

9. 11. 2000 / 77

+ 1 133

UNIVERSIDAD DE GRANADA

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 9/11/00
ENTRADA NUM. 4011

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA



UNIVERSIDAD DE GRANADA
27 OCT. 2000
COMISION DE DOCTORADO

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
N.º Documento b13383474
N.º Caja i15345415

PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y USO DE MATERIALES CARBONOSOS COMO ADSORBENTES Y CATALIZADORES DE LA SÍNTESIS DE METILAMINAS

Manuel José Pérez Mendoza

Granada 2000

**PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y USO DE MATERIALES
CARBONOSOS COMO ADSORBENTES Y CATALIZADORES DE
LA REACCIÓN DE SÍNTESIS DE METILAMINAS**

Por

MANUEL JOSÉ PÉREZ MENDOZA

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias

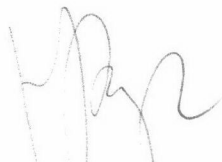
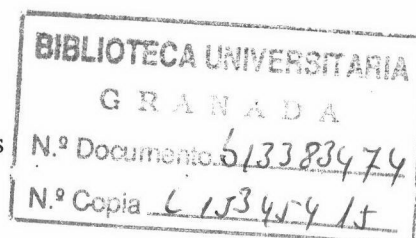
Sección Químicas



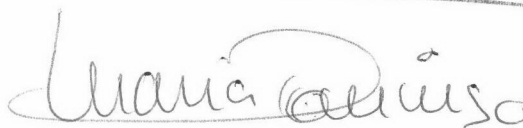
Fdo.: Manuel José Pérez Mendoza

Ldo. En Ciencias, Sección Químicas


Los directores de la Tesis



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



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



*A Emma, por todo.
Especialmente por su paciencia infinita.*

*A Eloy y Guadalupe, mis padres,
por el apoyo de siempre.*

*Y a Dani,
por saber estar.*

AGRADECIMIENTOS:

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis directores de Tesis, Prof. Dr. D. Francisco Javier López Garzón y Prof. Dra. Dña. María Domingo García, por el apoyo y la confianza depositados en mí desde el comienzo. Más allá de su acertada dirección, quiero agradecerles el estar siempre cerca dispuestos a ayudarme a resolver esos problemas que parecían insalvables, compartiendo en todo momento mi preocupación. Pero, por encima de todo, quiero agradecerles profundamente el cimentar el trabajo diario en una relación humana de la que he podido aprender, al menos, tanto como de sus enseñanzas científicas, y eso es algo que nunca dejaré de reconocerles. Ambos tienen mi más profunda admiración, amistad y cariño por todo ello.

Agradezco especialmente al Prof. Dr. D. Carlos Moreno Castilla que, desde el primer día, me ofreciera la posibilidad de incorporarme al Grupo de Investigación en Carbones como un miembro activo más y me permitiera participar de los Proyectos de Investigación PB94-0754 y PB97-0831 de la DGICYT, gracias a los cuales ha sido posible la realización de este trabajo.

Quiero agradecer profundamente al Prof. Dr. D. Francisco Carrasco Marín la atención prestada y el tiempo que normalmente gasta en ayudar a resolver todos esos problemas del laboratorio que no son suyos, y que sin su ayuda, a buen seguro, costaría más tiempo y esfuerzo solventar. Muchas gracias por todo, Paco.

Quiero expresar también mi agradecimiento al Prof. Dr. D. Antonio García Rodríguez por ayudarme a comprender mejor la química inorgánica básica y algunos “trucos” de laboratorio, contribuyendo a completar mi formación en el aspecto docente; y al Prof. Dr. D. Obdulio López Mayorga por la ayuda prestada en la reparación de algunos sistemas electrónicos.

Agradezco a todos mis compañeros del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, y en especial a los del Grupo de

Investigación en Carbones con los que he tenido la suerte de trabajar más estrechamente, por su ayuda en el aprendizaje de las técnicas utilizadas durante el desarrollo de este trabajo y por el amable trato diario.

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 la realización de este trabajo no hubiera sido posible.

Mi agradecimiento, en fin, a todas aquellas personas que me han ayudado a conocer y progresar en el maravilloso mundo de la investigación y la docencia universitarias.

Hay otras personas, que sin estar relacionadas directamente con esta Tesis Doctoral, si han estado siempre cerca de mí en el desarrollo del trabajo diario, haciendo de este algo ameno y enriquecedor, y a las que deseo expresar mi más sincero agradecimiento:

A Macu, por la buena compañía y conversación, y por sus buenos consejos para aprender a disfrutar más de mi ocio. Ella tiene mi más sincera admiración.

A Pacopepe, Agustín y Miguel Angel, por hacer que además del desorden, reine un generoso buen ambiente en el laboratorio.

A Irene y África por esos intermedios a veces tan largos.

A todos los compañeros becarios y no becarios por eso mismo, por su compañerismo.

Por último, pero por encima de todo, quiero expresar especialmente mi más profundo agradecimiento a Andrés, Pablo y David por aquellos maravillosos años que durarán siempre. Muchas gracias Amigos.

ÍNDICE

CONTENIDOS	vii
CAPÍTULO I. PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES	1
1.- INTRODUCCIÓN	3
2.- PREPARACIÓN DE MUESTRAS	10
2.1.- Proceso de desmineralización	10
2.2.- Preparación a partir de cáscara de almendra	11
2.3.- Preparación a partir de alcohol furfurílico	12
3.- MODIFICACIÓN MEDIANTE TRATAMIENTOS FÍSICOS Y QUÍMICOS	14
3.1.- Tratamiento con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	14
3.2.- Tratamiento con H_2O_2	14
3.3.- Tratamientos con plasmas	15
3.4.- Tratamiento con gases moleculares	16
4.- CARACTERIZACIÓN TEXTURAL	17
4.1.- Adsorción física de gases	17
4.2.- Porosimetría de mercurio	18
4.3.- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	19

5.-	CARACTERIZACIÓN QUÍMICO-SUPERFICIAL	19
5.1.-	Valoración de grupos funcionales	19
5.2.-	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	20
5.3.-	Desorción a Temperatura Programada (DTP)	21
6.-	CROMATOGRAFÍA GAS-SÓLIDO INVERSA (CGSI)	21
7.-	MEDIDA DE LA REACTIVIDAD PARA LA SÍNTESIS DE METILAMINAS	23
8.-	REFERENCIAS	25
 CAPÍTULO II. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL Y QUÍMICO-SUPERFICIAL		31
1.-	INTRODUCCIÓN	33
2.-	EXPERIMENTAL	33
3.-	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
3.1.-	Características texturales	34
3.2.-	Características químico-superficiales	42
4.-	CONCLUSIONES	54
5.-	REFERENCIAS	55
 APÉNDICE CAPÍTULO II		59

CAPÍTULO III. EFECTO DE LOS PLASMAS DE O₂ Y CO₂ SOBRE CARBONES VÍTREOS: COMPARACIÓN CON LOS GASES MOLECULARES	69
1.- INTRODUCCIÓN	71
1.1.- Plasma: definición y tipos	71
1.2.- Química del plasma	74
1.3.- Interacciones del plasma con materiales carbonosos. Aplicaciones	76
1.4.- Reactividad de materiales carbonosos con gases moleculares: O ₂ y CO ₂	83
2.- EXPERIMENTAL	86
3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	87
3.1.- Efecto de los tratamientos sobre la textura porosa	87
3.1.1.- <i>Características texturales de las muestras de partida</i>	<i>87</i>
3.1.2.- <i>Efecto de los tratamientos con plasma sobre la textura porosa</i>	<i>90</i>
3.1.3.- <i>Efecto de los tratamientos con gases moleculares: O₂ y CO₂</i>	<i>93</i>
3.2.- Efecto de los tratamientos sobre los grupos químicos superficiales	95
3.3.- Estudio cinético de los tratamientos	99
3.4.- Modificaciones externas producidas por los tratamientos	107
4.- CONCLUSIONES	122
5.- REFERENCIAS	124

