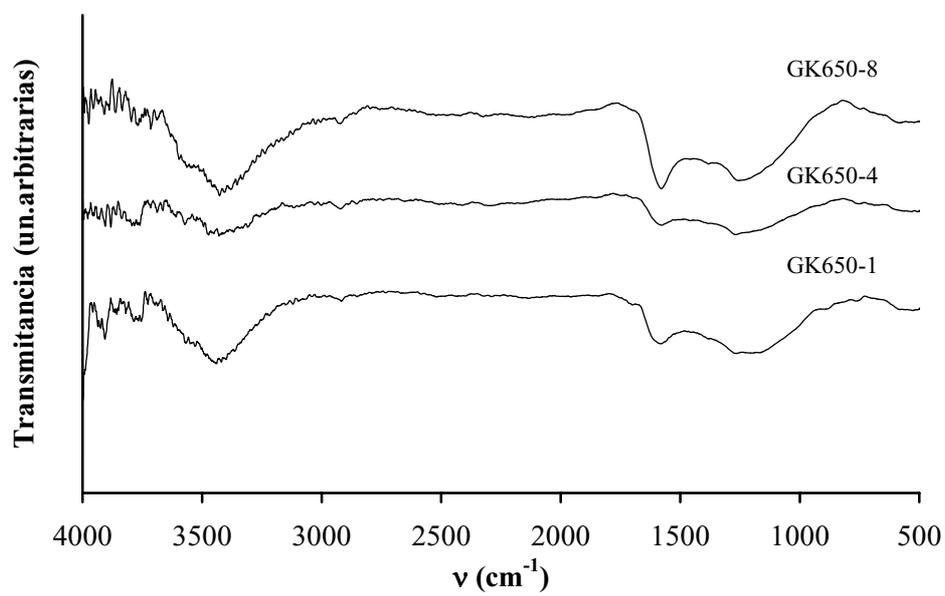


Figura 5. Espectros de FTIR de las muestras procedentes de la glicólisis básica con KOH

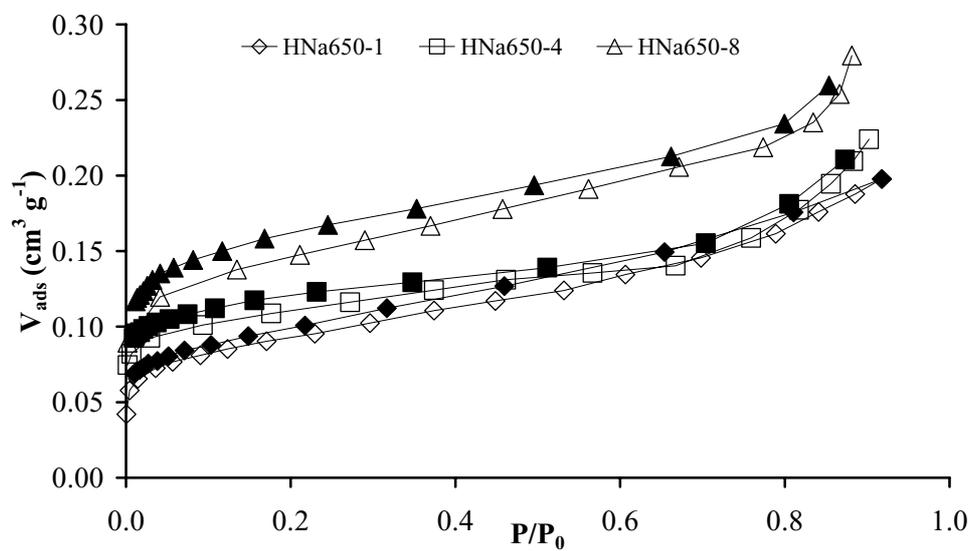


Figura 6. Isothermas de adsorción (símbolos vacíos)-desorción (símbolos rellenos) de N₂ para las muestras de la serie HNa650

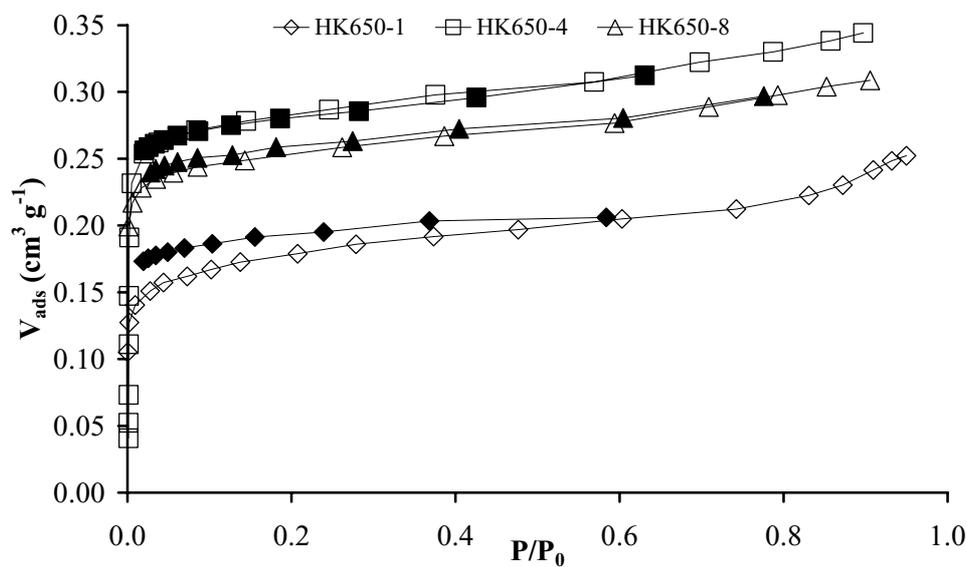


Figura 7. Isothermas de adsorción (s. vacíos)-desorción (s. rellenos) de N_2 para la serie HK650

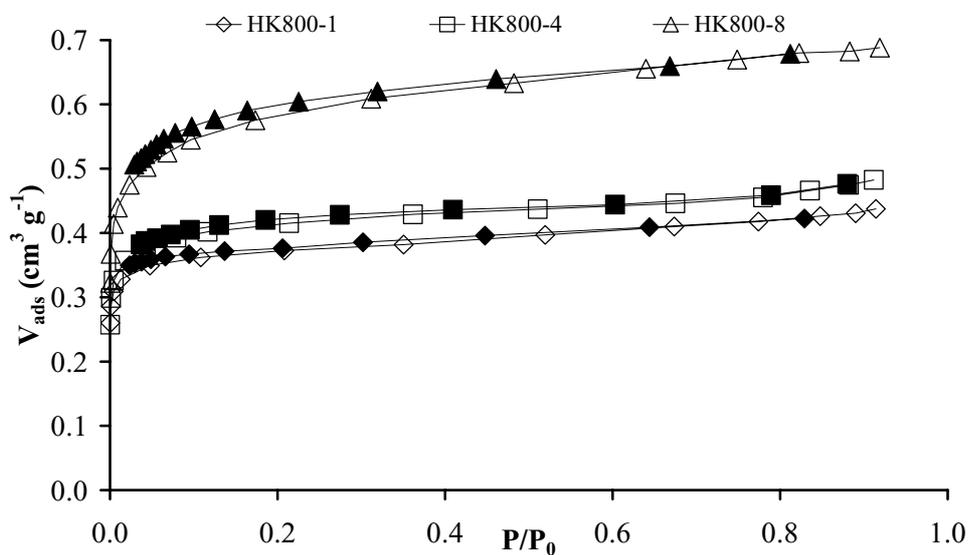


Figura 8. Isothermas de adsorción (s. vacíos)-desorción (s. rellenos) de N_2 para la serie HK800

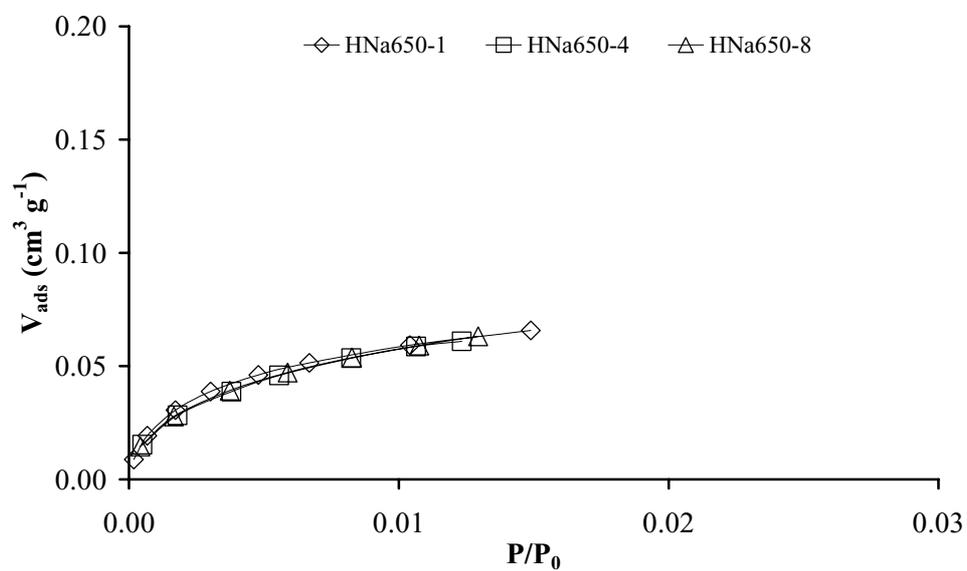


Figura 9. Isothermas de adsorción de CO₂ para la serie HNa650

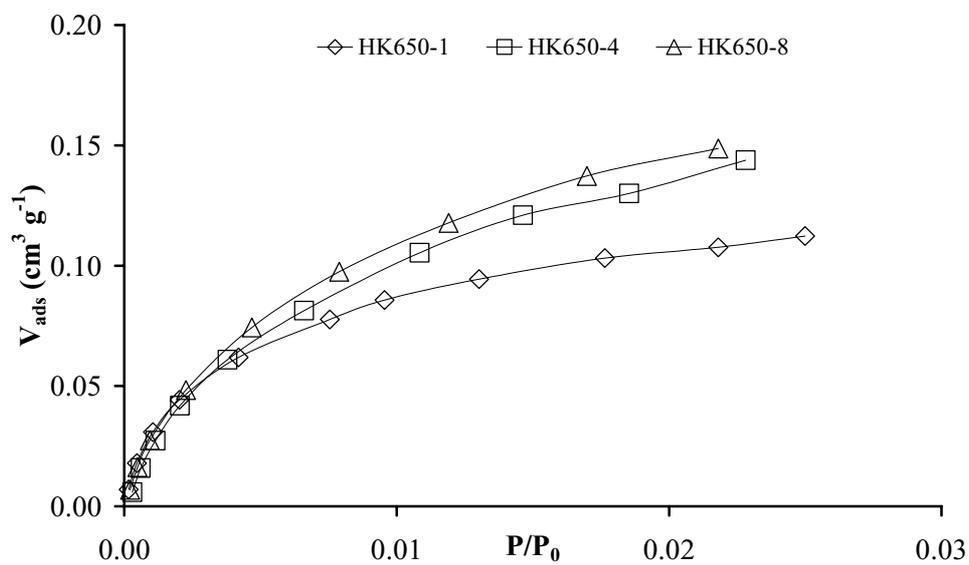


Figura 10. Isothermas de adsorción de CO₂ para la serie HK650

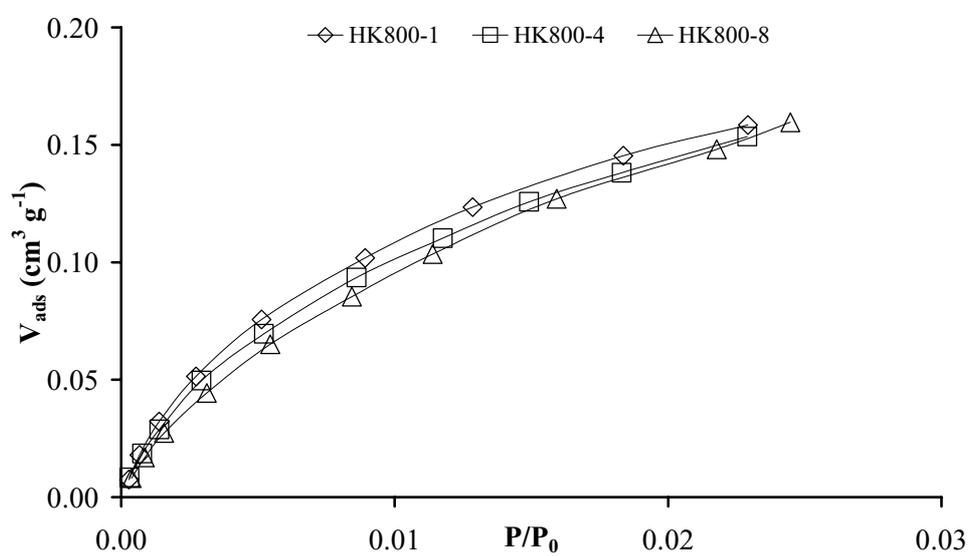


Figura 11. Isothermas de adsorción de CO₂ para la serie HK800

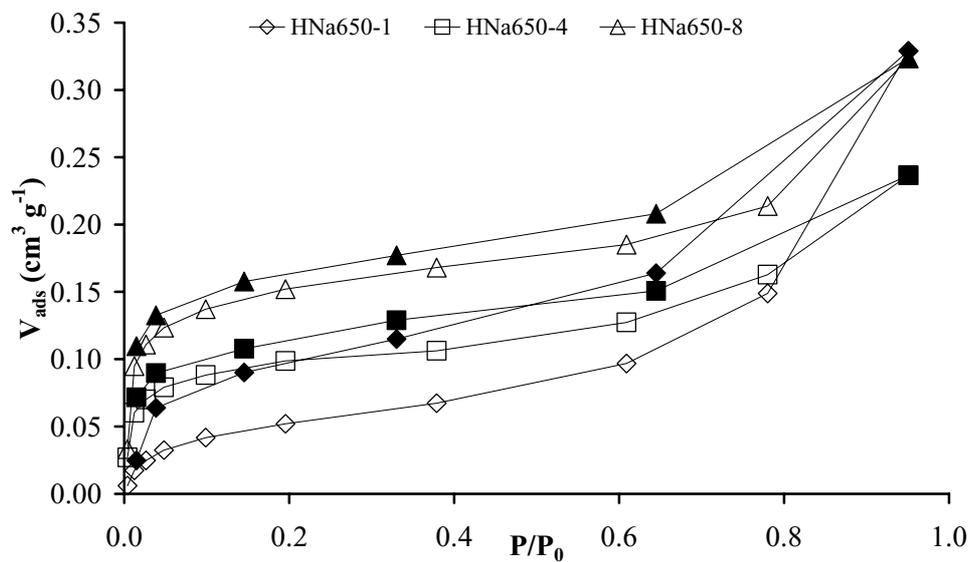


Figura 12. Isothermas de adsorción (s. vacíos)-desorción (s. rellenos) de benceno para la serie HNa650

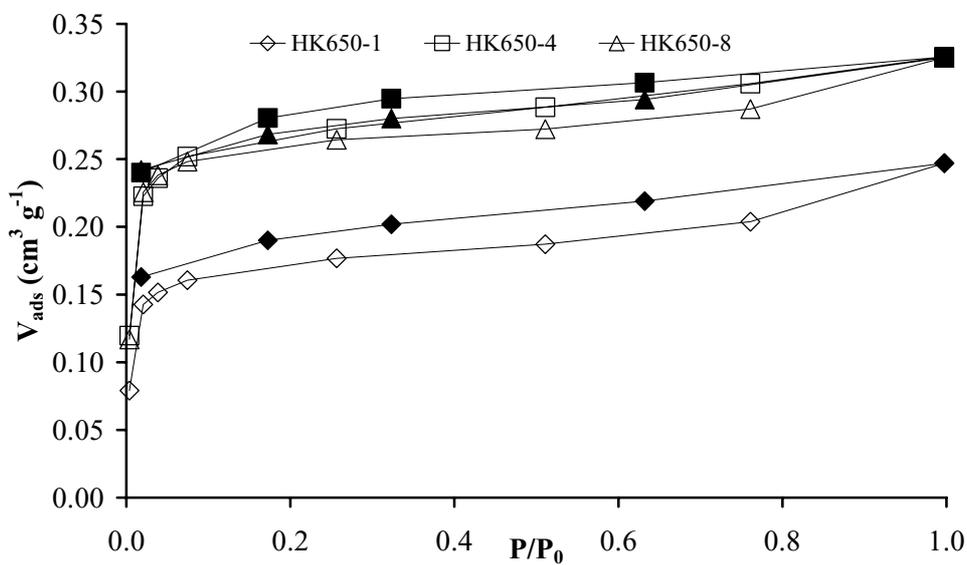


Figura 13. Isothermas de adsorción (s. vacíos)-desorción (s. rellenos) de benceno para la serie HK650

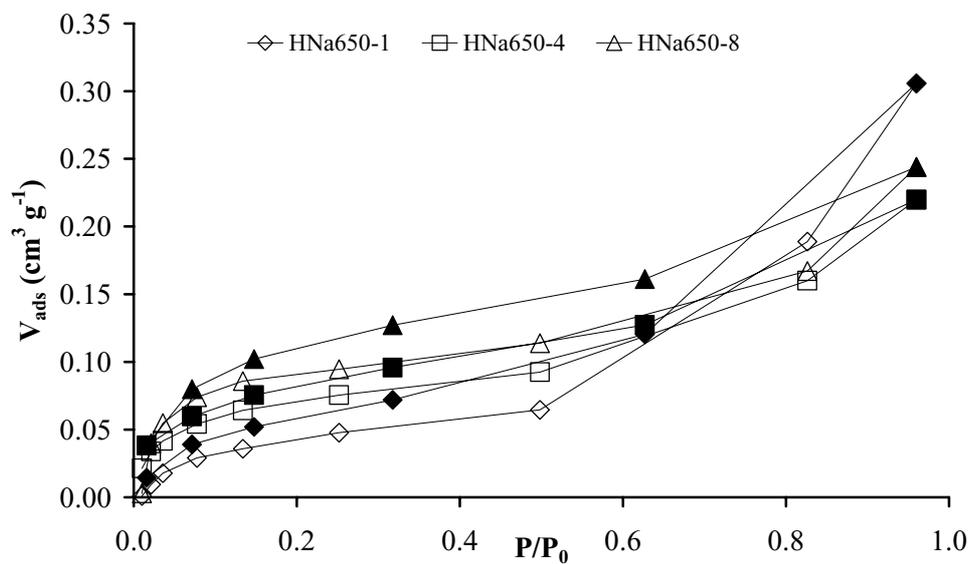


Figura 14. Isothermas de adsorción (s. vacíos)-desorción (s. rellenos) de ciclohexano para la serie HNa650