APÉNDICE CAPÍTULO III	129
CAPÍTULO IV. ADSORCIÓN DE METILAMINAS A BAJO CUBRIMIENTO	135
1.- INTRODUCCIÓN	137
2.- EXPERIMENTAL	139
3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	141
4.- CONCLUSIONES	156
5.- REFERENCIAS	157
APÉNDICE CAPÍTULO IV	159
CAPÍTULO V. MATERIALES CARBONOSOS COMO CATALIZADORES DE LA SÍNTESIS DE METILAMINAS	185
1.- INTRODUCCIÓN	187
1.1.- Antecedentes	189
1.2.- Las zeolitas como catalizadores de la síntesis de metilaminas	190
1.3.- Mecanismo de reacción	193
1.4.- Materiales carbonosos como catalizadores de la síntesis de metilaminas	196

2.-	EXPERIMENTAL	199
3.-	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	199
3.1.-	Efecto de la temperatura de reacción	199
3.2.-	Estudio de la reacción a 733 K	202
3.3.-	Influencia de la relación N/C	214
3.4.-	Desorción de los productos de reacción	219
3.5.-	Desactivación	221
4.-	CONCLUSIONES	223
5.-	REFERENCIAS	224
	APÉNDICE CAPÍTULO V	229



CONTENIDOS

La presente Memoria trata sobre la preparación y caracterización química y textural de materiales carbonosos obtenidos a partir de distintos precursores. Se estudian, asimismo, distintos procesos de modificación de las citadas propiedades texturales y químico-superficiales con el objeto de relacionarlas tanto con su comportamiento como adsorbentes, como con su actividad catalítica en reacciones de síntesis de metilaminas a partir de amoníaco y metanol.

Esta Memoria está estructurada en cinco capítulos que, con la excepción del primero, poseen el formato de una publicación científica, y cuyos contenidos son los siguientes:

En el Capítulo I se describe tanto la preparación de los materiales carbonosos utilizados como los detalles experimentales concernientes a los distintos tratamientos a los que fueron sometidos. Asimismo, se comentan las técnicas empleadas para la caracterización y los sistemas empleados en los procesos de adsorción y catálisis.

En el segundo Capítulo se estudia la caracterización de dichos materiales mediante diferentes técnicas, tanto en el aspecto textural de los mismos como en lo referente a la naturaleza química de su superficie.

El Capítulo III recoge el análisis del efecto que producen los plasmas de oxígeno y de CO₂ sobre algunos de los materiales (carbones vítreos). El estudio se completa con la comparación con los efectos que producen los mismos gases en estado molecular.

En el cuarto Capítulo se estudia el proceso de adsorción de metilaminas a bajo cubrimiento sobre los materiales en estudio. Los resultados se relacionan con las características texturales y químico-superficiales de los materiales, los cuales han sido objeto de estudio del Capítulo II.

Finalmente, en el Capítulo V está recogido el estudio del comportamiento de los materiales carbonosos, previamente caracterizados, como catalizadores de la síntesis de metilaminas a partir de amoniaco y metanol. Los resultados se relacionan con las características tanto texturales como químico-superficiales de los materiales utilizados..

Los resultados recogidos en la presente Memoria han sido parcialmente publicados en las siguientes revistas científicas:

- *Carbon* **37**, 1463, 1999.
- *Carbon* **38**, 555, 2000.
- *J. of Colloid and Interface Sci.* **222**, 233, 2000.
- *Langmuir* **16**, 7012, 2000.

Asimismo, dichos resultados han sido presentados a los siguientes congresos y reuniones:

- *Eurocarbon '98*. 5-9 de Julio de 1998. Estrasburgo (Francia).
- *ISSHAC III*. 9-16 de Agosto de 1998. Torun (Polonia).
- *XXIII Reunião Ibérica de Adsorção*. 15-18 de Septiembre de 1998. Évora (Portugal).
- *Eurocarbon 2000*. 9-13 de Julio de 2000. Berlín (Alemania).
- *XXV Reunión Ibérica de Adsorción*. 18-20 de Septiembre de 2000. Pamplona (España).



CAPÍTULO I

PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Y

MÉTODOS EXPERIMENTALES



1.- INTRODUCCIÓN

El uso de los materiales carbonosos en procesos industriales ha ido progresivamente en aumento en los últimos años debido a las diferentes características que presentan según su origen, de las que deriva la gran versatilidad de estos materiales en lo que respecta a su utilización. Se pueden encontrar así materiales carbonosos en aplicaciones que incluyen, desde procesos que requieren materiales de alta tecnología,¹⁻¹¹ hasta otros menos sofisticados en que actúan como adsorbentes y descontaminantes,¹²⁻¹⁹ pasando por aplicaciones en la industria electroquímica,²⁰⁻²⁵ como catalizadores²⁶⁻³² y soportes de catalizadores.³³⁻³⁸

De entre todos los materiales carbonosos, son los carbones activados unos de los que más aplicaciones han encontrado y, por tanto, de los más usados en la actualidad.^{14,15,39} El porqué de sus grandes posibilidades hay que buscarlo en el aprovechamiento de las propiedades que generan tanto la activación térmica, en presencia de un gas o vapor, como la activación química. Ambas activaciones proporcionan sólidos caracterizados por su alta capacidad de adsorción, debido a que se genera un complicado entramado de poros de muy distintos tamaños, interconectados entre sí. Es en los microporos (poros menores de 2 nm de diámetro) donde reside la mayor capacidad de adsorción, ya que en estos está localizado el 90-95% de la superficie específica de todo el material. El retículo poroso que constituye el sólido queda así formado por un entramado desordenado de microcristales de estructura grafitica. Es este “desorden” en el apilamiento de los planos grafiticos, y la eliminación de carbón y compuestos carbonosos que se produce durante la activación, lo que le confiere la elevada porosidad al material.⁴⁰ Son, por tanto, productos inmejorables para su utilización como descontaminantes (elevada capacidad de adsorción) y como catalizadores y soporte de catalizadores (elevada superficie específica expuesta).

Además de lo comentado anteriormente, existen otras ventajas a tener en cuenta que hacen a estos materiales aún más interesantes. En primer lugar, el carbón activo se puede

preparar usando un gran número de materiales de partida, simplemente por carbonización y posterior activación. Muchos de estos materiales de partida son de origen biológico (como cáscara de almendra, hueso de aceituna, cáscara de coco, hueso de melocotón o alpechín)^{14,15,40-42} y constituyen subproductos agrícolas de bajo o ningún valor comercial cuya eliminación puede incluso generar problemas de tipo medioambiental (caso del alpechín). Desde este punto de vista, los carbones activos están situados en una clara posición de ventaja frente a otro tipo de materiales mucho más caros de obtener.

Por otro lado, la estructura porosa es función tanto del precursor como del método de activación (agente, temperatura y tiempo), por lo que la superficie específica y el volumen de poros puede variar mucho de unos carbones activados a otros.⁴⁰ Esto permite imaginar la posibilidad de “diseñar” la porosidad de forma que se obtenga un material con unas características texturales determinadas, dependiendo del uso que se le vaya a dar. Así, hoy en día es posible preparar materiales carbonosos que se comporten como tamices moleculares capaces de realizar separación selectiva de adsorbtivos de tamaño molecular muy próximo.⁴³⁻⁵³

Otra clase de materiales carbonosos que han suscitado interés son los carbones vítreos (en Inglés “glassy”), así denominados por su apariencia y su comportamiento frente a la fractura, similar al del vidrio. Estos materiales se generan como consecuencia de una degradación térmica (o pirólisis controlada) de determinados polímeros orgánicos. Estos materiales poliméricos (generalmente resinas de alcohol furfúrico, fenol-formaldehído, acetona-furfural, copolímero de furfural alcohol-fenol)⁵⁴⁻⁶⁰ contienen hidrógeno y oxígeno e incluso halógenos y otros elementos traza enlazados al carbón. En algunos casos dichos elementos traza parecen desempeñar un papel importante en las propiedades catalíticas y de adsorción de estos materiales. El compuesto orgánico precursor es polimerizado y posteriormente carbonizado a elevadas temperaturas, generándose unos materiales sólidos y duros, de apariencia vítrea, como su propio nombre indica, que pueden poseer tanto estructuras de porosidad cerrada en unos casos,^{20,61} como abierta en otros (carbones vítreos

reticulados “RVCs”)⁶² dependiendo del precursor y la temperatura a la que han sido sometidos. El polímero de partida, pero fundamentalmente el tratamiento térmico, no sólo condicionan la porosidad, sino todo el conjunto de las propiedades físicas. Algunos de estos carbones vítreos han comenzado a ser denominados “tamices moleculares carbogénicos”,^{51,63,64} ya que, debido al control que se puede ejercer sobre su porosidad, pueden actuar como discriminadores de ciertos gases ligeros (O_2/N_2 , etileno/etano, CH_4/CO_2 , propileno/propano, CH_4/Xe , $C_6H_6/C_6H_{12}/2,2$ -DMB)^{54,65-67}.

Los carbones vítreos son amorfos en su conjunto. La estructura parece estar constituida por largas microfibrillas de estructura grafitica, orientadas totalmente al azar, que se doblan y entrecruzan para formar fuertes enlaces interfibrilares. Esto provoca la existencia de huecos cerrados en el interior de la estructura.^{21,22,68} Dichos huecos confieren al material algunas de sus propiedades más importantes, como son su baja densidad y una permeabilidad a los gases extraordinariamente baja, ya que los mencionados poros cerrados pueden resultar inaccesibles incluso para gases de tan bajo diámetro molecular como el helio. De acuerdo con este modelo de estructura, existe una sustancial porosidad que puede no verse reflejada en la adsorción de gases.

Uno de los precursores para este tipo de materiales carbonosos que mayor interés inmediato ha suscitado es el alcohol polifurfúrico (PFA), que permite un inusual control de la distribución del tamaño de poros.^{54,55,63-70} Este control es de crucial importancia para adaptar el material a unas determinadas propiedades en adsorción y catálisis. La pirólisis del PFA para producir estos materiales comienza a temperaturas bajas, que oscilan entre 200 y 500°C, lo que inicialmente produce una estructura caótica y amorfa, así como unos microdominios aromáticos muy pequeños. A elevada temperatura y períodos de calentamiento más largos, el tamaño de los microdominios aumenta a expensas de la región de la estructura amorfa, formándose una estructura más ordenada, dentro del alto grado de desorden que continúa teniendo el material. Disminuye así la desalineación entre los dominios aromáticos y, como consecuencia, el tamaño de poro se hace menor. Forzando las

condiciones de tiempo y temperatura, la microporosidad llega a colapsar y se consume la estructura amorfa del material, produciéndose la grafitización de la muestra.^{59,70-72}

Con frecuencia, las propiedades de los materiales carbonosos no sólo están determinadas por su textura porosa, sino que también juega un papel fundamental la composición química, y en especial las características químico-superficiales.^{73,74} Estos sólidos están irremediabilmente asociados a una cantidad apreciable de heteroátomos (principalmente hidrógeno y oxígeno, pero en muchas ocasiones también nitrógeno, azufre y halógenos) que pueden provenir tanto del material de partida como del proceso de activación o tratamientos posteriores, o incluso de la mera exposición al aire.^{14,15,22,35,75-77} En los bordes de los planos basales se encuentran átomos de carbono insaturados. Por tanto, se genera en estos sitios una alta concentración de electrones desapareados que juegan un papel esencial en la quimisorción de los heteroátomos citados. En el grafito cristalino, el área superficial de estos bordes es prácticamente despreciable en comparación con la de los planos basales y el efecto de la quimisorción pierde importancia. Sin embargo, en los carbones que presentan una estructura más desordenada y con microcristales grafiticos, el área de los bordes es mucho mayor, presentando además en los microcristales diversos defectos, dislocaciones y discontinuidades que constituyen lugares preferenciales para la quimisorción, lo que hace que esta sea mucho mayor.^{26,40} Se forman así los denominados grupos superficiales, de entre los que los de oxígeno son con mucho los más importantes y los que se encuentran en mayor proporción.⁷³ Incluso carbones provenientes de polímeros como el PVDC y el fenol-formaldehído, que prácticamente no contienen oxígeno y sólo trazas de hidrógeno, quimisorben oxígeno produciendo grupos de oxígeno superficiales.²⁶

Cuando se expone la superficie del carbón, previamente desgasificada, a oxígeno molecular se produce la adsorción física (fisorción) y química (quimisorción) del mismo. El que predomine la quimisorción o la fisorción depende principalmente de la temperatura, de modo que en términos generales, aunque a temperaturas bajas la adsorción es completamente reversible, al aumentar la temperatura la quimisorción de oxígeno

aumenta y las moléculas se disocian y reaccionan químicamente con los átomos de carbono formando los compuestos superficiales de oxígeno.^{14,15,22,35,75,76} Este proceso alcanza un máximo en torno a 400-500°C y a temperaturas más elevadas disminuye. Sin embargo, estos grupos no se forman exclusivamente por reacción con oxígeno molecular, de modo que se puede usar un gran número tanto de agentes oxidantes como de técnicas de oxidación electrolítica con el objetivo de aumentar el contenido en oxígeno superficial de una muestra. Entre los primeros se encuentran gases oxidantes (ozono, óxido nitroso, óxido nítrico, dióxido de carbono) y disoluciones (ácido nítrico, hipoclorito sódico, peróxido de hidrogeno, persulfato amónico). Las técnicas electro-oxidativas se basan en procesos de oxidación electrolítica en disoluciones ácidas o básicas que oxidan la superficie del carbón y eliminan el material débilmente unido formado durante el proceso de carbonización. Este tratamiento ha sido optimizado, por ejemplo, para fibras de carbono de bajo módulo, mejorando la adhesión con la mayoría de las matrices basadas en resinas epoxy.⁷⁸⁻⁸¹ Otra técnica que permite modificar sustancialmente la naturaleza química del material carbonoso en cuestión, y que puede acabar con las limitaciones de los procesos electro-oxidativos (menos controlables y selectivos), es el uso de plasmas.^{54,82-91} Son numerosos los gases que se pueden usar para dicha modificación superficial. Para la introducción de grupos superficiales de oxígeno los más comunes son: NO₂, O₂, SO₂, CO₂, NO, H₂O ó aire.

El contenido final y la naturaleza de los grupos superficiales de oxígeno depende de varios factores como son: el área superficial, el tamaño de partícula, la temperatura, el grado de carbonización y el contenido en cenizas. Aunque no se ha precisado con exactitud la naturaleza de todas las estructuras de los grupos químicos, diversos estudios usando diferentes técnicas experimentales parecen concluir que las principales especies presentes son ácidos carboxílicos, fenoles, lactonas, quinonas, anhídridos carboxílicos y peróxidos cíclicos.^{15,22,42,75,92} Un esquema de estos grupos y una posible disposición en la estructura carbonosa se recoge en la Figura 1.

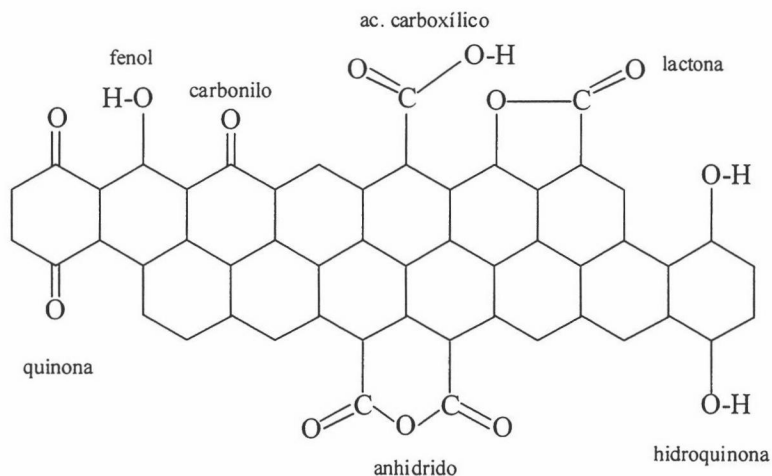


Figura 1: Grupos químicos superficiales de oxígeno.