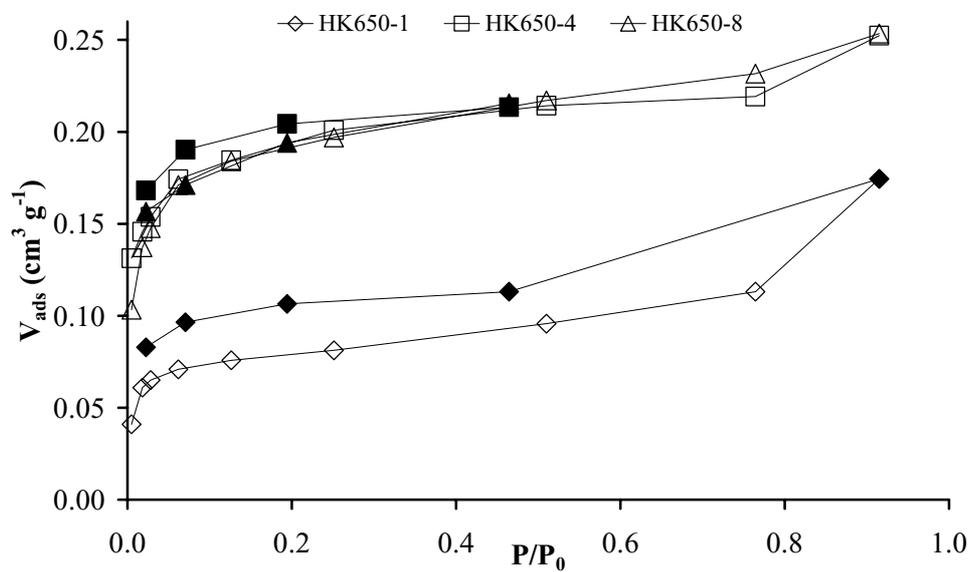


Figura 15. Isothermas de adsorción (s. vacíos)-desorción (s. rellenos) de ciclohexano para la serie HK650

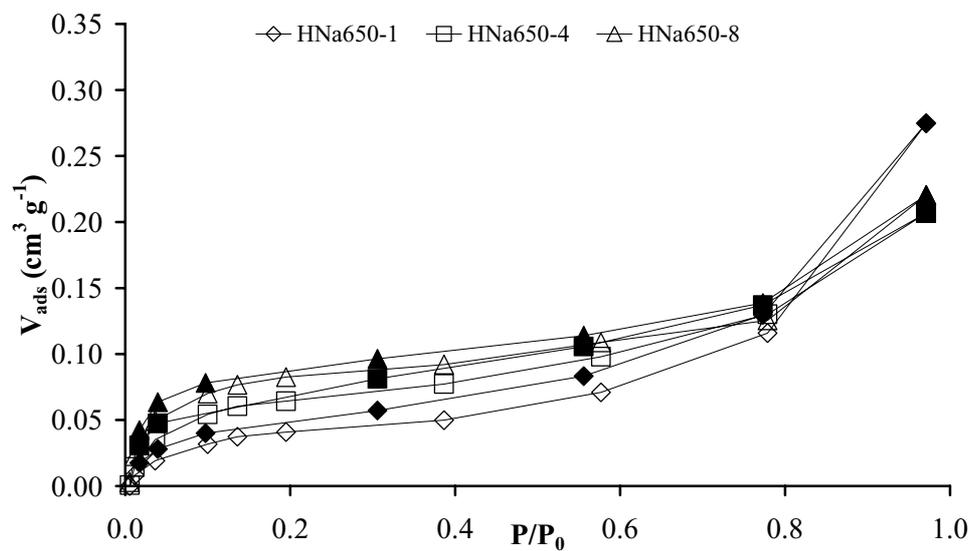


Figura 16. Isotermas de adsorción (s. vacíos)-desorción (s. rellenos) de 2,2-DMB para la serie HNa650

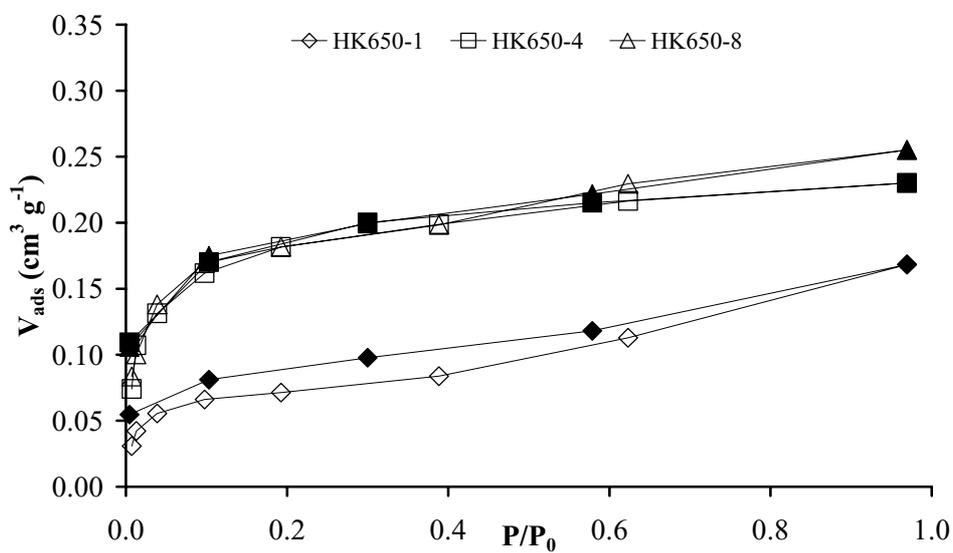


Figura 17. Isotermas de adsorción (s. vacíos)-desorción (s. rellenos) de 2,2-DMB para la serie HK650

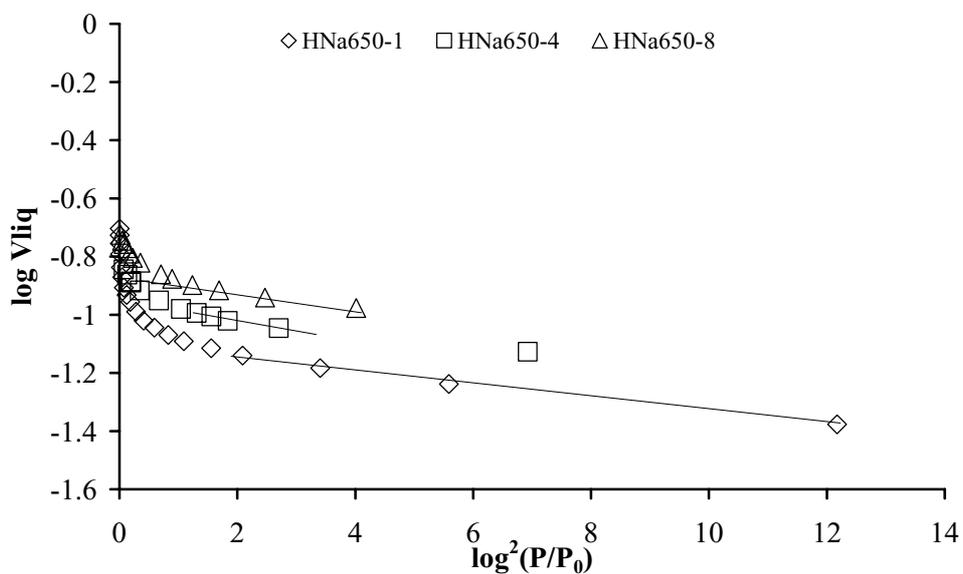


Figura 18. Curvas de Dubinin-Radushkevich para la adsorción de N_2 sobre la serie HNa650

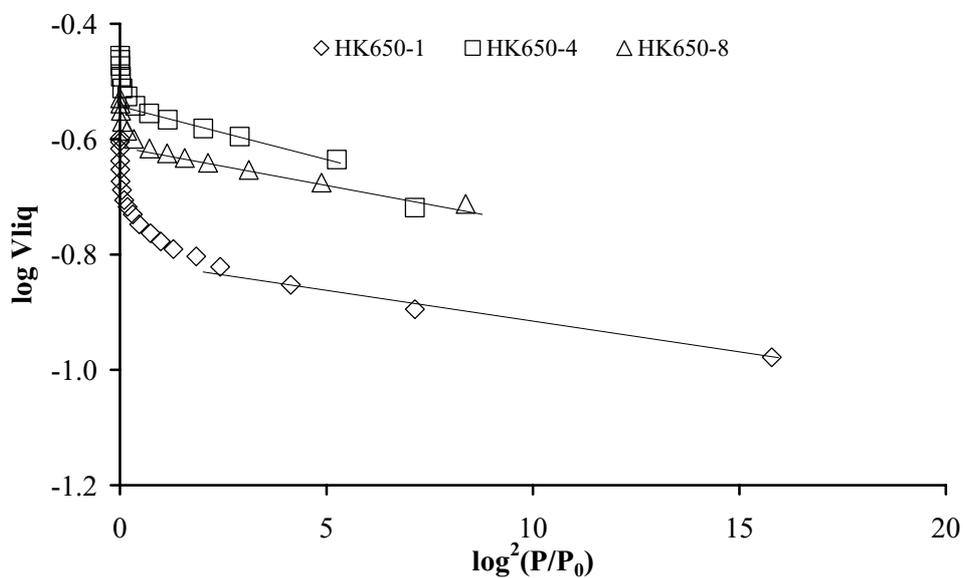


Figura 19. Curvas de Dubinin-Radushkevich para la adsorción de N_2 sobre la serie HK650

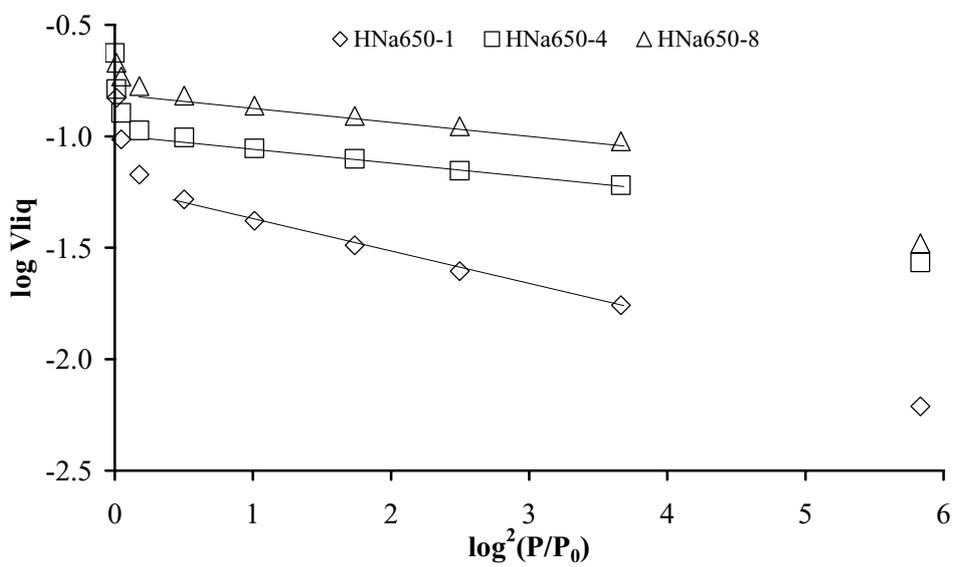


Figura 20. Curvas de Dubinin-Radushkevich para la adsorción de benceno sobre la serie HNa650

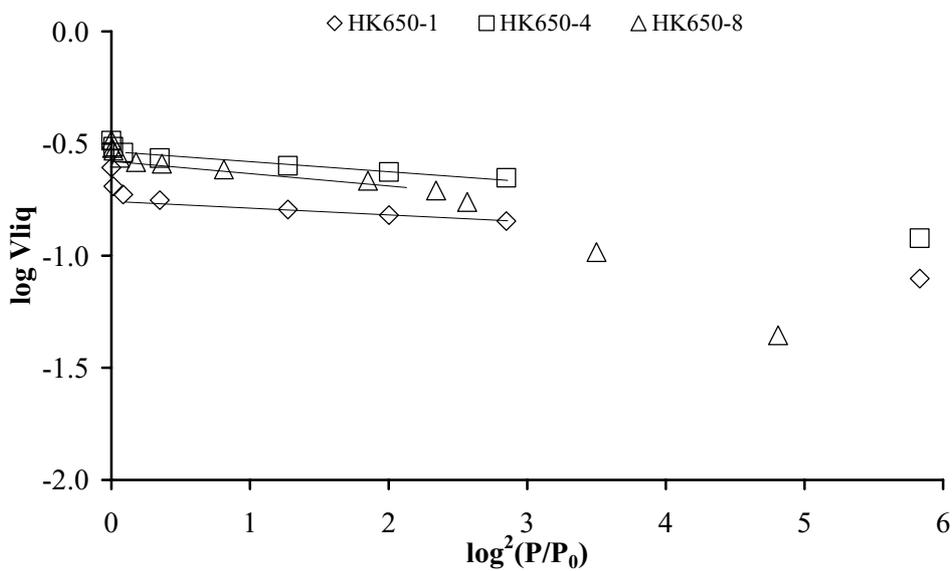


Figura 21. Curvas de Dubinin-Radushkevich para la adsorción de benceno sobre la serie HK650

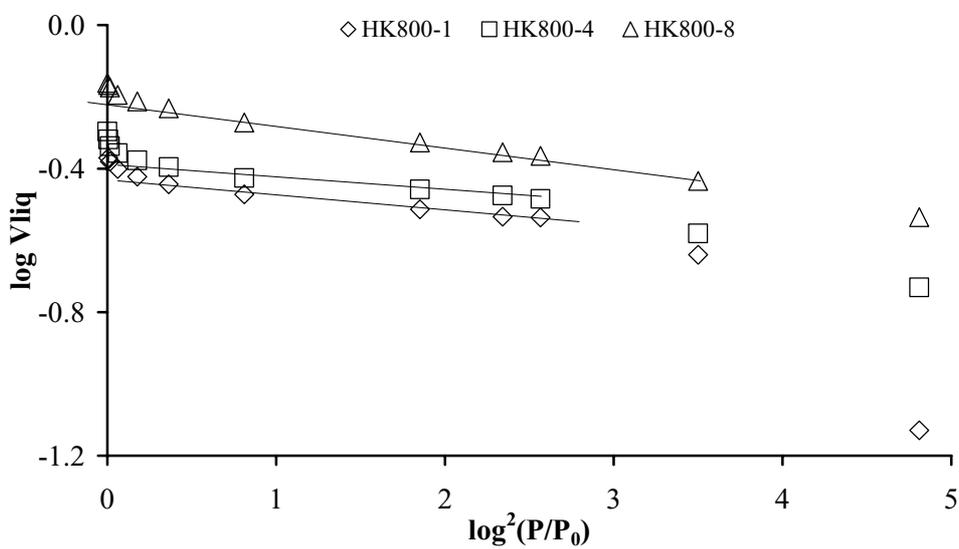


Figura 22. Curvas de Dubinin-Radushkevich para la adsorción de benceno sobre la serie HK800

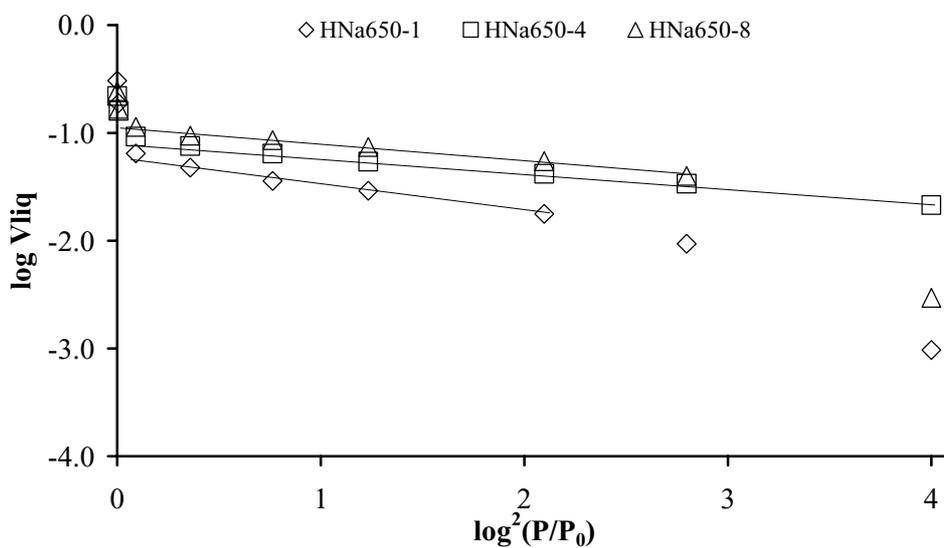


Figura 23. Curvas de Dubinin-Radushkevich (D-R) para la adsorción de ciclohexano sobre la serie HNa650

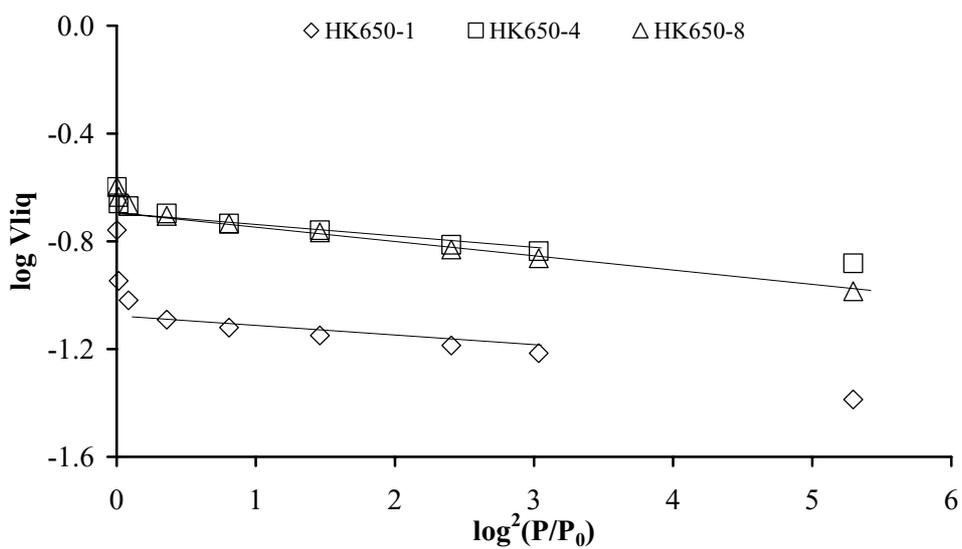


Figura 24. Curvas de D-R para la adsorción de ciclohexano sobre la serie HK650

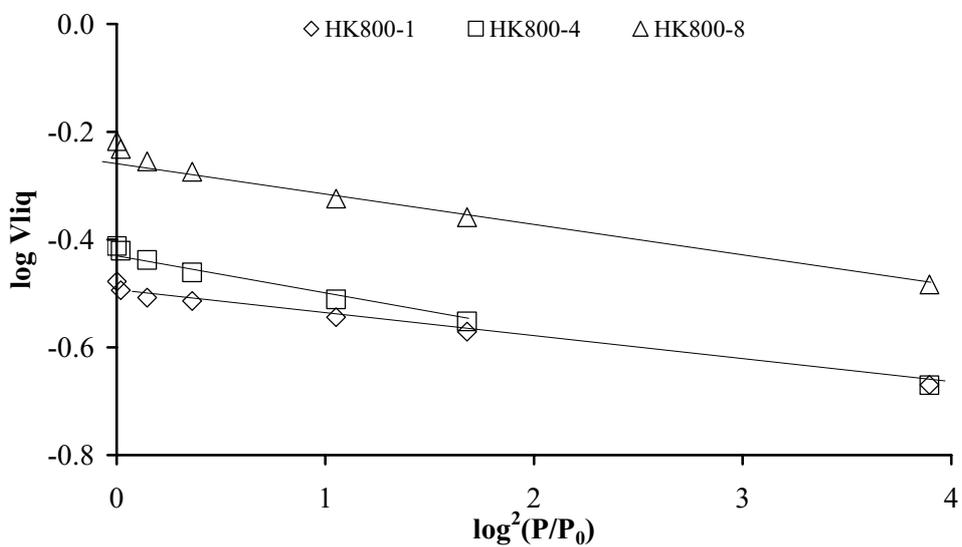


Figura 25. Curvas de D-R para la adsorción de ciclohexano sobre la serie HK800

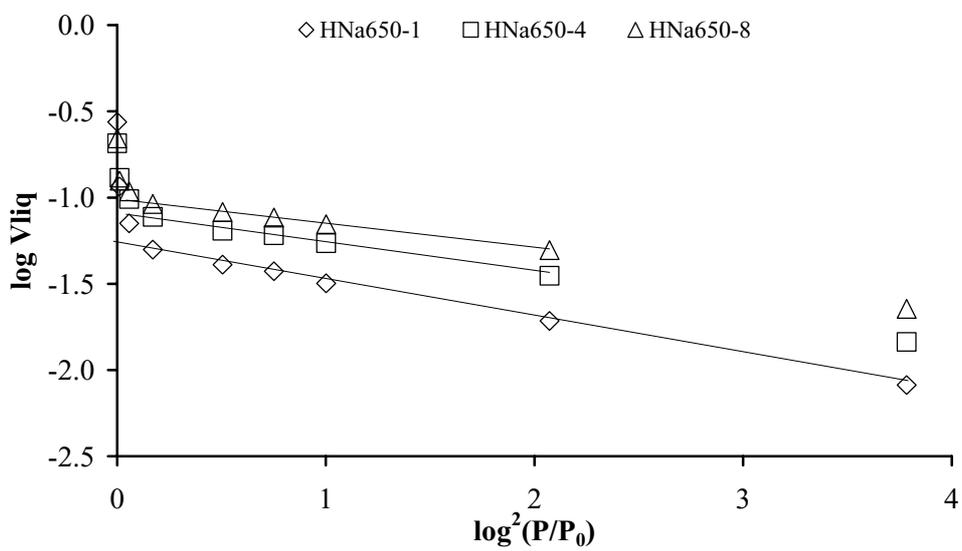


Figura 26. Curvas de Dubinin-Radushkevich para la adsorción de 2,2-DMB sobre la serie HNa650

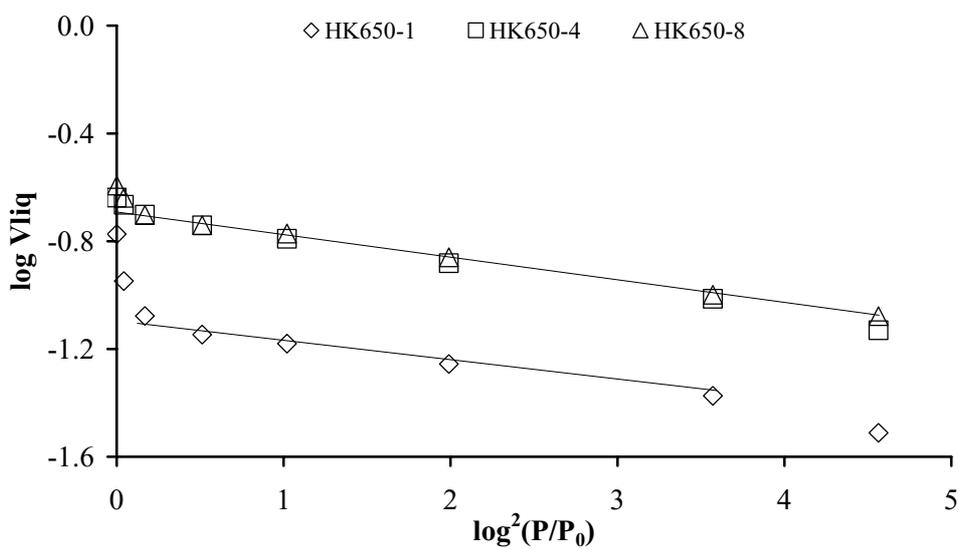


Figura 27. Curvas de D-R para la adsorción de 2,2-DMB sobre la serie HK650

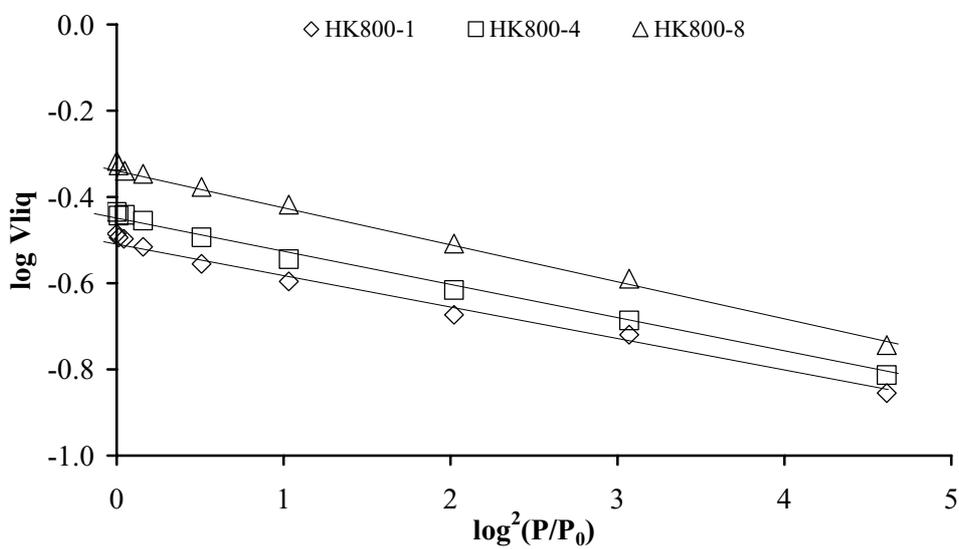


Figura 28. Curvas de D-R para la adsorción de 2,2-DMB sobre la serie HK800

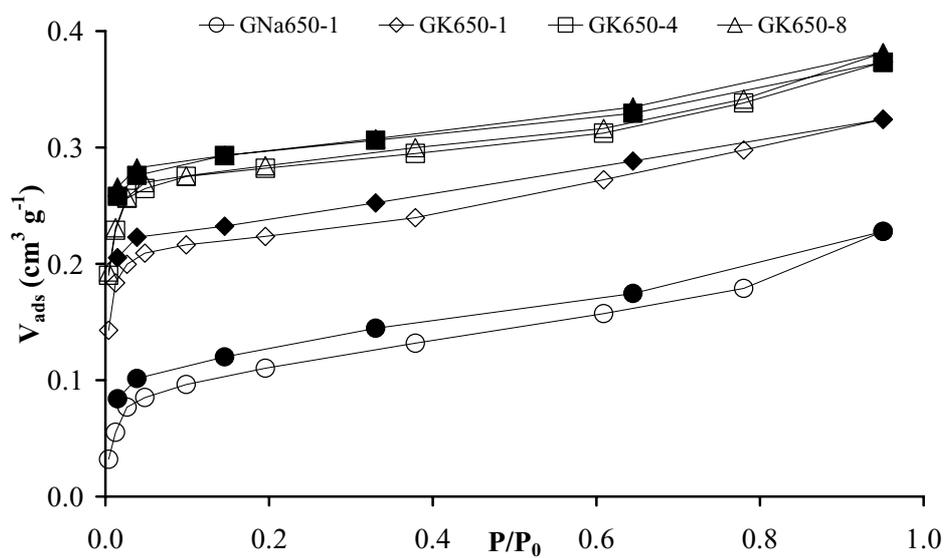


Figura 29. Isothermas de adsorción (s. vacíos)-desorción (s. rellenos) de benceno para las muestras procedentes de la glicólisis de PET

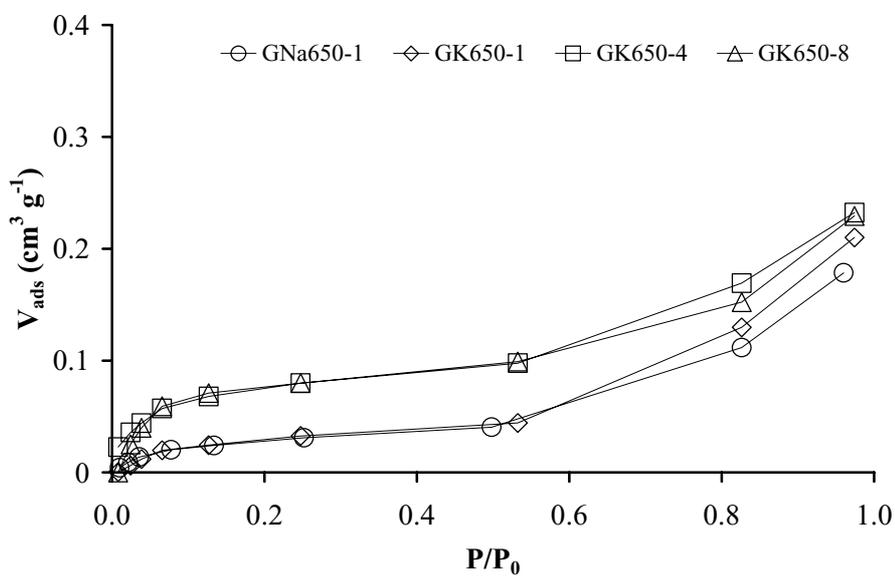


Figura 30. Isothermas de adsorción de ciclohexano para las muestras procedentes de la glicólisis de PET

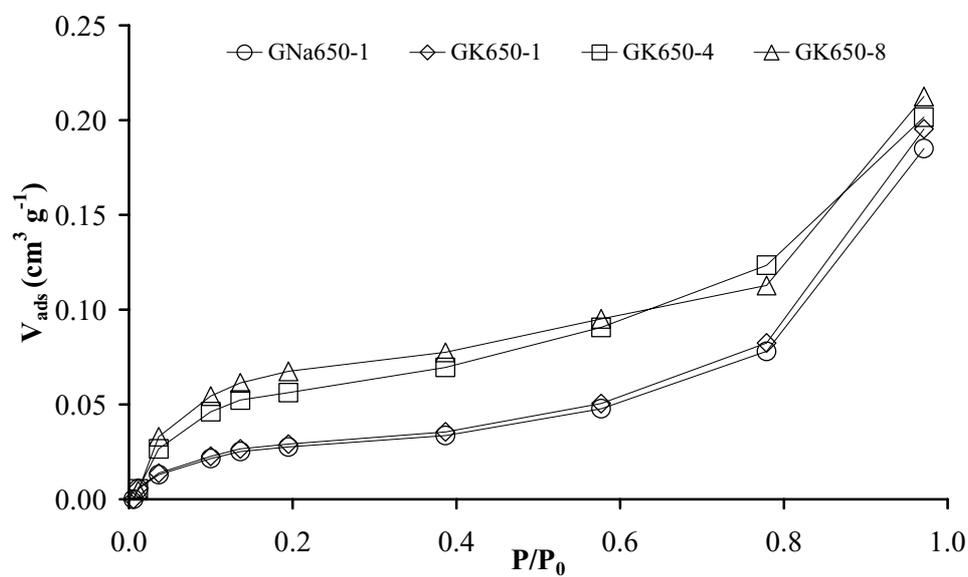


Figura 31. Isotermas de adsorção de 2,2-DMB para as amostras procedentes de la glicólisis de PET

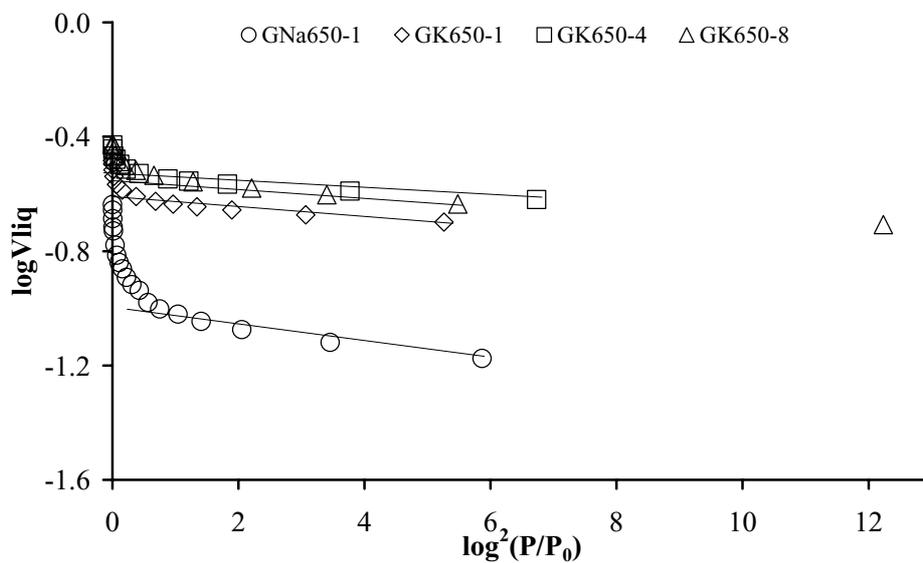


Figura 32. Curvas de D-R para la adsorción de N₂ sobre las muestras procedentes de la glicólisis de PET

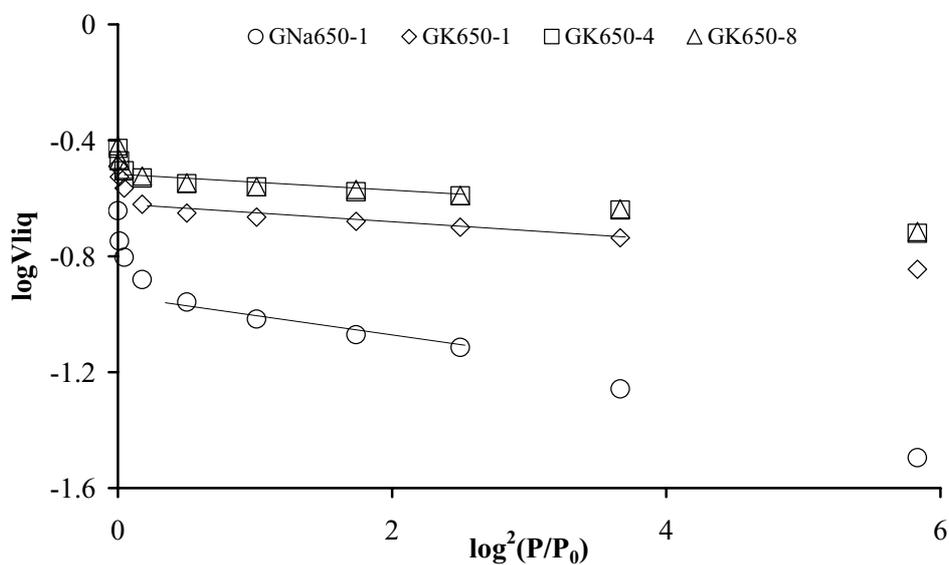


Figura 33. Curvas de D-R para la adsorción de benceno sobre las muestras procedentes de la glicólisis de PET