La propia naturaleza química de estos grupos origina que su presencia confiera a la superficie del carbón unas propiedades ácido-base. El concepto de óxidos superficiales ácidos y básicos fue sugerido por Steenberg⁹³ en 1944 y, dependiendo de la mayor abundancia de unos u otros, los carbones han sido clasificados en ácidos y básicos.^{76,94} Los grupos ácidos (ácidos carboxílicos y fenoles, por ejemplo) se forman cuando el carbón es tratado con oxígeno a temperaturas cercanas a su punto de ignición o cuando se pone en contacto con agentes oxidantes. Los grupos básicos se forman cuando se “limpia” la superficie del carbón calentando a vacío o en atmósfera inerte y se pone en contacto con oxígeno tras enfriarlo. No están definitivamente aclaradas las estructuras de los grupos básicos. Se ha propuesto una estructura tipo cromeno,⁹⁴ que consiste en una estructura aromática con un anillo heterocíclico cuyo heteroátomo es el oxígeno, aunque parece más plausible la estructura tipo γ -pirona.⁹⁵ Los grupos superficiales neutros se forman por adsorción irreversible en sitios insaturados ($>C=C<$), formándose estructuras del tipo $-C-O-O-C-$.^{15,22}

Tal y como se ha expuesto, resulta factible preparar materiales carbonosos, no sólo con la textura porosa adecuada al uso que se les vaya a dar, sino también con unas características químico-superficiales determinadas, debido a la posibilidad de modificar mediante tratamientos de diferentes clases el carácter ácido o básico que posee su superficie. Teniendo esto presente, en esta memoria se han usado tres materiales de partida de características diferenciadas:

- Un carbón activo de carácter comercial que se desmineralizó y que ha sido denominado GAe.
- Un carbonizado preparado en el laboratorio a partir de cáscara de almendra y que ha sido denominado C0, del cual se obtuvo un carbón activado que ha sido denominado C20.
- Carbones vítreos sintetizados en laboratorio a partir de alcohol polifurfurílico y que han sido denominados P2, P3 y P3M.

Estos materiales de partida han sido sometidos a diferentes tratamientos oxidativos, tanto en disolución acuosa como con plasma, con el objeto de introducir modificaciones en su química superficial. Todos ellos han sido caracterizados tanto antes como después de los tratamientos debido a la importancia que tiene, según se ha expuesto anteriormente, el conocimiento adecuado tanto de la textura porosa como de las características químico-superficiales de este tipo de materiales para explicar su comportamiento.

En este Capítulo se encuentran recogidos los detalles experimentales tanto de la preparación de todas las muestras usadas en esta memoria como de las técnicas utilizadas posteriormente para su caracterización. También están detallados los sistemas experimentales de Cromatografía Gas-sólido Inversa (CGSI), con el que se midió la adsorción sobre estas muestras de hidrocarburos y metilaminas a cubrimiento cero, y el

usado para estudiar la síntesis de dichas metilaminas utilizando estas muestras como catalizadores. Estos dos puntos merecen atención detallada y serán estudiados a fondo en capítulos posteriores, haciéndose referencia aquí solamente al sistema experimental.

2.- PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Para esta memoria se usaron diversos materiales carbonosos cuya preparación se detalla a continuación.

2.1.- Proceso de desmineralización

Con objeto de reducir el contenido en materia inorgánica del carbón activo comercial GAe (manufacturado por CECA) se ha seguido el método descrito por Bishop y Ward,⁹⁶ el cual consta de las siguientes etapas:

1. Se tratan 50 g de carbón con 333 cm³ de HCl 5N. La mezcla se agita durante 1 hora a una temperatura comprendida entre 328 y 333 K.
2. Transcurrido ese tiempo se filtra el carbón y se le adicionan 300 cm³ de HF concentrado, manteniéndose la agitación durante 1 hora a la misma temperatura anterior.
3. Se vuelve a filtrar el carbón y se trata nuevamente con 200 cm³ de HCl concentrado durante 20 minutos a la misma temperatura.
4. Se procede a lavar el carbón con agua destilada hasta ausencia de cloruros, y se seca en estufa a 383 K hasta pesada constante.

Posteriormente, la muestra se molturó y tamizó hasta obtener un tamaño de partícula comprendido entre 0.15 y 0.25 mm, que es el que se ha usado en esta Memoria. No fue necesario desmineralizar el resto de las muestras ya que, por su origen, el contenido en materia inorgánica es despreciable.

2.2.- Preparación a partir de cáscara de almendra

Dos carbones se prepararon a partir de cáscara de almendra (variedad marcona). Para esto, la cáscara se molturó y tamizó entre un tamaño de partícula de 1.5 y 2 mm. A continuación se trató el material con una disolución de ácido sulfúrico al 10% durante 15 horas. Transcurrido este tiempo, se lavó la cáscara de almendra con agua destilada repetidamente hasta ausencia de sulfatos en las aguas de lavado. Por último, se secó el material a temperatura ambiente.

Dicho material se sometió a un proceso de carbonización a 1223 K durante 1 hora en flujo de nitrógeno. La velocidad de calentamiento hasta la temperatura fijada fue de 5 K·min⁻¹ y el flujo de N₂ de 100 cm³·min⁻¹. El carbón así obtenido se denominó C0.

Dicho material, C0, se sometió a activación con dióxido de carbono a 1223 K. El carbón se mantuvo en atmósfera inerte (flujo de N₂ de 100 cm³·min⁻¹) durante la rampa de calentamiento (5 K·min⁻¹). Una vez alcanzados y estabilizados los 1223 K, se cambió a un flujo de CO₂ de 100 cm³·min⁻¹, y se mantuvo así durante 1 hora. Posteriormente se dejó enfriar hasta temperatura ambiente de nuevo en atmósfera inerte. La pérdida de peso que presentó la muestra fue del 20% y se le denominó C20.

Ambas muestras se molturaron y tamizaron hasta obtener un tamaño de partícula comprendido entre 0.15 y 0.25 mm, que fue el usado posteriormente.

2.3.- Preparación a partir de alcohol furfurílico

Como se ha indicado anteriormente, los carbones vítreos se sintetizan por pirólisis controlada de determinados polímeros y copolímeros orgánicos. Se necesitan básicamente cuatro reactivos para preparar un carbón vítreo con una porosidad controlada:⁵⁵ un monómero orgánico que forme el polímero y, al ser calentado en una atmósfera no oxidante, deje un residuo carbonoso; un formador de poros que disminuya la concentración del monómero en la mezcla líquida y que, al ser evaporado tras la polimerización parcial, deje una red de poros con una estrecha distribución de tamaños; un agente dispersante que produzca una distribución uniforme de los reactivos en la mezcla; y un agente consolidante que catalice la polimerización del monómero. A veces, como veremos, es posible prescindir del formador de poros, obteniendo un carbón vítreo con características diferentes.⁷⁰

En este estudio, el monómero de partida usado fue el alcohol furfurílico (AF), suministrado por Janssen Chimica y de un 99% de pureza. Se ha utilizado este reactivo como base debido a que permite obtener materiales con un tamaño de poro controlado. Para ello es necesario controlar con gran precisión todos los estadios de que consta el proceso, de modo que pequeñas modificaciones en los mismos inducen cambios, generalmente ligeros, en las propiedades del producto final. Como formador de poros se utilizó polietilenglicol (PEG), con un peso molecular promedio de $300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y suministrado por Panreac. Para la dispersión de los reactivos en la muestra se usó Triton X-100 (isooctilfenoxipolietoxietanol), también suministrado por Panreac. Para catalizar la polimerización del AF se utilizó ácido para-toluensulfónico monohidratado (APTS), suministrado por Sigma, con una pureza del 99%.