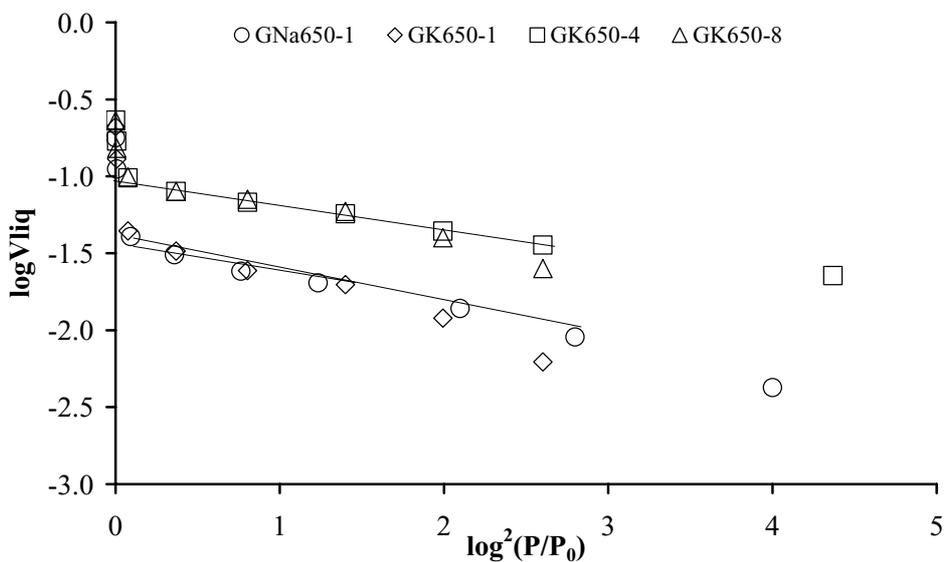


Figura 34. Curvas de D-R para ciclohexano sobre las muestras procedentes de la glicólisis de PET

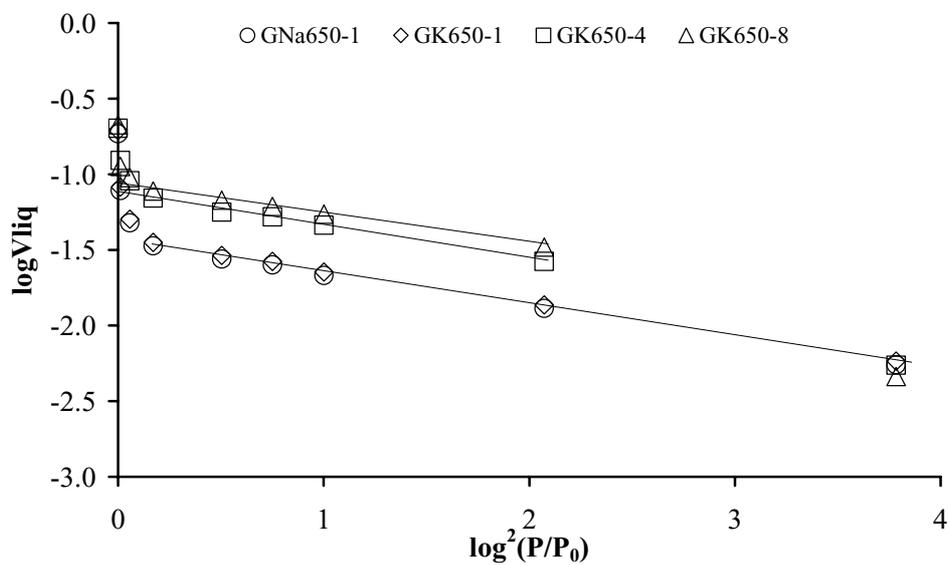


Figura 35. Curvas de D-R para la adsorción de 2,2-DMB sobre las muestras procedentes de la glicólisis de PET

CAPÍTULO VI

ADSORCIÓN DE BENCENO,

TRICLOROETILENO Y 1,2-DICLOROETANO

A BAJO CUBRIMIENTO

I.- INTRODUCCIÓN

El presente capítulo se dedica al estudio de la adsorción de benceno, tricloroetileno (TCE) y 1,2-dicloroetano (DCE) en algunos carbones activados que han sido seleccionados de entre los preparados y descritos en los capítulos precedentes. Los tres productos son compuestos orgánicos volátiles (COV) que aparecen en el ambiente como consecuencia de la actividad humana. Así, el benceno se considera un contaminante atmosférico peligroso de particular importancia por su omnipresencia en las emisiones de tráfico, al formar parte de las gasolinas de automoción y al originarse en el proceso de combustión de las mismas.¹ Por otra parte, está presente en algunas actividades industriales ya que constituye la materia prima para la obtención de otros productos como etilbenceno, estireno, cumeno, resinas poliméricas, insecticidas, ácido adípico o nylon.² El 1,2-dicloroetano es de uso frecuente como disolvente en la industria de adhesivos y aparece frecuentemente como contaminante de aguas residuales.³⁻⁵ El tricloroetileno es una sustancia que se emplea en grandes cantidades como agente desengrasante de metales y en la industria electrónica, si bien una de sus principales aplicaciones es también como disolvente.^{3,6-8} Además, tanto el 1,2-dicloroetano como el tricloroetileno se emplean en la manufactura de herbicidas y plásticos. Al igual que sucede con el benceno, el tricloroetileno es uno de los contaminantes cuya eliminación se considera prioritaria.^{9,10}

La eliminación del benceno se puede llevar a cabo mediante adsorción de los efluentes gaseosos que lo contienen. En el caso de los otros dos compuestos, aunque aparecen más frecuentemente como contaminantes de aguas, su eliminación se lleva a cabo mediante un procedimiento de evaporación y adsorción (“purge and trap”)^{5,11-13} en adsorbentes adecuados. Es por ello por lo que en este estudio se aborda el proceso de adsorción de estas sustancias en condiciones dinámicas, a temperaturas elevadas y a baja concentración de adsorbato, ya que estas condiciones son similares a las condiciones reales. Estas condiciones experimentales se

pueden reproducir en el laboratorio con cierta facilidad mediante el uso de la técnica de cromatografía gas-sólido inversa (CGSI).^{14,15} El objetivo que se ha perseguido consiste en la determinación de los parámetros que condicionan el proceso de adsorción en las condiciones mencionadas con anterioridad.

II.- EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental empleado para el estudio de la adsorción de benceno, 1,2-dicloroetano y tricloroetileno es similar al que se ha descrito en los capítulos II y IV de esta memoria. Los adsorbentes utilizados han sido carbones activados obtenidos mediante pirólisis y activación, según los procedimientos descritos en el capítulo III, así como otros obtenidos mediante hidrólisis básica y posterior carbonización, según se ha descrito en el capítulo V. De los primeros se han utilizado los carbones activados denominados: A800-4, A800-8, A950-4 y A950-8 (serie A). De entre los segundos se han seleccionado los siguientes: HK800-1, HK800-4 y HK800-8 (serie H). Además, se prepararon otras muestras mediante oxidación con peróxido de hidrógeno y ozono. Con el primero se trataron las muestras A950-4 y HK800-4, mientras que con el segundo se trató la muestra A950-4. El tratamiento con peróxido de hidrógeno se llevó a cabo añadiendo 50 cm³ de H₂O₂ al 33 % por cada gramo de carbón. Las muestras se mantuvieron en contacto con la disolución, durante 24 horas en el caso del A950-4 y 48 horas en el del HK800-4, a temperatura ambiente y con agitación periódica, tras lo cual se lavaron repetidas veces con agua caliente. Posteriormente se secaron en estufa y se acondicionaron a 773 K en atmósfera de N₂ (100 cm³ min⁻¹) durante una hora. Las muestras así obtenidas se han denominado A950-4OX y HK800-4OX. Para el tratamiento con ozono se utilizó un generador comercial Sander. El proceso se llevó a cabo a 25°C en un flujo de nitrógeno (20 L h⁻¹) conteniendo 50 mg L⁻¹ de ozono, siendo el tiempo de tratamiento de 3 horas. La muestra así obtenida se ha denominado A950-4O₃.

Para las experiencias de adsorción se utilizó una columna de vidrio de 23 cm de longitud y 4 mm de diámetro interno en la cual se introdujeron cantidades de carbón que oscilaron entre 0.05 y 0.4 g. La columna rellena con el adsorbente se acondicionó en flujo de nitrógeno a una temperatura de 523 K durante 24 horas. Las experiencias de adsorción se llevaron a cabo a temperaturas comprendidas entre 463 y 523 K utilizando flujos del gas portador (nitrógeno) que variaron entre 5 y 65 cm³ min⁻¹. Los adsorbatos se inyectaron tomando cantidades variables de vapor (al menos tres inyecciones entre 0.1 y 3 μL). La detección se llevó a cabo mediante un detector de llama de ionización. Además de los adsorbatos anteriormente mencionados también se inyectaron n-alcenos (n-C₂ a n-C₆) con el objetivo de poder analizar los tipos de interacción adsorbato adsorbente, según el método de Donnet¹⁶ ya mencionado en los capítulos II y IV. Este estudio se llevó a cabo a dos temperaturas intermedias: 483 y 513 K.

III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los cromatogramas que se obtuvieron eran simétricos y los máximos de los mismos eran independientes de la cantidad inyectada. Por ello se dedujo que el proceso de adsorción ocurría en la zona de la ley de Henry,¹⁷ en la que el proceso está gobernado por las interacciones adsorbato-adsorbente sin participación de interacciones de tipo adsorbato-adsorbato. Los volúmenes de retención se determinaron a partir de los máximos de dichos picos cromatográficos utilizando para ello la ecuación (16) del capítulo II.

Según se indicó en los capítulos precedentes (II y IV), en estas condiciones la constante de equilibrio del proceso, V_s , se puede obtener directamente del máximo del pico cromatográfico.¹⁷ Asimismo, ya ha sido comentado que el parámetro V_s se puede utilizar para la determinación de la entalpía estándar de adsorción, ΔH_A^0 , la cual se obtiene de la pendiente de

la representación gráfica de $\ln V_s$ frente a $1/T$, siendo T la temperatura absoluta a la que se realiza la determinación de V_s . La variación de energía libre estándar del proceso, ΔG_A^0 , así como la componente específica de la misma se obtienen de manera análoga a la que ya ha sido descrita en los mismos capítulos anteriormente mencionados.

Para la serie A, los valores obtenidos del parámetro V_s a las temperaturas de 483 y 493 K, elegidas como ejemplos, se encuentran recogidos en la Tabla 1. Los valores del mismo parámetro para el resto de las temperaturas se encuentran recogidos en las Tablas 1 y 2 del apéndice. Los mayores valores de V_s los presenta la muestra A950-4, lo cual está relacionado con el hecho de que este carbón es el que tiene una distribución de microporos más estrecha, casi unimodal, según se discutió en el capítulo III. Debido a ello, el número de poros de tamaño adecuado para la adsorción de las moléculas en estudio debe de ser mayor en esta muestra que en las otras. En todos los casos los valores de V_s disminuyen conforme aumenta la temperatura, como corresponde a un proceso típicamente físico.

Tabla 1. Constantes de equilibrio del proceso de adsorción a cubrimiento cero para la serie A

	V_s (cm ³ m ⁻²)							
	A800-4		A800-8		A950-4		A950-8	
	483 K	493 K	483 K	493 K	483 K	493 K	483 K	493 K
Benceno	14.5	9.0	9.9	6.5	28.8	19.3	17.0	11.6
TCE	8.8	5.5	5.9	3.9	16.5	11.3	9.8	6.8
DCE	3.1	2.1	2.0	1.5	4.5	3.3	2.9	2.1

Asimismo, es de destacar que el benceno presenta los mayores valores de este parámetro, los cuales son sensiblemente superiores a los del TCE y mucho más grandes que los

del DCE. Esto sugiere que el proceso de adsorción tiene lugar en poros de tipo rendija¹⁸ que, como es sabido, son frecuentes en la estructura de los carbones activos.¹⁹ La razón que justifica una mayor adsorción del benceno frente al TCE reside en que, siendo planas ambas moléculas, el grosor de la primera es menor (0.37 y 0.41 nm, respectivamente). El DCE se adsorbe aún en menor cantidad debido a que no es una molécula plana y su dimensión mínima es mayor que la de las otras dos moléculas (0.56 nm).

La Tabla 2 contiene los valores del parámetro V_s para la serie H a las mismas temperaturas. Los valores obtenidos a las demás temperaturas se encuentran recogidos en el apéndice (Tablas 3 y 4). Los valores de V_s para esta serie son sensiblemente superiores a los de la serie A, lo cual es debido a que las muestras de la serie H tienen un tamaño de partícula menor, lo que resulta en una mejor accesibilidad de los adsorbatos a la porosidad. De nuevo, tanto benceno como TCE se adsorben en bastante mayor extensión que el DCE, lo cual debe de estar relacionado, según se ha indicado, con la geometría y dimensiones moleculares. Ya ha sido comentado que tanto benceno como TCE, además de ser moléculas planas, tienen una anchura menor que DCE. Esto significaría que el proceso de adsorción se produce también en esta serie de muestras en poros de tipo rendija, a los que benceno y TCE tienen una mayor accesibilidad. Por otra parte, la muestra HK800-8 presenta una menor adsorción que las otras dos, lo cual debe de estar relacionado con el hecho de que esta muestra presenta, según se ha discutido en el capítulo V, una microporosidad polimodal y más ancha que las otras dos.

Tabla 2. Constantes de equilibrio del proceso de adsorción a cubrimiento cero para la serie H

	V_s (cm ³ m ⁻²)					
	HK800-1		HK800-4		HK800-8	
	483 K	493 K	483 K	493 K	483 K	493 K
Benceno	49.7	33.8	41.4	28.6	21.7	15.2
TCE	23.7	16.3	19.4	13.6	10.6	7.6
DCE	6.2	4.6	5.2	3.8	2.6	1.9

La representación de $\ln V_s$ frente a $1/T$ ha dado lugar a gráficas similares a las que aparecen en las Figuras 1 y 2 (muestras A800-4 y HK800-4). El resto de las gráficas se encuentran recogidas en el apéndice. Los valores de la entalpía estándar de adsorción se han obtenido a partir de las pendientes de las rectas resultantes de dichas representaciones y los resultados se recogen en las Tablas 3 y 4, para las series A y H, respectivamente. Asimismo se incluyen los calores de vaporización de los adsorbatos.

Tabla 3. Entalpías estándar de adsorción a cubrimiento cero para la serie A

	$-\Delta H_A^0$ (kJ mol ⁻¹)				$-\Delta H_V$ (kJ mol ⁻¹)
	A800-4	A800-8	A950-4	A950-8	
Benceno	93.2	82.9	78.9	75.4	42.9
TCE	92.4	81.4	75.3	73.1	34.8
DCE	78.4	64.2	64.3	62.4	33.3

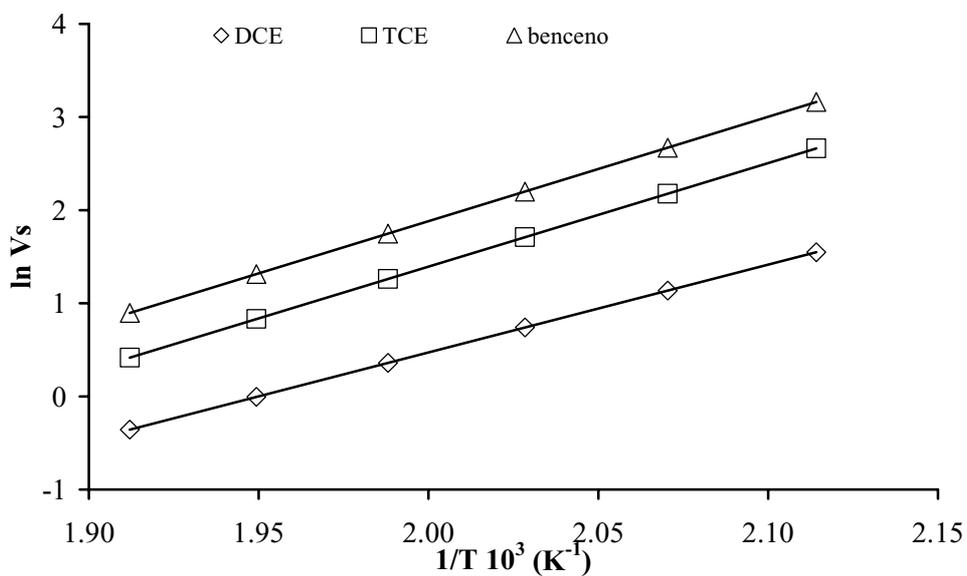


Figura 1. Representación de $\ln V_s$ frente a la inversa de la temperatura para la muestra A800-4

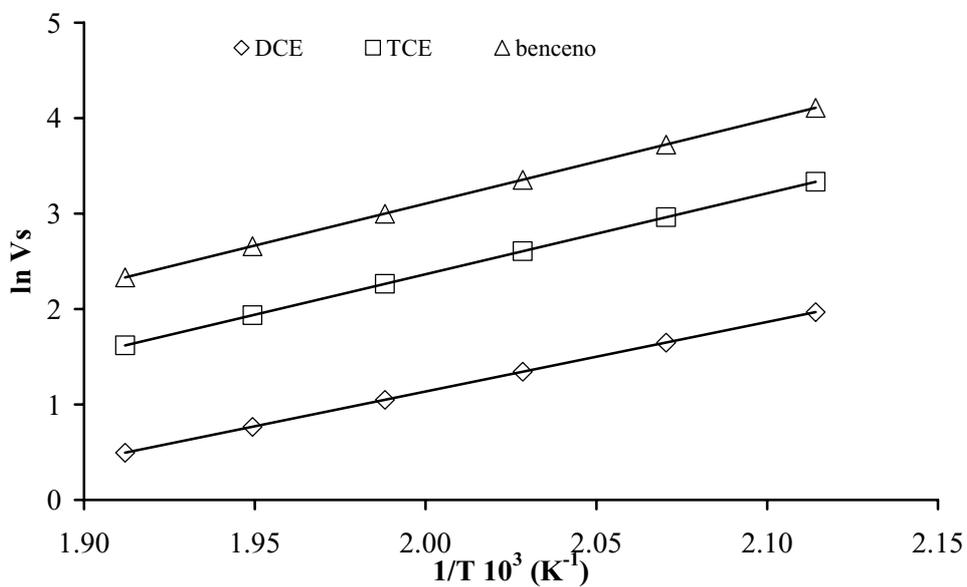


Figura 2. Representación de $\ln V_s$ frente a la inversa de la temperatura para la muestra HK800-4

Tabla 4. Entalpías estándar de adsorción a cubrimiento cero para la serie H.