El proceso de polimerización y posterior pirolizado con el que se sintetizó el primero de los dos carbones vítreos preparados ya fue descrito por Moreno-Castilla y col.⁵⁵, basado en la patente de Hucke,⁶⁹ y se expone a continuación:

Se disolvieron 8.6 g de APTS en una mezcla compuesta por Triton X-100 y PEG (30 cm³ de cada uno) termostalizada a una temperatura entre 348 y 368 K. Después de enfriar la disolución resultante hasta una temperatura de aproximadamente 288 K, se añadió AF (40 cm³), gota a gota, con una agitación homogénea y constante, para evitar la formación de burbujas. Tras la adición, se dejó polimerizar la mezcla a una temperatura comprendida entre 293 y 298 K durante 1.5-2.5 horas, y se introdujo en moldes cilíndricos de vidrio de 5 mm de diámetro interno y 25 cm de longitud. Una vez en los moldes, la mezcla se sometió al siguiente tratamiento térmico para completar la polimerización: 288-293 K, durante 1 día; 293-298 K, 1 día; 318 K, 1 día; 343 K, 2 días; y 368 K, 3 días. Las muestras se sacaron de los moldes durante el tratamiento térmico tras pasar 12 horas a 343 K.

Una vez finalizada la polimerización, las varillas formadas se cortaron en pastillas de aproximadamente 2 mm de espesor y se carbonizaron en flujo de N₂ (100 cm³·min⁻¹) siguiendo el ciclo de calentamiento que se recoge a continuación: de 373 a 573 K, a 4 K·hr⁻¹; de 573 a 598, a 2 K·hr⁻¹; de 598 a 698 K, a 5 K·hr⁻¹; y de 698 a 773 K, a 10 K·min⁻¹. Una vez alcanzada la temperatura final de cada intervalo, la muestra se mantenía isoterma durante dos horas antes de continuar el ciclo.

Tras la carbonización, la muestra se molturó y tamizó hasta obtener un diámetro de partícula comprendido entre 0.15-0.25 mm. A la muestra así obtenida se le denominó P2.

De la misma forma, usando los mismos reactivos y las mismas proporciones, pero sin añadir PEG, se prepararon las muestras que se denominaron P3 y P3M. Las diferencias entre ambas residen exclusivamente en los márgenes de temperatura de polimerización por lo que, como posteriormente se apreciará, las diferencias entre ellas son mínimas. Tanto el ciclo térmico de la polimerización, como el de la posterior pirólisis, fueron los mismos que los descritos anteriormente para la muestra P2 y nuevamente fueron molturadas y tamizadas hasta obtener un diámetro de partícula igual al anterior.

3.- MODIFICACIÓN MEDIANTE TRATAMIENTOS FÍSICOS Y QUÍMICOS

Con el objetivo de modificar las características y propiedades de las muestras de partida, estas fueron sometidas a diversos tratamientos tanto físicos como químicos, que se describen a continuación:

3.1.- Tratamiento con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Las muestras de partida fueron sometidas a oxidación parcial con persulfato amónico.^{29,97-99} Esta oxidación se llevó a cabo a temperatura ambiente. Para ello, los carbones se pusieron en contacto con una disolución saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en ácido sulfúrico 1 M (600 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ por litro de disolución de H_2SO_4 1 M). La proporción usada fue de 10 cm³ de disolución por cada gramo de carbón, manteniéndose en contacto durante 48 horas con agitación periódica. Las muestras se separaron de la disolución mediante filtrado y se lavaron en Soxhlet hasta comprobar en las aguas de lavado la ausencia de sulfatos. Posteriormente se secaron y se acondicionaron a 773 K en atmósfera de N_2 (flujo de 100 cm³·min⁻¹) durante 1 hora. Estas muestras se nombraron añadiendo el sufijo “-ox1” a la muestra de la cual provenían.

3.2.- Tratamiento con H_2O_2

Algunas muestras de partida fueron parcialmente oxidadas añadiendo 50 cm³ de H_2O_2 al 33% por cada gramo de carbón.^{16,99,100} Las muestras se mantuvieron en contacto con la disolución durante 48 horas 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 N_2 (100 cm³·min⁻¹) durante 1 hora. La

denominación de estas muestras incluye el nombre de la muestra original, al que se le añadió el sufijo “-ox2” para indicar que habían sido modificadas mediante este tratamiento.

3.3.- Tratamientos con plasmas

Aquellas muestras de partida en que se consideró de interés fueron sometidas a tratamientos con plasma de oxígeno.^{54,82,83,86,101} La muestra P2 también se sometió a tratamiento con plasma de CO₂,^{82,89} con el objetivo de estudiar las diferencias que producían ambos tratamientos.

Los principales componentes, en general, 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 (es este caso microondas). 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. Esta bomba rotatoria de aceite es capaz de generar un vacío final de 0.02-0.03 Torr. El intervalo de presión operativo para el gas que genera el plasma es de 0.3 a 1.6 Torr, en este aparato. El generador de alta frecuencia del que consta el equipo trabaja a 2450 MHz y a una potencia máxima de 300 W.

Para el tratamiento de las muestras, estas fueron sometidas a vacío previo de 0.1 Torr durante 5 minutos, tras lo cual se introdujo el flujo de gas hasta mantener en la cámara una presión constante de 1 Torr, y se mantuvo así el sistema durante otros 5 minutos para permitir la homogeneización del gas en la cámara y en la muestra. Transcurrido este tiempo se sometía la muestra a tratamiento con plasma a una potencia de trabajo de 200 W durante un periodo de tiempo variable. Tras el tratamiento, se abría la cámara y se comprobaba la

pérdida de peso de la muestra, repitiéndose el proceso en caso de ser necesario hasta obtener el porcentaje de pérdida de peso deseado.

Las muestras tratadas mediante este procedimiento han sido denominadas con el nombre del material de partida del que provenían, el porcentaje de pérdida de peso alcanzado, el gas utilizado y una "P" que indica que el tratamiento fue llevado a cabo con plasma.

3.4.- Tratamientos con gases moleculares

El efecto de diferentes gases moleculares sobre la superficie y la textura porosa de los materiales carbonosos ha sido ampliamente estudiado y es perfectamente conocido.⁷⁶ En esta memoria, porciones de las muestras P2 y P3 fueron oxidadas con oxígeno y dióxido de carbono⁸² hasta llegar a porcentajes de pérdida de peso del 4 y el 16%. Este tratamiento se llevó a cabo en una termobalanza con un dispositivo para la entrada de diferentes gases y el control del flujo de estos. La termobalanza se hallaba conectada a un programador de temperatura y a un sistema electrónico de adquisición de datos que registraba dicha temperatura y las variaciones de masa de la muestra. La sensibilidad de la termobalanza para apreciar estas variaciones era de 0.001 mg.

El flujo de gas utilizado y la velocidad de calentamiento fueron en todos los casos $45 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ y $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, respectivamente. La temperatura final del tratamiento fue de 573 K en el caso de las muestras tratadas con oxígeno, y superior en los tratamientos con dióxido de carbono, debido a la menor reactividad de este gas.

En la nomenclatura de las muestras así tratadas está recogido: el material de partida, el porcentaje de pérdida de peso alcanzado y el gas con el que se llevó a cabo el tratamiento.

4.- CARACTERIZACIÓN TEXTURAL

La caracterización textural de todas las muestras obtenidas mediante los procedimientos descritos con anterioridad, se llevó a cabo mediante adsorción física de gases, porosimetría de mercurio y microscopía electrónica de barrido, las cuales se describen brevemente en los siguientes apartados.