	$-\Delta H_A^0$ (kJ mol ⁻¹)			$-\Delta H_V$ (kJ mol ⁻¹)
	HK800-1	HK800-4	HK800-8	
Benceno	76.4	73.1	70.8	42.9
TCE	69.2	70.5	67.2	34.8
DCE	60.8	60.6	55.7	33.3

Existen varios aspectos interesantes que deben ser comentados respecto a los valores de las Tablas 3 y 4. En primer lugar es de destacar que todas las entalpías de adsorción son en valor absoluto muy superiores a los calores de vaporización de los adsorbatos. Este hecho en principio podría ser atribuido a la existencia de interacciones específicas adsorbato-adsorbente. Estas interacciones serían de tipo donador-aceptor en el caso del benceno,^{18,20-22} mientras que en el caso del TCE y DCE tendrían su origen en la existencia de un momento dipolar neto.²³ La existencia de los momentos dipolares sugeriría que las interacciones específicas serían de tipo dipolo-dipolo entre el adsorbato y los grupos químicos de la superficie del adsorbente. Es cierto que el contenido en grupos químicos es relativamente pequeño, particularmente en las muestras de la serie A, según se puso de manifiesto en los capítulos III y V. Sin embargo, hay que tener presente que el proceso de adsorción se lleva a cabo a cubrimiento cero (concentración de adsorbato en fase de vapor muy baja) por lo que las moléculas son adsorbidas en los centros más activos del adsorbente,²⁴ que, en el caso de interacciones específicas, serían los grupos químicos de la superficie. En cualquier caso, la hipótesis de la interacción específica no parece estar de acuerdo con el hecho de que el calor desprendido por el benceno es superior en valor absoluto al del DCE. Es decir, es sorprendente a primera vista que la interacción del benceno con la superficie del carbón sea más favorable que la interacción dipolo-dipolo del DCE. Además, es asimismo sorprendente que el calor desprendido en la adsorción del TCE sea

superior al que se genera en la adsorción del DCE, si se tiene en cuenta que los valores de los momentos dipolares son 0.8 y 1.83 D para TCE y DCE, respectivamente. Todo ello induce a pensar que es poco probable la hipótesis de que el proceso de adsorción está controlado por interacciones específicas. De acuerdo con los datos de la bibliografía, es más plausible que la adsorción de los tres adsorbatos se produzca mediante un proceso en el que intervienen tanto interacciones específicas como dispersivas,^{18,25-28} de tal manera que el porcentaje de participación de cada tipo de interacción depende de cada sistema adsorbato-adsorbente.

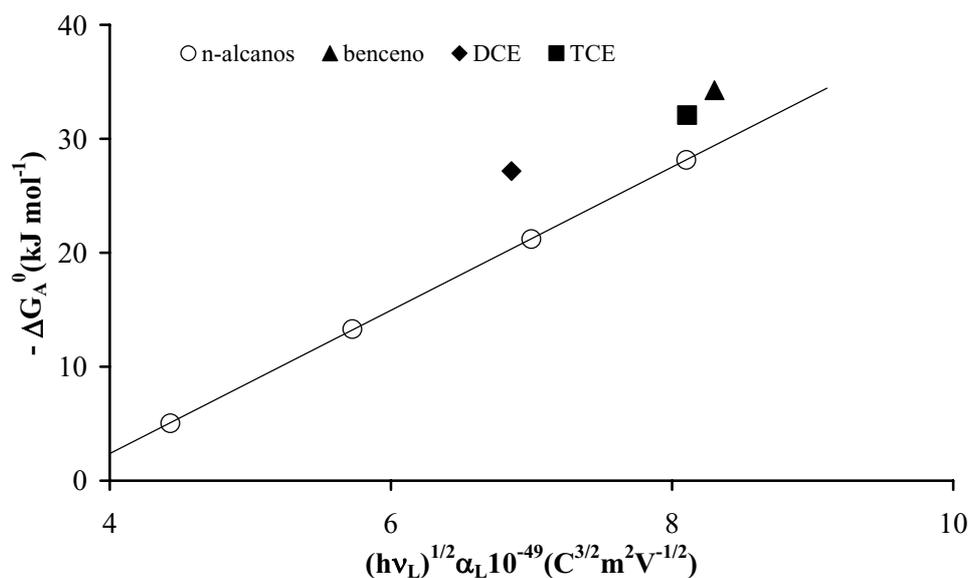


Figura 3. Aplicación del método de Donnet a la muestra A950-8 a 483 K

De acuerdo con lo anterior, sería interesante discernir entre las componentes específica y dispersiva del proceso de adsorción. Esta discriminación se puede llevar a cabo para la variación de energía libre del proceso, lo cual se consigue utilizando el método de Donnet¹⁶ que ya ha sido utilizado en el capítulo IV y cuyos principios han sido comentados. En este caso se han elegido dos temperaturas de adsorción, 483 y 513 K, para la aplicación de dicho método. Las Figuras 3 y 4 muestran como ejemplo la aplicación del método en una muestra de la serie A y otra de la serie H, a una de las temperaturas elegidas. El resto de las gráficas obtenidas de la aplicación del método se encuentran recogidas en el apéndice.

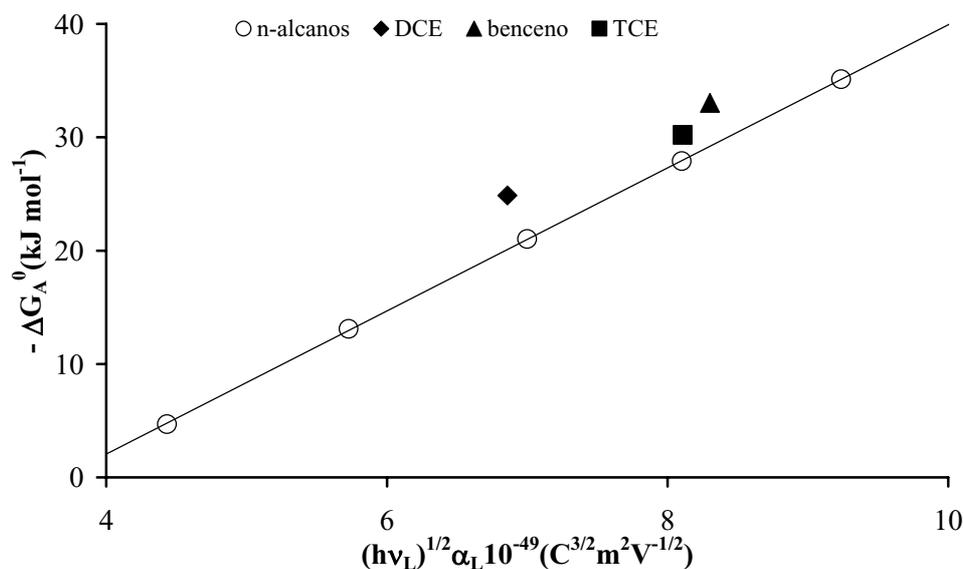


Figura 4. Aplicación del método de Donnet a la muestra HK800-8 a 513 K

Mediante estas representaciones gráficas se han determinado los valores de la componente específica, que se recogen en las Tablas 5 y 6 para la temperatura de 483 K, expresados como porcentaje de la energía libre total [E(%)]. Asimismo, se incluyen en dicha Tabla los valores de la energía libre estándar del proceso de adsorción, ΔG^0_A , determinados a la misma temperatura (Total). Los valores para las restantes temperaturas se recogen en las Tablas 5 y 6 del apéndice. Hay que destacar de estos datos que, en todos los casos, la componente específica es muy inferior a la componente dispersiva. Así, en el caso más favorable, la componente específica no llega a alcanzar una tercera parte del total (31.6% en el caso de la adsorción del DCE en la muestra A800-4). Estos datos permiten concluir que la razón por la cual los calores de adsorción (Tablas 3 y 4) son muy superiores en valor absoluto a las entalpías de vaporización no es la existencia de interacciones específicas adsorbato-adsorbente, pues si así fuera el porcentaje de las mismas debería de ser muy superior al de las interacciones dispersivas.

Tabla 5. Energía libre estándar de adsorción [Total] y componente específica [E(%)] de la misma para la serie A.

	$-\Delta G^0_A$ (483 K) (kJ mol ⁻¹)							
	A800-4		A800-8		A950-4		A950-8	
	Total	E (%)	Total	E (%)	Total	E (%)	Total	E (%)
Benceno	33.6	23.8	32.1	19.9	36.4	14.0	34.3	15.7
TCE	31.6	21.8	30.0	18.0	34.1	11.7	32.1	13.7
DCE	27.5	31.6	25.7	29.6	28.9	22.8	27.2	26.1

Tabla 6. Energía libre estándar de adsorción [Total] y componente específica [E(%)] de la misma para la serie H.

	$-\Delta G_A^0$ (483 K) (kJ mol ⁻¹)					
	HK800-1		HK800-4		HK800-8	
	Total	E (%)	Total	E (%)	Total	E (%)
Benceno	38.6	13.6	37.8	13.8	35.3	14.3
TCE	35.6	9.9	34.8	9.8	32.2	9.9
DCE	30.2	19.8	29.5	20.3	26.7	15.9

En otras palabras, la conjunción de los datos de las Tablas 3 a 6 indica que en todos los casos el proceso de adsorción es fundamentalmente dispersivo, a pesar de lo cual la entalpía del proceso es muy superior, en valor absoluto, al calor de vaporización de los adsorbatos. Este resultado puede resultar, a primera vista, paradójico pues cabe pensar que las interacciones intermoleculares que hay que vencer para vaporizar los adsorbatos deberían ser superiores a las interacciones dispersivas adsorbato-adsorbente. Esta paradoja es, sin embargo, sólo aparente si se tiene en cuenta que el proceso de adsorción se ha llevado a cabo a concentraciones de adsorbato muy pequeñas (a cubrimiento cero). En estas circunstancias, las moléculas se adsorben en los centros más activos que, aunque pudiera pensarse que son los grupos químicos, también pueden ser los poros de dimensión próxima al tamaño molecular. Cuando la adsorción se produce en poros de tamaño próximo al molecular, la entalpía de adsorción se incrementa sensiblemente debido al efecto de las paredes del poro, a lo cual, cuando se suponen poros cilíndricos o esféricos, se le denomina efecto de la curvatura superficial. Este incremento es continuo conforme ambos tamaños (de la molécula y del poro) se aproximan, de modo que, en el caso ideal de que ambos sean iguales, la entalpía de adsorción sería ocho veces superior a la

producida por una interacción dispersiva en una superficie plana.^{15,18,29-31} De hecho, en la serie A, esta es la tendencia que se observa en la variación de la entalpía de adsorción para todos los adsorbatos (Tabla 3) en las muestras que tienen una distribución estrecha de poros: A800-4, A800-8 y A950-4. En ellas existe una disminución, en valor absoluto, de la entalpía de adsorción conforme aumenta el tamaño del poro, L_0 , determinado a partir de las isothermas de adsorción de CO_2 (capítulo III). La misma tendencia se observa en el caso de las muestras de la serie H. Debido a este efecto, no es extraño que cuando el proceso de adsorción se lleva a cabo a cubrimiento cero la interacción dispersiva pueda ser más favorable, desde el punto de vista energético, que la específica.^{15,18,31} Esto es lo que realmente se puede concluir si, nuevamente, se analizan los datos de las Tablas 3 a 6, en las que se observa que aunque la mayor participación de interacción específica se produce en la adsorción del DCE, sin embargo tanto el calor como la energía libre de adsorción de este adsorbato son los menores en valor absoluto.

Por otra parte, es interesante reseñar que el porcentaje de interacción específica de benceno y TCE es bastante próximo (particularmente en la serie A), mientras que el del DCE es sensiblemente superior, lo cual es probablemente debido a que el momento dipolar del DCE (1.8 D) es muy superior al del TCE (0.8 D) y el del benceno es nulo. En principio este hecho sugeriría que la interacción específica de TCE y DCE con la superficie se produce debido a la existencia de momento dipolar,^{18,31,32} el cual interaccionaría con los grupos químicos de la superficie. En el caso del benceno la interacción específica sería de tipo donador-aceptor entre los bordes y planos grafiticos y el núcleo aromático.^{15,18,21,22,33} Sin embargo, el hecho de que las contribuciones específicas de benceno y TCE sean similares puede inducir a pensar que ambos adsorbatos interaccionan con la superficie de una forma similar. Si eso fuera así, significaría que la interacción del TCE puede ser en parte de tipo donador-aceptor^{34,35} (similar a la del benceno). Con objeto de comprobar esta hipótesis se trató de introducir, en la superficie de algunas muestras, grupos químicos derivados del oxígeno de modo que se aumentara la probabilidad de

interacción específica. De este modo se pretende seguir la evolución que experimenta dicha interacción. Para ello se modificaron las muestras, que se mencionaron con anterioridad, mediante tratamientos con peróxido de hidrógeno (A950-4OX y HK800-4OX) y ozono (A950-4O₃). Los resultados de la adsorción sobre las muestras obtenidas mediante tratamiento con peróxido de hidrógeno se recogen en la Tabla 7.

Tabla 7. Entalpía estándar y energía libre estándar (483 K) de adsorción sobre las muestras tratadas con peróxido de hidrógeno

	A950-4OX			HK800-4OX		
	$-\Delta H_A^0$	$-\Delta G_A^0$		$-\Delta H_A^0$	$-\Delta G_A^0$	
	(kJ mol ⁻¹)	Total (kJ mol ⁻¹)	E(%)	(kJ mol ⁻¹)	Total (kJ mol ⁻¹)	E(%)
Benceno	80.3	35.8	15.1	75.4	34.6	18.7
TCE	78.2	28.2	12.5	71.0	31.3	12.9
DCE	67.7	33.5	23.0	59.7	28.2	22.8

La comparación de estos datos con los de las muestras originales (A950-4 y HK800-4) que se encuentran en las Tablas 3 a 6 permite llegar a algunas conclusiones. Así, se encuentra que las entalpías de adsorción en las muestras tratadas con peróxido de hidrógeno han sufrido muy pequeñas modificaciones con respecto a las muestras de partida (Tablas 3 y 4). Algo análogo se encuentra en los valores de las energías libres, en las que la componente específica de la adsorción en la muestra A950-4OX es casi coincidente con la de la original (Tabla 5), mientras que la de la muestra HK800-4OX experimenta un muy ligero ascenso con respecto a la muestra de la que proviene (Tabla 6). Estos datos sugieren que el tratamiento con peróxido de hidrógeno ha debido modificar en muy poca extensión el contenido en grupos químicos. Los espectros de FTIR de la muestra HK800-4 y de la oxidada con peróxido de hidrógeno, que se

encuentran en la Figura 5, son prácticamente coincidentes. Más similitud aún existe entre los espectros de las muestras A950-4 y A950-4OX, los cuales se recogen en la Figura 18 del apéndice de este capítulo. Además, el análisis termogravimétrico de las muestras realizado en flujo de N_2 pone de manifiesto que la pérdida de peso en función de la temperatura que experimentan las muestras oxidadas es prácticamente coincidente con la observada en las muestras originales. Estos datos indican que, efectivamente, el tratamiento con peróxido de hidrógeno ha producido escasas modificaciones en los grupos oxigenados superficiales. De ahí que los parámetros de adsorción se mantengan prácticamente inalterados.

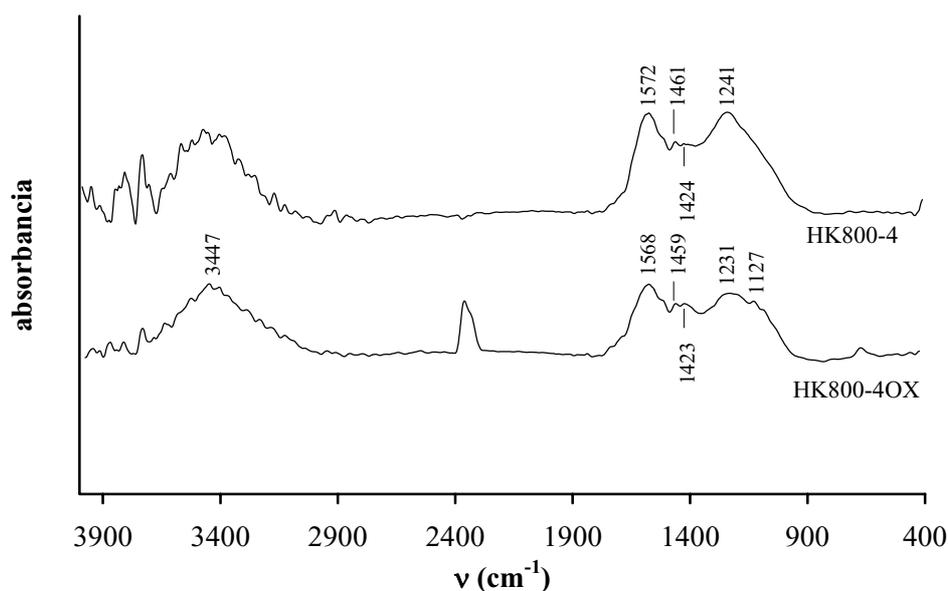


Figura 5. Espectros de FTIR para las muestras HK800-4 y HK800-4OX

Debido a que el tratamiento con peróxido de hidrógeno no ha producido las modificaciones esperadas, se utilizó un tratamiento de oxidación más energético, para lo que se empleó ozono en las condiciones descritas con anterioridad. El efecto que este tratamiento ha

producido se puede observar en los diagramas de TG de la Figura 6, en los que se aprecia que en la muestra ozonizada se produce una pérdida de peso muy superior a la de la muestra original A950-4.