4.1.- Adsorción física de gases

La superficie aparente y porosidad de todas las muestras se determinó utilizando la técnica de adsorción física de nitrógeno y dióxido de carbono. Las isothermas de adsorción se obtuvieron en un aparato volumétrico convencional construido en vidrio Pyrex, provisto de medidores de vacío tipo Pirani y Penning, y un medidor de presión de tipo Baratron. Entre 0.15 y 0.20 gramos de muestra se colocaron en un bulbo de vidrio y, previamente a la realización de las medidas, se desgasificaron a 383 K durante la noche hasta un vacío dinámico de aproximadamente 10^{-6} Torr. Como adsorbatos se utilizaron nitrógeno (99.999%) y dióxido de carbono (99.999%).

La adsorción de N_2 se llevó a cabo a 77 K. Para el cálculo de la superficie específica aparente se aplicó la ecuación de BET. El área de la molécula de N_2 a la temperatura de adsorción se consideró¹⁰² como 0.162 nm^2 . En el caso del CO_2 , la adsorción se realizó a 273 K, aplicando para el cálculo de la superficie específica aparente la ecuación de Dubinin-Astakhov:^{103,104}

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^n \right] \quad [1]$$

Un análisis de esta ecuación, de su aplicación y de las implicaciones que ello conlleva está recogido en el siguiente Capítulo de esta Memoria.

4.2.- Porosimetría de mercurio

La técnica de porosimetría de mercurio permite conocer el volumen y distribución de los poros de una muestra 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,¹⁰² según la cual el radio de poro que se ha llenado de mercurio (suponiendo poros cilíndricos) es inversamente proporcional a la presión ejercida:

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

donde 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.¹⁰² Los valores más recomendados para las medidas a temperatura ambiente son: $\sigma=480 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ y $\theta=140^\circ$. De esta forma, la Ecuación 2 puede escribirse:

$$r = \frac{7500}{p (\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2})} \quad [3]$$

Como equipo experimental se ha utilizado un porosímetro de mercurio Quantachrome Autoscan 60, que alcanza una presión de $4200 \text{ Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$, 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.

4.3.- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La superficie de algunas muestras que se consideraron de interés fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). El equipo utilizado fue un microscopio Carl Zeiss Mod. DSM 950 del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. Las muestras fueron metalizadas con oro y las imágenes se obtuvieron a una energía de excitación de 20 kV. Algunas de las imágenes obtenidas se analizaron detalladamente mediante digitalización y procesado usando un programa informático de análisis de imágenes.

5.- CARACTERIZACIÓN QUÍMICO-SUPERFICIAL

La caracterización de los grupos químicos superficiales se ha llevado a cabo mediante cuatro técnicas complementarias: Análisis elemental, Valoraciones de grupos funcionales, Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y Desorción a Temperatura Programada (DTP).

5.1.- Valoración de grupos funcionales

Para la valoración de los grupos de naturaleza básica presentes en la superficie de las muestras se pusieron 0.25 g de cada una de estas en contacto con 25 cm³ de una disolución de HCl 0.1 M y se mantuvo en suspensión durante 48 horas a 298 K con agitación continua.^{17,97} 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 siguiendo el método descrito por Boehm.^{75,97} 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, al igual que en el caso anterior, con agitación continua y a 298 K durante 48 horas. Pasado este tiempo, las disoluciones sobrenadantes se valoraron con HCl y se determinaron las cantidades consumidas de las diferentes bases por diferencia.

Según el citado método de Boehm, el NaHCO₃ valora sólo los grupos ácidos carboxílicos; el Na₂CO₃, los ácidos carboxílicos y los lactónicos; y el NaOH, los ácidos carboxílicos, lactónicos y fenólicos. Por tanto, podemos calcular las cantidades de los diferentes grupos ácidos como:

- meq grupos ácidos carboxílicos = meq NaHCO₃
- meq grupos lactónicos = meq Na₂CO₃ – meq NaHCO₃
- meq grupos fenólicos = meq NaOH – meq Na₂CO₃

5.2.- Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Los grupos químicos existentes en las muestras de partida, así como las modificaciones causadas en los mismos por los diferentes tratamientos, se han estudiado mediante FTIR. Los espectros se registraron entre 400 y 4000 cm⁻¹ y fueron realizados en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada, usando un espectrofotómetro Nicolet 20 SXB. Se prepararon pastillas de KBr conteniendo aproximadamente un 0.5% de carbón que, con anterioridad al registro de los espectros, se mantuvieron en estufa a 393 K durante 12 horas.

5.3.- Desorción a Temperatura Programada (DTP)

Esta técnica suministra información adicional a las anteriormente citadas sobre los grupos químicos presentes en las muestras y las modificaciones producidas en los mismos.

Alrededor de 100 mg de muestra se colocaron en un reactor de cuarzo equipado con un termopar. La muestra se calentó, mediante un horno Watlow (250 V, 1100 W), en flujo de He de $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ y a una velocidad de $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, hasta una temperatura de 1273 K. El análisis de los gases en función de la temperatura se siguió mediante un espectrómetro de masas modelo Thermocube de Balzers. Este espectrómetro dispone de un sistema de introducción capilar calentado a 388 K y está conectado a un sistema informático para la adquisición y tratamiento de los datos experimentales. Los gases analizados durante la desorción han sido H_2 , He, H_2O , CO y CO_2 . El contenido de oxígeno en las muestras se determinó mediante la Ecuación 4:

$$\% \text{O} = \left(\frac{\mu\text{mol CO}}{\text{g de carbón}} + 2 \cdot \frac{\mu\text{mol CO}_2}{\text{g de carbón}} \right) \times \frac{16}{10^6} \times 100 \quad [4]$$

6.- CROMATOGRAFÍA GAS-SÓLIDO INVERSA (CGSI)

La CGSI, aunque puede considerarse como una extensión de la cromatografía de gases convencional, tiene como objetivo caracterizar la fase estacionaria (adsorbente) mediante su interacción dinámica con una molécula sonda (adsorbato) en una fase móvil, a partir del tiempo de residencia del vapor y la forma de la señal de salida. Se necesita por tanto para el transporte de las moléculas sonda un gas portador inerte que no se adsorba y que no interfiera en la detección. Un análisis pormenorizado de la técnica, así como una breve introducción a sus principios teóricos, están recogidos en el Capítulo 4 de esta Memoria.

Los estudios del proceso de interacción adsorbente-adsorbato se llevaron a cabo a dilución infinita (o cubrimiento cero). Las condiciones experimentales en que se realizaron las experiencias se resumen a continuación. Porciones de entre 0.05 y 0.15 g de las muestras fueron empaquetadas en columnas de vidrio de 3 mm de diámetro interno, y fueron acondicionadas, previamente a su uso, en flujo de nitrógeno (aprox. $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) a 613 K durante 12 horas. 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 se determinó a la salida de la columna mediante un típico medidor de burbuja, corrigiéndose para la temperatura de la columna y para la caída de presión en esta mediante la Ecuación 5:¹⁰⁵

$$F_{\text{corr}} = F \frac{T_{\text{col}}}{T_{\text{amb}}} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{\left(\frac{P_i}{P_o}\right)^2 - 1}{\left(\frac{P_i}{P_o}\right)^3 - 1} \quad [5]$$

donde F_{corr} y F son el flujo corregido y el flujo medido; T_{col} y T_{amb} son la temperatura de la columna y la temperatura ambiente, respectivamente; P_i es la presión a la entrada de la columna, medida mediante un manómetro de mercurio conectado a la entrada de esta; y P_o es la presión de salida de la columna, que se consideró igual a la presión atmosférica. El flujo utilizado varió entre 20 y $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, dependiendo de la muestra en estudio. Los experimentos se realizaron en un intervalo de temperaturas comprendido entre 453 y 593 K.