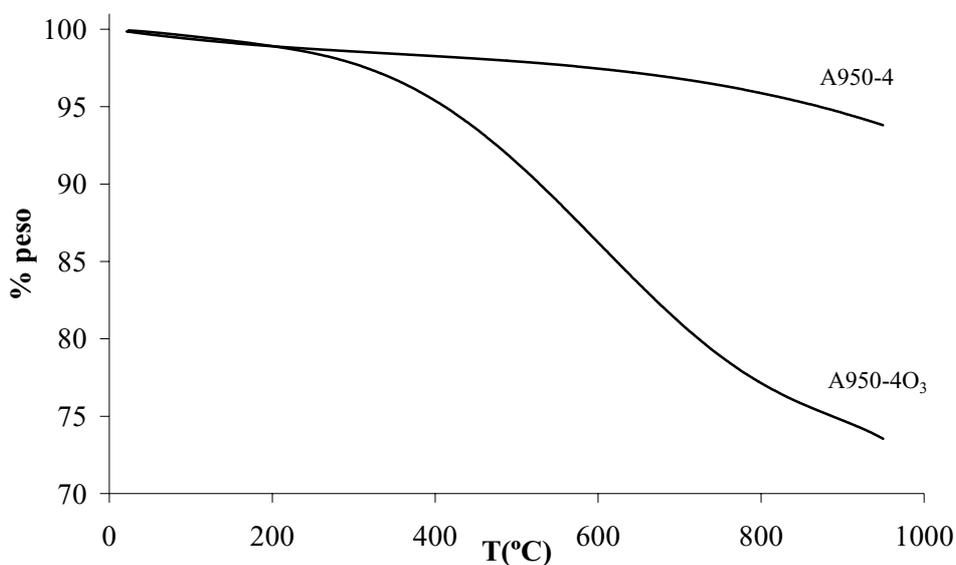


Figura 6. Diagramas de TG para las muestras A950-4 y A950-4O₃

Dado que la termobalanza en la que se llevaron a cabo los diagramas de pérdida de peso estaba conectada a un IR se pudo seguir la evolución de las sustancias liberadas. Así, se comprobó que estas pérdidas de peso se corresponden fundamentalmente con evolución de CO₂, que comienza a temperaturas relativamente bajas (alrededor de 523 K), y CO, el cual desorbe a temperaturas mas elevadas (> 623 K). Esto significa que el tratamiento con ozono ha introducido diversos grupos oxigenados³⁶⁻³⁸ cuya naturaleza se puede deducir del espectro de FTIR que se recoge en la Figura 7, en la cual se ha incluido asimismo el de la muestra original, A950-4.

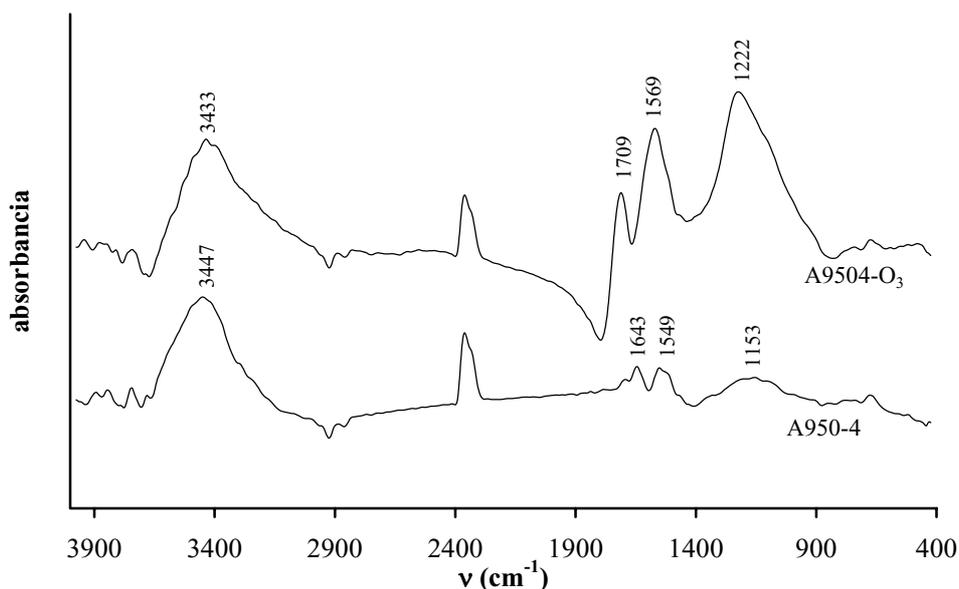


Figura 7. Espectros de FTIR para las muestras A950-4 y A950-4O₃

En general, existe un aumento de la intensidad de las bandas que pueden ser asignadas a grupos oxigenados en la muestra ozonizada, lo cual ha de ser atribuido a la introducción de dichos grupos químicos.³⁸⁻⁴² La asignación de las bandas se ha hecho de acuerdo con los datos recogidos en la Tabla 1 del apéndice del capítulo V. En particular, hay un aumento muy importante de la banda que aparece alrededor de 1700 cm^{-1} , lo que significa que ha habido un incremento considerable de estructuras que contienen el grupo C=O, como aldehídos, cetonas, lactonas o ácidos carboxílicos diméricos. Se observa asimismo un gran aumento en la intensidad de la banda próxima a 1550 cm^{-1} que se asigna normalmente a grupos C=C de sistemas aromáticos conjugados con grupos carboxílicos. Finalmente, existe un gran aumento en la banda que aparece centrada alrededor de 1200 cm^{-1} debida a grupos fenólicos, la cual sin embargo es de poco interés analítico porque normalmente solapa con las pertenecientes a otros grupos oxigenados.³⁸ En cualquier caso, el hecho relevante que se deduce de las Figuras 6 y 7 es que el

tratamiento con ozono ha resultado bastante efectivo en la introducción de grupos oxigenados en la superficie del carbón.

Tabla 8. Parámetros obtenidos en la adsorción sobre la muestra A950-4O₃.

	V _s (cm ³ m ⁻²)		-ΔH _A ⁰ (kJ mol ⁻¹)	-ΔG _A ⁰ (483 K)	
	483 K	493 K		Total (kJ mol ⁻¹)	E(%)
Benceno	13.0	8.7	80.8	33.2	28
TCE	8.1	5.4	80.5	31.3	27
DCE	2.7	1.9	68.8	26.8	37

En la Tabla 8 se incluyen los valores de los distintos parámetros de adsorción que se obtienen mediante las medidas cromatográficas: V_s (a dos temperaturas), ΔH_A⁰, ΔG_A⁰ y la componente específica, E(%). La comparación de estos datos con los de la muestra original A950-4 (Tablas 1, 3 y 5) muestra algunos hechos significativos. En primer lugar se observa una gran disminución (de casi un 50%) en los valores de V_s (Tabla 1). Esto es probablemente debido a que parte de los grupos químicos introducidos como consecuencia del tratamiento con ozono se ha fijado a la entrada de los microporos, ya que estas zonas son las energéticamente más favorables.^{37,38} Como consecuencia de ello, el acceso al interior de los mismos queda parcialmente impedido, por lo que el volumen de adsorción es sensiblemente inferior.^{32,37,38,43-45} Este dato en sí mismo ya sería indicativo de que a pesar de la existencia de los grupos químicos, introducidos mediante el tratamiento con ozono, la interacción adsorbato-adsorbente aún sigue siendo de naturaleza fundamentalmente dispersiva. En caso contrario, se debería de observar un aumento en V_s. Los valores de las entalpías de adsorción son muy similares a los de la muestra original (Tabla 3), observándose un aumento en valor absoluto próximo al 2% para el benceno y al 7% para el TCE y DCE. Sin embargo, frente a este aumento tan poco importante que han

experimentado las entalpías de adsorción, los valores de la componente específica de la energía libre superficial han experimentado un incremento muy significativo (Tablas 5 y 8). A pesar de este aumento de la componente específica de la energía libre, sin embargo la componente dispersiva supone en todos los casos un valor no inferior al 63% del total, es decir, el proceso está controlado fundamentalmente por interacciones de tipo dispersivo. Si se tiene en cuenta, además, que los calores de adsorción permanecen prácticamente invariables (Tablas 5 y 8), es evidente la importancia que la relación entre los tamaños de poro y molecular tiene en el calor desprendido en el proceso de adsorción a cubrimiento cero.

Por otra parte, el análisis de la variación de la componente específica indica que para el caso del benceno aumenta hasta el doble del valor que se obtiene en la muestra original. En el caso del TCE es claramente superior al doble y en el DCE es algo inferior al doble. De ello se deduce, en primer lugar, que el aumento de la concentración de grupos químicos tiene una clara influencia en la interacción específica del benceno. Dado que la componente específica de la adsorción del benceno se debe a una interacción donador-aceptor, este aumento significa que la introducción de los grupos oxigenados favorece dicha interacción. Ello puede ser debido a que, dado que el oxígeno tiene una mayor electronegatividad que el carbono, los grupos oxigenados retiran parcialmente parte de la nube electrónica π de los anillos grafiticos.²² De esta forma se favorece el carácter donador del benceno a dicha nube π , lo que se traduce en un aumento de la componente específica. La variación que se produce para el TCE es la mayor de los tres casos, pero además el valor es, nuevamente, muy próximo al del benceno. Este hecho parece apoyar la hipótesis de que esta molécula es capaz de dar interacción dipolo-dipolo y donador-aceptor similar a la del benceno con los planos grafiticos. En el caso del DCE el aumento está relacionado con un incremento de las interacciones dipolo-dipolo debido al momento dipolar de la molécula junto al incremento en grupos oxigenados en la superficie de la muestra.

IV.- CONCLUSIONES

1. La adsorción de benceno, TCE y DCE a cubrimiento cero es un proceso fundamentalmente regulado por interacciones de tipo dispersivo.
2. Incluso en presencia de una cantidad significativa de grupos oxigenados, el proceso está controlado principalmente por la adsorción en poros, si bien se aumenta la componente específica de la interacción.
3. La introducción de grupos oxigenados no favorece el proceso de adsorción, pues disminuye la capacidad de los adsorbentes, y desde el punto de vista termodinámico tampoco resulta más favorable.
4. Todo ello significa que para una mayor eficacia del proceso, es deseable que los adsorbentes utilizados tengan una gran cantidad de poros de un tamaño próximo al molecular.

V.- REFERENCIAS

1. Corbitt R., en *Manual de Referencia de la Ingeniería Ambiental*, McGraw Hill, Madrid, 2003.
2. Manahan S. E., en *Environmental Chemistry*, Lewis Publishers, Londres, 1993.
3. Pelech R.; Bemnowska E.; Milchert E., *Journal of Colloid and Interface Science*, **290**: 83, 2005.
4. Pilchowski K.; Chmielewska E., *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, **31**: 249, 2003.

5. Veenstra J. N.; Sanders D. A.; Johan J., *Journal of Environmental Science on Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, **A34**: 1569, 1999.
6. Karanfil T.; Dastgheib S. A., *Environmental Science and Technology*, **38**: 5834, 2004.
7. Lee J. W.; Shim W. G.; Moon H., *Microporous and Mesoporous Materials*, **73**: 109, 2004.
8. Steffan D. G.; Akgerman A., *AIChE*, **47**: 1234, 2001.
9. National Research Council, *Alternatives for Ground Water Cleanup*, The National Academy Press, Washington, D.C., 1994.
10. US Environmental Protection Agency, *Volatile SOCs. Final Rule*. Federal Register **2**, **130**: 25690, 1987.
11. Dever M.; Derong T.; Davis W. T., *ASTM Special Technical Publication, STP 1386 (Performance of Protective Clothing: Issues and Priorities for the 21st Century: Seven Volume)*, **329**, 2000.
12. Suyadal Y.; Erol M.; Oguz H., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **39**: 724, 2000.
13. Wartelle L. H.; Marshall W. E.; Toles C. A.; Johns M. M., *Journal of Chromatography*, **879**: 169, 2000.
14. Papirer E.; Brendle E.; Ozil F.; Balard H., *Carbon* **37**: 1265, 1999.
15. López Garzón F. J.; Domingo García M.; en *Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents*, A. Dabrowski y V. A. Tertykh (Ed.). Elsevier, Ámsterdam, 1996.
16. Donnet J. B.; Park S. J., *Carbon* **29**:955, 1991.
17. Conder J. R.; Young C.L., en *Physicochemical Measurements by Gas Chromatography*; John Wiley & Sons (Ed.), New York, 1979.
18. Domingo García M.; López Garzón F. J.; Moreno Castilla C.; Pyda M., *Journal of Physical Chemistry B* **101**: 8191, 1997.

19. Rodríguez Reinoso F.; Linares Solano A., en *Chemistry and Physics of Carbon* Vol. 21, P. A. Thrower (Ed.), Dekker, New York, 1989.
20. García Martín J.; López Garzón R.; Godino Salido M. L.; Gutiérrez Valero M. D.; Arranz Mascarós P.; Cuesta R.; Carrasco Marín F., *Langmuir* **21**: 6908, 2005.
21. Castillejos López E.; Nevskaja D.M.; Muñoz V.; Rodríguez Ramos I.; Guerrero Ruíz A, *Langmuir* **20**: 1013, 2004.
22. Radovic L. R.; Silva I. F.; Ume J. I.; Menéndez J. A.; León y León C. A.; Scaroni A. W., *Carbon* **35**: 1339, 1997.
23. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Edición 85*. CRC Press. Boca Ratón, 2004-2005.
24. Domingo García M.; Fernández Morales I.; López Garzón F. J.; Moreno Castilla C.; Pyda M., *Journal of Colloid and Interface Science*, **176**: 128, 1995.
25. Brendle E.; Dentzer J.; Papirer E., *Journal of Colloid and Interface Science*, **199**: 63, 1998.
26. Barthel H.; Rosch L.; Weiss J.; Khalfi A.; Balard E.; Papirer E., *Composite Interfaces* **6**: 27, 1999.
27. Balard H.; Papirer E.; Khalfi A.; Barthel H., *Composite Interfaces* **6**: 19, 1999.
28. Papirer E.; Brendle E.; Balard H.; Vergelati C., *Journal of Adhesion Science and Technology* **14**: 321, 2000.
29. Derouanne E. G.; André J. M.; Lucas A. A., *Journal of Catalysis* **110**: 58, 1988.
30. Derouanne E. G., *Journal of Molecular Catalysis* **134**: 29, 1998.
31. Pérez Mendoza M. *Preparación, Caracterización y uso de materiales carbonosos como adsorbentes y catalizadores de la síntesis de metilaminas*. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 2000.
32. Pérez Mendoza M.; Domingo García M.; López Garzón F. J., *Langmuir* **16**:7012, 2000.
33. Dougherty D. A., *Science* **271**:163, 1996.

34. Jagiello J.; Bandosz T.; Schwarz J., *Journal of Colloid and Interface Science*, **151**: 433, 1992.
35. Tamargo Martínez K.; Villar Rodil S.; Paredes J. I.; Martínez Alonso A.; Tascón J. M. D.; Montes Morán M. A., *Macromolecules* **36**: 8662, 2003.
36. Pérez Mendoza M.; Domingo García M.; López Garzón F. J., *Applied Catalysis A: General* **224**: 239, 2002.
37. Pérez Mendoza M.; Domingo García M.; López Garzón F. J., *Carbon* **37**: 1463, 1999.
38. López Garzón F. J.; Domingo García M.; Pérez Mendoza M.; Álvarez P. M.; Gómez Serrano V., *Langmuir* **19**:2838, 2003.
39. Zawadzki J., en *Chemistry and Physics of Carbon* Vol. 21, P. A. Thrower (Ed.), Dekker, New York, 1989.
40. Gomez Serrano V.; Álvarez P. M.; Jaramillo J.; Beltrán F. J., *Carbon* **40**: 513, 2002.
41. Shindo A.; Izumino, K., *Carbon* **32**:1233, 1994.
42. Fanning P. E.; Vannice M. A, *Carbon* **31**: 721, 1993.
43. Domingo García M.; López Garzón F. J.; Pérez Mendoza M., *Carbon* **38**: 555, 2000.
44. Domingo García M.; López Garzón F. J.; Pérez Mendoza M., *Journal of Colloid and Interface Science*, **222**: 233, 2000.
45. Domingo García M.; Groszek, A. J.; López Garzón F. J.; Pérez Mendoza M., *Applied Catalysis A: General* **233**: 141, 2002.