La introducción en el sistema de las moléculas sonda (hidrocarburos y metilaminas) se realizó mediante una jeringa, tomando porciones de vapor del adsorbato recogido en un bulbo a temperatura ambiente. Sólo en el caso de la inyección de las aminas fue necesario mantener el bulbo a temperatura subambiental debido a la elevada presión de vapor que presentan a temperatura ambiente. Al menos se inyectaban 3 cantidades distintas de

adsorbato (entre 1 y 5 μl del vapor) para cada temperatura de la columna. Los tiempos de retención de cada experiencia (parámetro fundamental a partir del cual se obtienen todos los demás) se midieron a partir del máximo del pico de desorción a cada temperatura.

7.- MEDIDA DE LA REACTIVIDAD PARA LA SÍNTESIS DE METILAMINAS

Se estudió el comportamiento de los materiales preparados como catalizadores en la síntesis de metilaminas a partir de amoníaco y metanol. Dicha reacción se llevó a cabo en un microrreactor de flujo a presión atmosférica y usando nitrógeno como gas portador (ocasionalmente se utilizó He). Los flujos se controlaron mediante medidores de flujo másico y rotámetros. Generalmente se trabajó con presiones parciales de NH_3 de $8 \cdot 10^3$ y de MeOH de $4 \cdot 10^3$ Pa, constituyendo el gas portador el resto hasta presión atmosférica. De este modo se obtiene una relación molar nitrógeno/carbono (N/C) igual a 2. Ocasionalmente se utilizaron otras relaciones N/C distintas a 2, manteniendo constante la presión parcial de MeOH y modificando la de NH_3 . El flujo total de la muestra reactiva fue de $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Previo al estudio de la reactividad, 0.35 g de muestra utilizada como catalizador se acondicionaron en flujo de nitrógeno ($15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) a 733 K durante 2 horas. En algunas ocasiones los catalizadores fueron sometidos a pretratamientos a temperaturas mas elevadas en flujo de helio, durante 20 min. Todos los pretratamientos térmicos se llevaron a cabo en el mismo reactor donde posteriormente se midió la reactividad, para evitar que las muestras entraran en contacto con el aire antes del estudio de su actividad catalítica.

La reacción de síntesis de metilaminas se estudió en el intervalo de temperatura comprendido entre 673 y 733 K. Para ello se ajustaba la temperatura de reacción y, una vez estabilizada, el flujo de gas portador se cambiaba por la mezcla de reacción, la cual se mantenía en contacto dinámico con el catalizador, durante 70 minutos para el primer ciclo y

20 para los siguientes, antes de analizar los gases de salida del reactor. Después de la toma de muestra para su análisis, se cambiaba el flujo de la mezcla reactiva por el gas portador y se estabilizaba una nueva temperatura de reacción. Tras 30 minutos se cambiaba de nuevo el flujo a la mezcla reactiva, permitiendo de nuevo la reacción hasta la nueva toma de muestra.

El análisis de los productos de reacción fue llevado a cabo mediante cromatografía gaseosa, utilizando un cromatógrafo Perkin-Elmer, Mod. 3920, equipado con un detector de ionización de llama (FID). Para la separación de los productos de reacción se utilizó una columna Carbowax B 60/80 4% Carbowax 20M/0.8% KOH termostaticada a 348 K. Los gases eran introducidos en el cromatógrafo mediante una válvula semiautomática de 0.1 cm³ de capacidad.

Los productos de reacción fueron: monometilamina (MMA), dimetilamina (DMA), trimetilamina (TMA) y dimetiléter (DME). En base a estos, se calibró el detector inyectando en el cromatógrafo diferentes cantidades conocidas de los mismos. A partir de estos productos, se obtuvo la conversión total de metanol mediante la Ecuación 6:

$$C(\%) = \frac{\text{moles MMA} + 2 \text{ moles DMA} + 3 \text{ moles TMA} + 2 \text{ moles DME}}{\text{moles MeOH iniciales}} \times 100 \quad [6]$$

La actividad para la obtención de cada uno de los productos se obtuvo a partir de la ecuación general:

$$r_x = \frac{F_{\text{MeOH}} \cdot C_x}{W} \quad [7]$$

donde r_x es la actividad para formar la especie x (mono-, di- y trimetilamina y dimetiléter); C_x es la conversión de MeOH a la especie x (en tanto por uno); F_{MeOH} es el flujo de metanol a través del catalizador en moles·s⁻¹; y W es la masa del catalizador en gramos.

8.- REFERENCIAS

1. E. Fitzer, en *Carbon Fibres and Their Composites*. Springer-Verlag. Berlín, 1985.
2. E. Fitzer; J. Schlichting; en *High Temperature Science*. Editado por J.L. Margrave, 1980.
3. C. Burry; L. Claes, en *Alloplastic Ligament Replacement*. Verlag Huber. Berlín, 1983.
4. G.W. Hastings. *Biomedical Applications of Carbon Fibres, Int. Conference on Carbon Fibre Applications*. S. José Dos Campos, Brasil, 1983.
5. E. Fitzer; H. Maine, en *Fibre Reinforcement for Composite Materials*, vol. 2. Editado por A.R. Bunsell. Amsterdam, 1988.
6. P.D. Calvert. *Polymer* **35**, 4484, 1994.
7. N. Greenham; S. Moratti; D. Bradley; R. Friend; A. Holmes. *Nature* **365**, 628, 1993.
8. F. Garnier; R. Hajlaoui; A. Yasser; P. Srivastava. *Science* **265**, 1684, 1994.
9. C.A. Huber; T.E. Huber; M. Sadoqi; J.A. Lubin; S. Manalis; C.B. Prater. *Science* **263**, 800, 1994.
10. P. Calvert, en *Carbon Nanotubes*. Editado por T.W. Ebbesen. CRC Press Inc. Boca Ratón, 1997.
11. *International Encyclopedia of Composites*, vol. 1. Editado por S.M. Lee. VCH Publishers Inc. New York, 1990.
12. W.J. Lyman, en *Carbon Adsorption Handbook*. Editado por P.N. Cheremisinoff y F. Ellerbusch. Ann Arbor Science Publishers Inc. Ann Arbor, 1978.
13. J.R. Perisch, en *Activated Carbon Adsorption from Waste Water Treatment*. CRC Press. Boca Ratón, 1981.

14. J.S. Mattson; H.B. Mark, en *Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution*. Marcel Dekker. New York, 1971.
15. R.C. Bansal; J.B. Donnet; F. Stoeckli, en *Active Carbon*. Marcel Dekker. New York, 1988.
16. M. Domingo-García; I. Fernández-Morales; F.J. López-Garzón; C. Moreno-Castilla; M. Pérez-Mendoza. *Langmuir* **15**, 3226, 1999.
17. C. Moreno-Castilla; F. Carrasco-Marín; E. Utrera-Hidalgo; J. Rivera-Utrilla. *Langmuir* **9**, 1378, 1993.
18. M. Domingo-García; I. Fernández-Morales; F.J. López-Garzón; C. Moreno-Castilla; M.J. Prados-Ramírez. *J. of Colloid and Interface Sci.* **136**, 160, 1990.
19. M. Domingo-García; I. Fernández-Morales; F.J. López-Garzón. *Carbon* **31**, 75, 1993.
20. J.C. Lewis; B.C. Redfern; F.C. Cowlard. *Solid State Electronics* **6**, 251, 1963.
21. A. Oya, en *Introduction to Carbon Technologies*. Editado por H. Marsh, E.A. Heintz y F. Rodríguez-Reinoso, p. 561. Secretariado de Publicaciones. Universidad de Alicante, 1997.
22. K. Kinoshita, en *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*. Wiley-Interscience Publication. New York, 1988.
23. M. Nawa; T. Nogami; H. Mikawa. *J. Electrochem. Soc.* **131**, 1457, 1984.
24. Y. Oren; A. Soffer. *Electrochim. Acta* **28**, 1649, 1983.
25. K. Stulik; V. Pacakova. *J. Electroanal Chem* **129**, 1, 1981
26. F. Rodríguez-Reinoso. *Carbon* **36**, 159, 1998.
27. G.S. Szymansky; G. Rychlicki; A.P. Terzyk. *Carbon* **32**, 265, 1994.
28. G.C. Grunewald; R.S. Drago. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1636, 1991.
29. F. Carrasco-Marín; A. Mueden; C. Moreno-Castilla. *J. of Phys. Chem. B* **102**, 9239, 1998.
30. A.B. Stiles, en *Catalyst Supports and Supported Catalysts*. Butterworths. Boston, 1987.
31. D.L. Trimm, en *Catalysis*, vol. 4. The Royal Society of Chemistry. London, 1981.