APÉNDICE

CAPÍTULO VI

Tabla 1. Constantes de equilibrio del proceso de adsorción a cubrimiento cero para la serie A

	V_s (cm ³ m ⁻²)							
	A800-4		A800-8		A950-4		A950-8	
	463 K	473 K	463 K	473 K	463 K	473 K	463 K	473 K
Benceno	39.4	23.6	24.1	15.3	67.3	43.6	38.2	25.2
TCE	23.9	14.3	14.2	9.1	37.1	24.5	21.6	14.5
DCE	7.2	4.7	4.1	2.9	9.1	6.4	5.7	4.0

Tabla 2. Constantes de equilibrio del proceso de adsorción a cubrimiento cero para la serie A

	V_s (cm ³ m ⁻²)											
	A800-4			A800-8			A950-4			A950-8		
	503K	513K	523K	503K	513K	523K	503K	513K	523K	503K	513K	523K
Benceno	5.7	3.7	2.4	4.3	2.9	2.0	13.2	9.1	6.4	8.0	5.7	4.0
TCE	3.5	2.3	1.5	2.6	1.8	1.2	7.8	5.5	3.9	4.8	3.4	2.4
DCE	1.4	1.0	0.7	1.1	0.8	0.6	2.4	1.8	1.3	1.6	1.2	0.9

Tabla 3. Constantes de equilibrio del proceso de adsorción a cubrimiento cero para la serie H

	V_s (cm ³ m ⁻²)					
	HK800-1		HK800-4		HK800-8	
	463 K	473 K	463 K	473 K	463 K	473 K
Benceno	112.9	74.2	90.7	60.7	46.4	31.5
TCE	49.9	34.1	41.3	28.0	21.9	15.1
DCE	11.9	8.5	10.0	7.2	4.7	3.4

Tabla 4. Constantes de equilibrio del proceso de adsorción a cubrimiento cero para la serie H

	V_s (cm ³ m ⁻²)								
	HK800-1			HK800-4			HK800-8		
	503K	513K	523K	503K	513K	523K	503K	513K	523K
Benceno	23.3	16.3	11.6	20.1	14.3	10.3	10.8	7.7	5.6
TCE	12.0	8.7	6.4	9.6	6.9	5.0	5.5	4.0	2.9
DCE	3.4	2.6	1.9	2.9	2.1	1.6	1.5	1.1	0.9

Tabla 5. Energía libre estándar de adsorción [Total] y componente específica [E(%)] de la misma para la serie A

	$-\Delta G_A^0$ (513 K) (kJ mol ⁻¹)							
	A800-4		A800-8		A950-4		A950-8	
	Total	E (%)	Total	E (%)	Total	E (%)	Total	E (%)
Benceno	29.9	16.9	28.9	14.7	33.7	12.0	31.7	14.6
TCE	27.9	14.4	26.8	12.0	31.6	10.0	29.5	12.4
DCE	24.3	28.8	23.4	28.5	26.8	23.4	25.0	27.8

Tabla 6. Energía libre estándar de adsorción [Total] y componente específica [E(%)] de la misma para la serie H

	$-\Delta G_A^0$ (513 K) (kJ mol ⁻¹)					
	HK800-1		HK800-4		HK800-8	
	Total	E (%)	Total	E (%)	Total	E (%)
Benceno	36.2	12.1	35.6	13.2	33.0	11.8
TCE	33.5	8.6	32.6	8.9	30.2	7.4
DCE	28.3	19.4	27.6	22.5	24.9	17.8

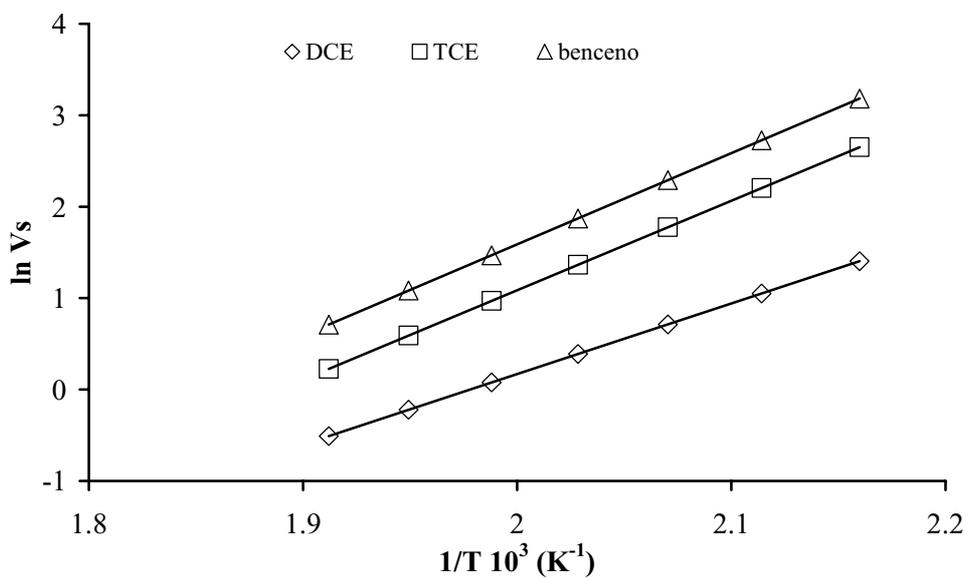


Figura 1. Representación de $\ln V_s$ frente a la inversa de la temperatura para la muestra A800-8

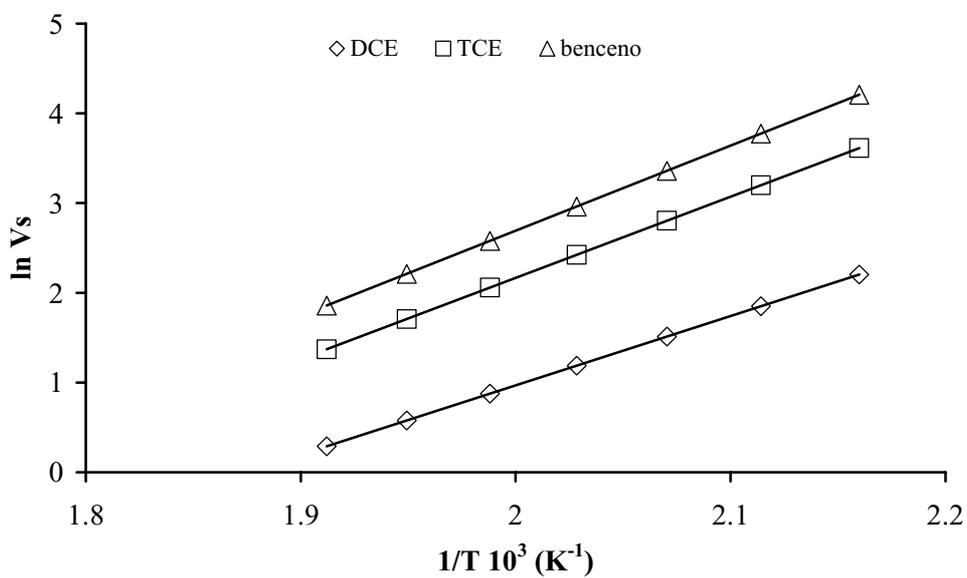


Figura 2. Representación de $\ln V_s$ frente a la inversa de la temperatura para la muestra A950-4

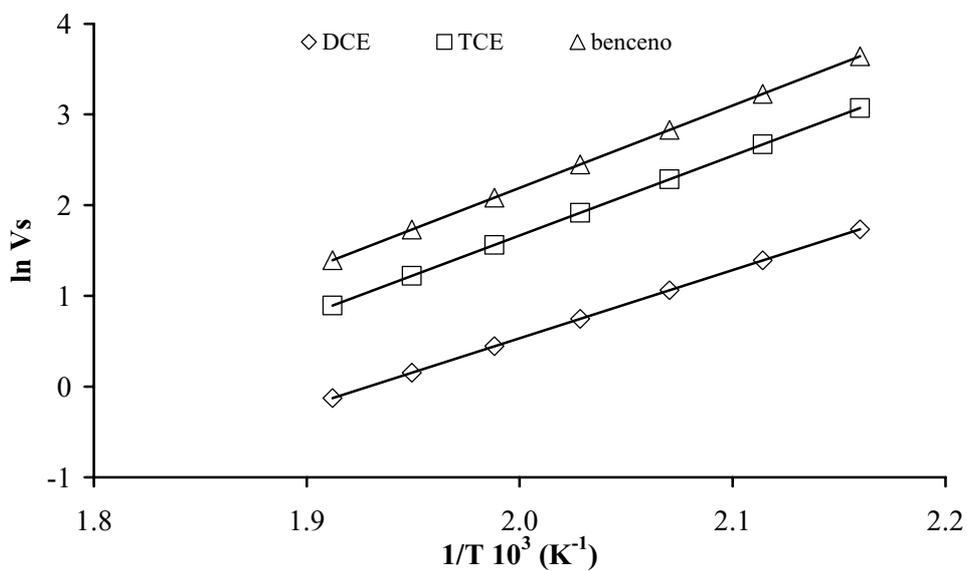


Figura 3. Representación de ln Vs frente a la inversa de la temperatura para la muestra A950-8

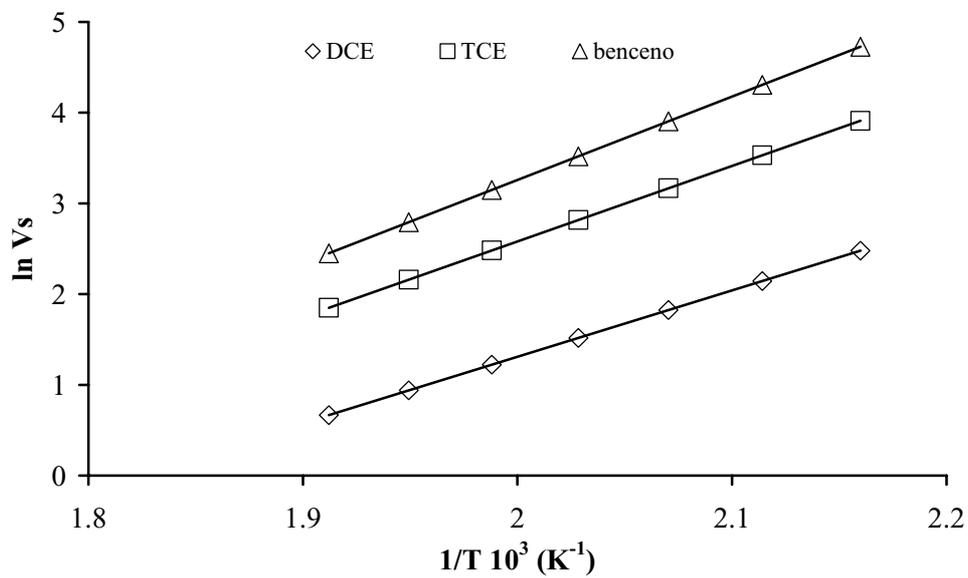


Figura 4. Representación de ln Vs frente a la inversa de la temperatura para la muestra HK800-1

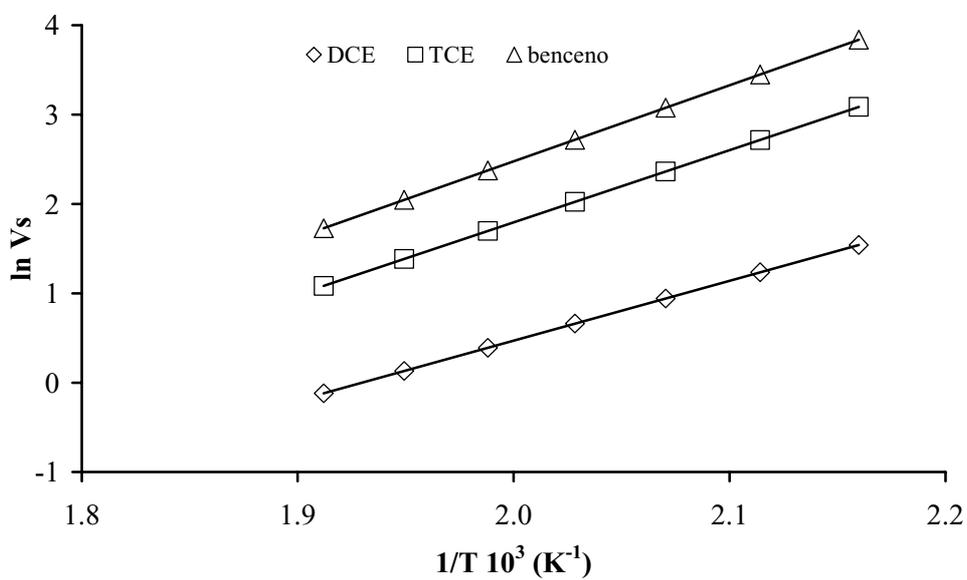


Figura 5. Representación de $\ln V_s$ frente a la inversa de la temperatura para la muestra HK800-8

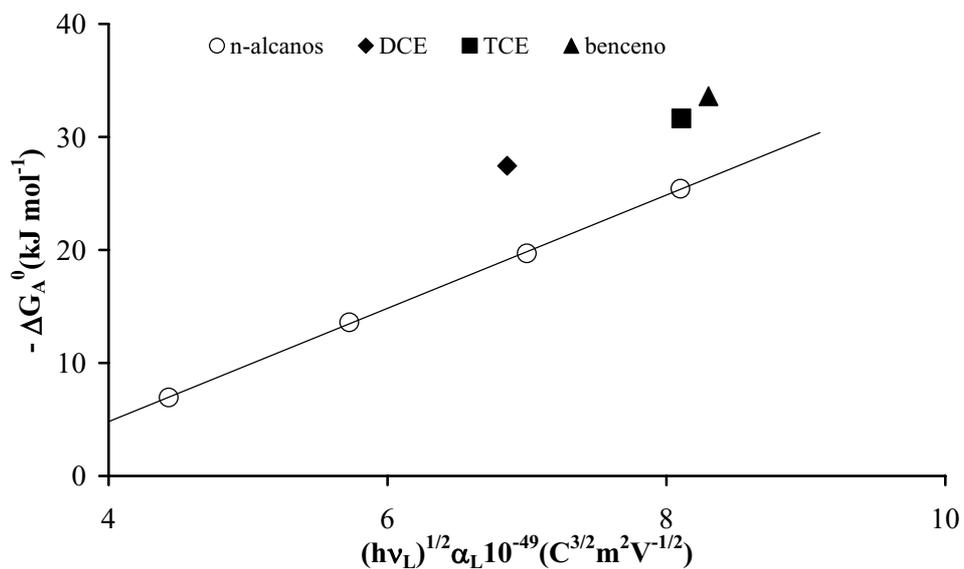


Figura 6. Aplicación del método de Donnet a la muestra A800-4 a 483 K

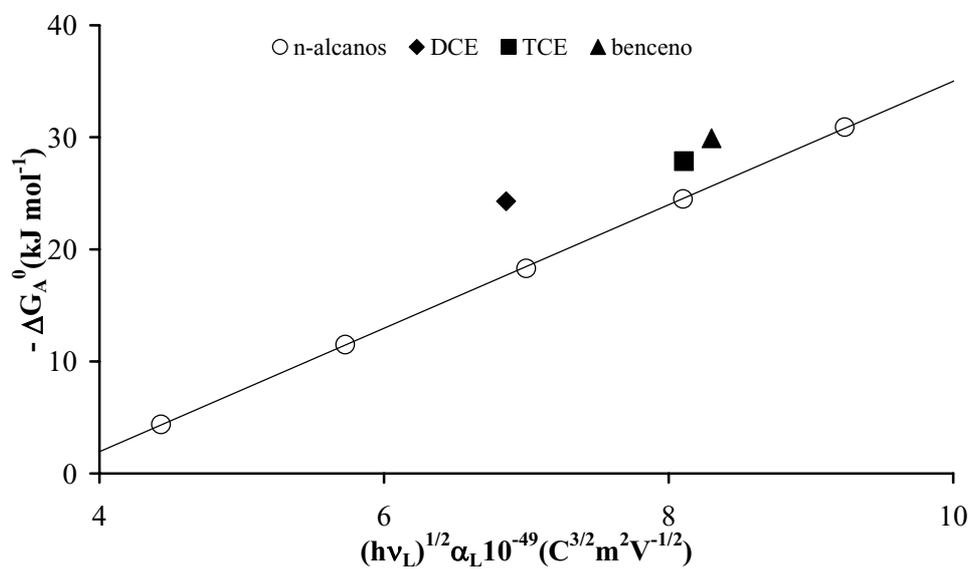


Figura 7. Aplicación del método de Donnet a la muestra A800-4 a 513 K

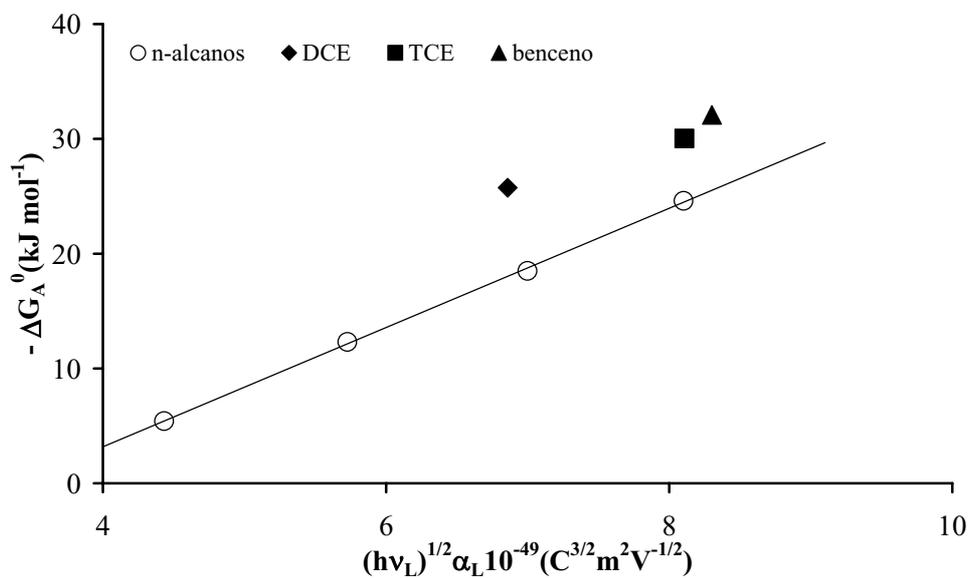


Figura 8. Aplicación del método de Donnet a la muestra A800-8 a 483 K

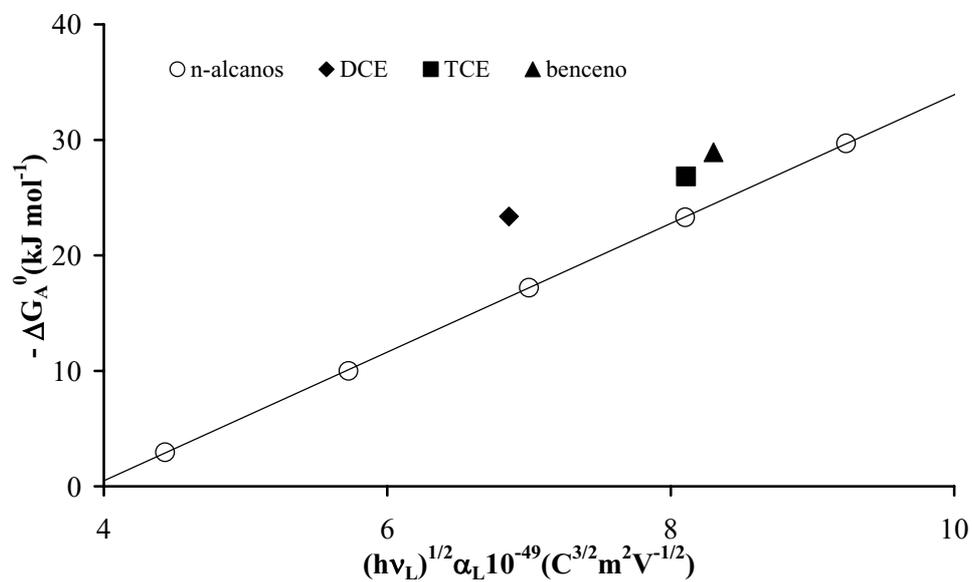


Figura 9. Aplicación del método de Donnet a la muestra A800-8 a 513 K

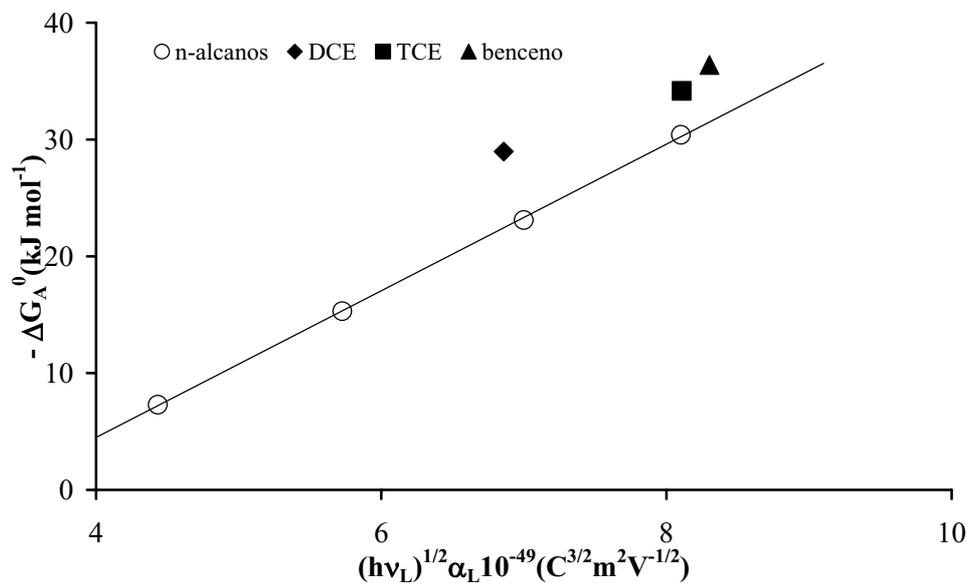


Figura 10. Aplicación del método de Donnet a la muestra A950-4 a 483 K

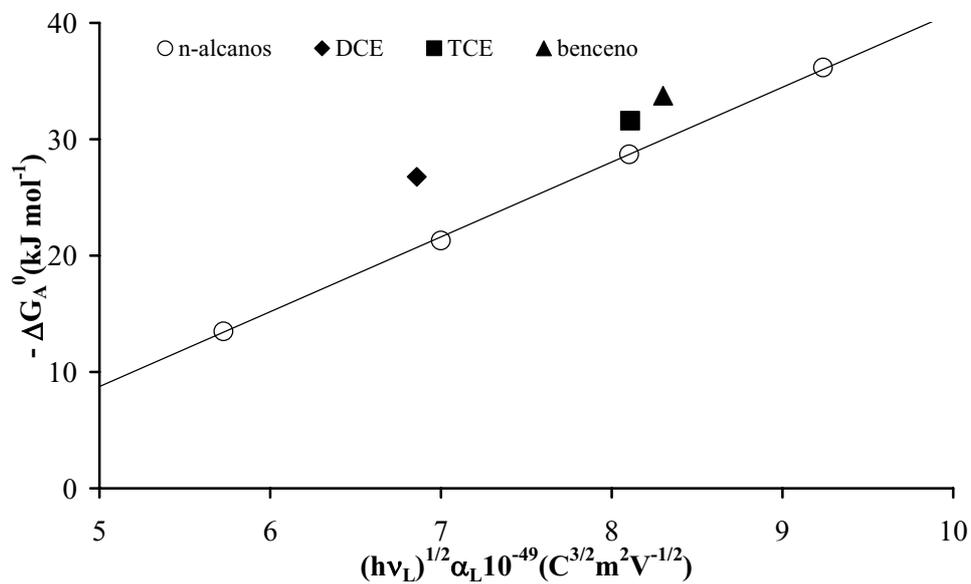


Figura 11. Aplicación del método de Donnet a la muestra A950-4 a 513 K

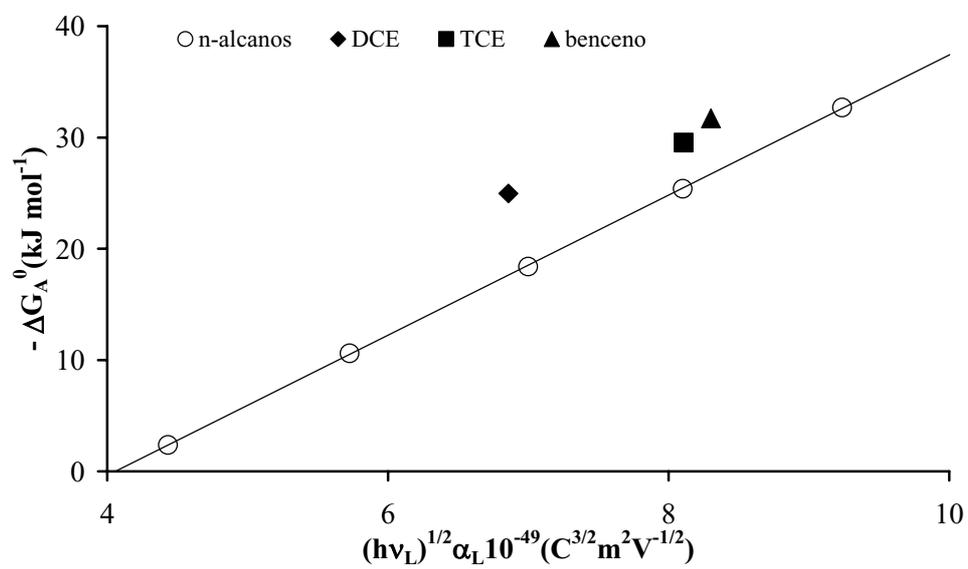


Figura 12. Aplicación del método de Donnet a la muestra A950-8 a 513 K

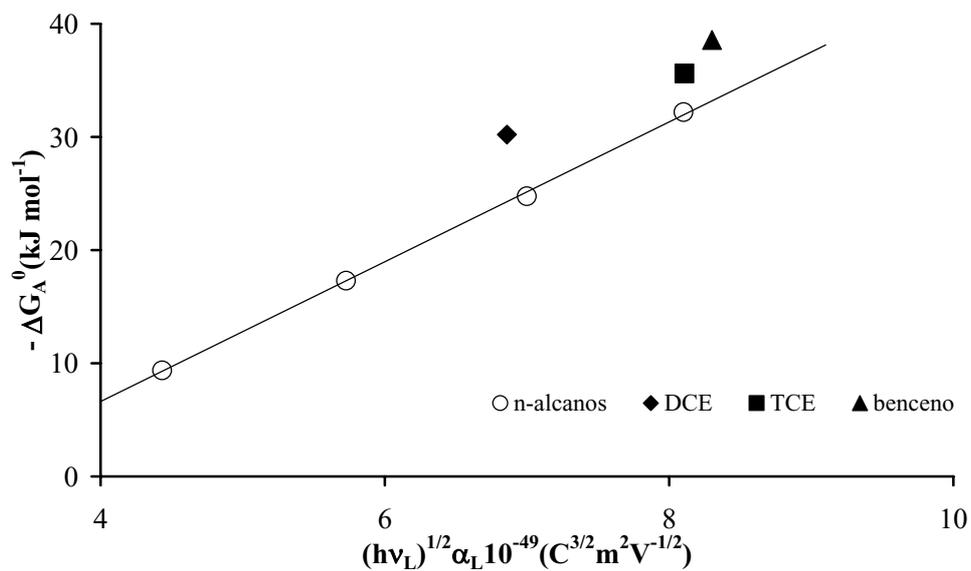


Figura 13. Aplicación del método de Donnet a la muestra HK800-1 a 483 K

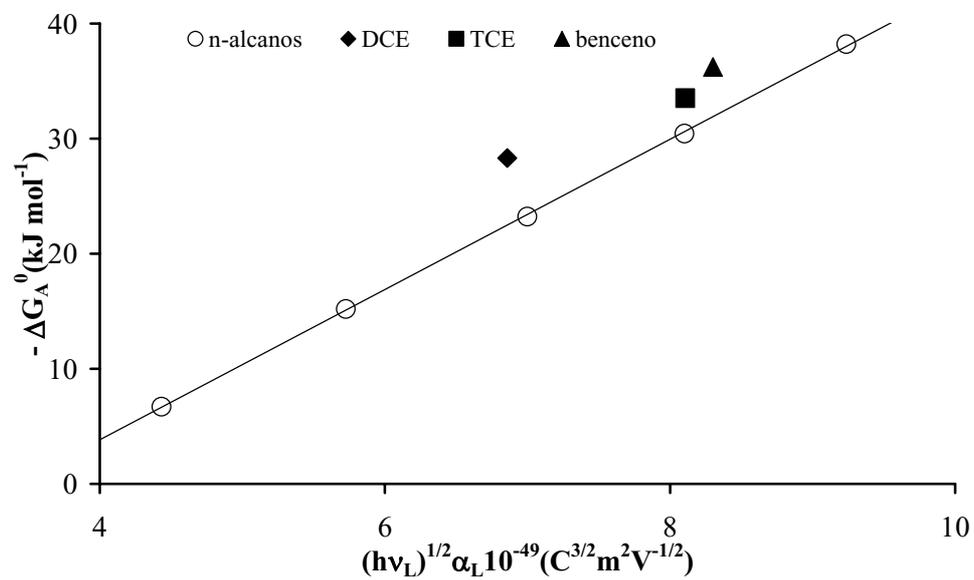


Figura 14. Aplicación del método de Donnet a la muestra HK800-1 a 513 K

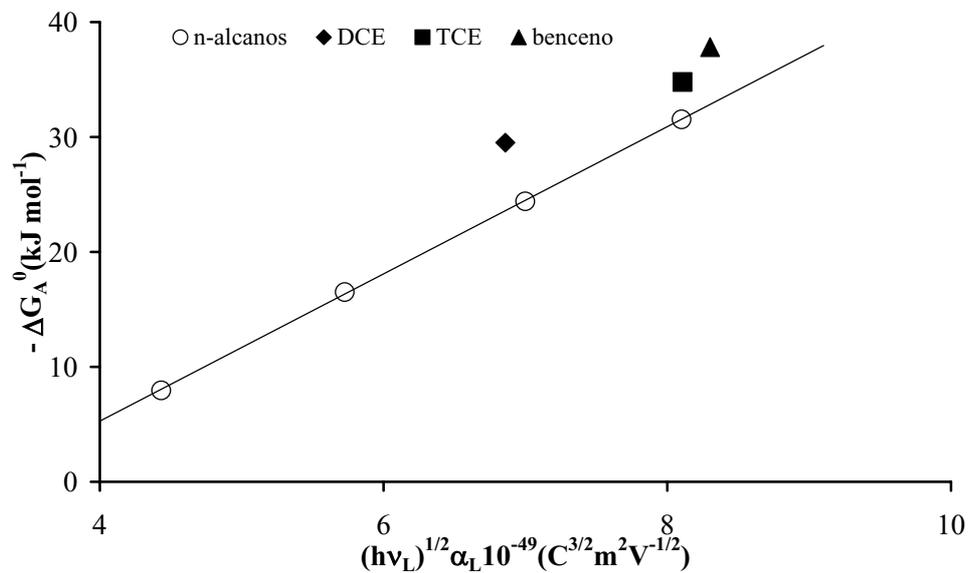


Figura 15. Aplicación del método de Donnet a la muestra HK800-4 a 483 K

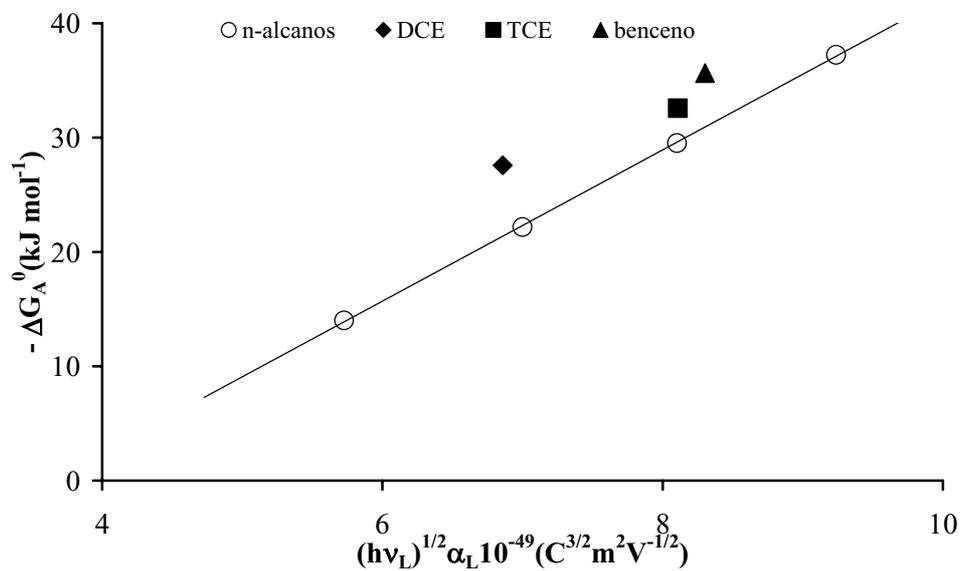


Figura 16. Aplicación del método de Donnet a la muestra HK800-4 a 513 K

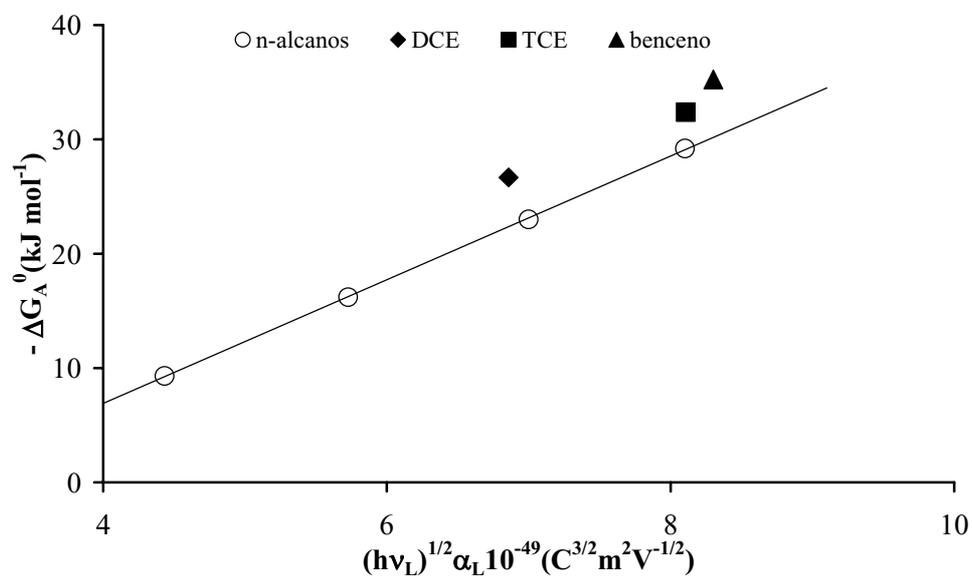


Figura 17. Aplicación del método de Donnet a la muestra HK800-8 a 483 K

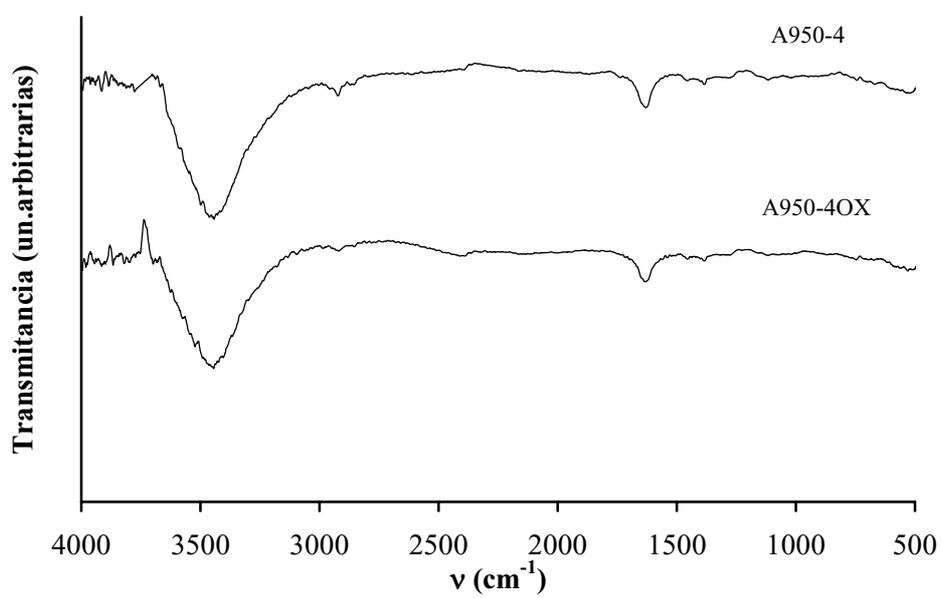


Figura 18. Espectros de FTIR de A950-4 y A950-4OX