32. H. Jüntgen; H. Kohl, en *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 22. Editado por P.A. Thrower. Marcel Dekker. New York, 1989.
33. C. Moreno-Castilla; M.A. Salas-Peregrín; F.J. López-Garzón. *J. Mol. Catal. A: General* **95**, 223, 1995.
34. L.R. Radovic; F. Rodríguez-Reinoso, en *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 25. Editado por P.A. Thrower. Marcel Dekker. New York, 1997.
35. C.A. León y León; L.R. Radovic, en *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 24. Editado por P.A. Thrower. Marcel Dekker. New York, 1994.
36. C.A. León y León; J.M. Solar; V. Calemma; L.R. Radovic. *Carbon* **30**, 797, 1992.
37. F. Coloma; A. Sepúlveda-Escribano; J.L.G. Fierro; F. Rodríguez-Reinoso. *Langmuir* **10**, 750, 1994.
38. A. Guerrero-Ruiz; I. Ridríguez-Ramos; F. Rodríguez-Reinoso; C. Moreno-Castilla; J.D. López-González. *Carbon* **26**, 417, 1988.
39. *Active Carbon: a Fascinating Material*. Editado por A. Capelle y F. de Vooy. Norit N.V. Amersfoot, 1983.
40. F. Rodríguez-reinoso; A. Linares-Solano, en *Chemistry and Physics of Carbon*, vol 21. Editado por P.A. Thrower. Marcel Dekker. New York, 1989.
41. F. Carrasco-Marín; E. Utrera-Hidalgo; J. Rivera-Utrilla; C. Moreno-Castilla. *Fuel* **71**, 575, 1992.
42. F. Rodríguez-Reinoso, en *Introduction to Carbon Technologies*. Editado por H. Marsh, E.A. Heintz y F. Rodríguez-Reinoso, p. 35. Secretariado de Publicaciones. Universidad de Alicante, 1997.
43. I. Mochida; S. Yatsunami; Y. Kawabuchi; Y. Nakayama; *Carbon* **33**, 1611, 1995.
44. H. Jüntgen. *Carbon* **15**, 273, 1977
45. M.S. Ray. *Adsorption* **2**, 157, 1996.
46. S. Sicar; T.C. Golden; M.B. Rao. *Carbon* **34**, 1, 1996.
47. F. Foeth; M. Anderson; H. Bosch; G. Aly; T. Reith. *Separation Science and Technology* **29**, 93, 1994.

48. B.N. Nair; K. Keizer; H. Verneij; A.J. Burggraaf. *Separation Science and Technology* **31**, 1907, 1996.
49. K. Chiara; M. Suzuki. *Carbon* **17**, 339, 1979.
50. Z. Hu; E.F. Vansant. *Carbon* **33**, 561, 1995.
51. Y. Kawabuchi; S. Kawano; I. Mochida. *Carbon* **34**, 711, 1996.
52. A. Kapoor; R.T. Yang. *Chemical Engineering Science* **44**, 1723, 1989.
53. Y. Kawabuchi; H. Oya; S. Kawano; I. Mochida; N. Yoshizawa. *Carbon* **36**, 377, 1998.
54. M. Domingo-García; I. Fernández-Morales; F.J. López-Garzón; C. Moreno-Castilla; M. Pyda. *J. of Colloid and Interface Sci.* **176**, 128, 1995.
55. C. Moreno-Castilla; O.P. Mahajan; P.L. Walker Jr. *Carbon* **18**, 271, 1980.
56. J.L. Scmitt; P.L. Walker Jr. *Carbon* **10**, 87, 1972.
57. R.K. Mariwala; H.C. Foley. *Ind. Eng. Chem. Res.* **33**, 1994, 607.
58. S. Yamada. *Proc. 5th Int. Carbon Conf.*, Essen. 1992.
59. E. Fitzer; K. Mueller; W. Schaeffer, en *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 7. Editado por P.L. Walker Jr. Marcel dekker. New York, 1971.
60. K. Kawamura; G.M. Jenkins. *J. Mater. Sci.* **7**, 1099, 1972.
61. F.C. Cowlard; J.C. Lewis. *J. Mater. Sci.* **2**, 507, 1967.
62. J. Wang. *Electrochim. Acta* **26**, 1721, 1981.
63. R.K. Mariwala; H.C. Foley. *Ind. Eng. Chem. Res.* **33**, 2314, 1994.
64. A. Hong; R.K. Mariwala; M.S. Kane; H.C. Foley. *Ind. Eng. Chem. Res.* **34**, 992, 1995
65. M. Domigo-García; I. Fernández-Morales; F.J. López-Garzón; C. Moreno-Castilla; *Current Topics in Colloid and Interface Sci.* **1**, 137, 1997.
66. M. Domingo-García; I. Fernández-Morales; F.J. López-Garzón; C. Moreno-Castilla. *Langmuir* **13**, 1218, 1997.
67. M. Dommigo-García; F.J. López-Garzón; C. Moreno-Castilla; M. Pyda. *J. of Phys. Chem. B* **101**, 8191, 1997.
68. G.M. Jenkins; K. Kawamura. *Nature* **231**, 175, 1971.
69. E.E. Huccke. Patente U.S.A. n° 3.859.421 (7 de enero de 1975).
70. D.S. Lafyatis; J. Tung; H.C. Foley. *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, 865, 1991.

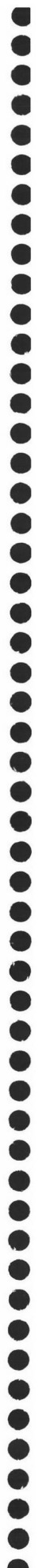
71. E. Fitzer; W. Schaefer. *Carbon* **8**, 353, 1970.
72. E. Fitzer; W. Schaefer; S. Yamada. *Carbon* **7**, 643, 1969.
73. T. Wigmans, en *Carbon and Coal Gasification*. Editado por J.L. Figueiredo y J.A. Moulijn. Martinus Nijhoff. Dordrecht, 1986.
74. F. Rodríguez-Reinoso; M. Molina-Sabio; M.A. Muñecas. *J. Phys. Chem.* **96**, 2707, 1992.
75. H.P. Boehm, en *Advances in Catalysis*, vol. 16. Editado por D.D. Eley, H. Pires y P.B. Weisz. Academic Press. New York, 1966.
76. B.R. Puri, en *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 6. Editado por P.L. Walker Jr. Marcel Dekker. New York, 1970.
77. F. Carrasco-Marín; J. Rivera-Utrilla; J.P. Joly; C. Moreno-Castilla. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 2779, 1996.
78. J. Harvey; C. Kozlowski; P.M.A. Sherwood. *J. Mat. Sci.* **22**, 1585, 1987.
79. L.T. Drzal; M.J. Rich; P.F. Lloyd. *J. Adhesion* **16**, 1, 1982.
80. C. Kozlowski; P.M.A. Sherwood. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **81**, 2745, 1985.
81. C. Kozlowski; P.M.A. Sherwood. *Carbon* **24**, 357, 1986.
82. M. Pérez-Mendoza; M. Domingo-García; F.J. López-Garzón. *Carbon* **37**, 1463, 1999.
83. M. Domingo-García; F.J. López-Garzón; M. Pérez-Mendoza. *Carbon* **38**, 555, 2000.
84. C. Jones; E. Sammann. *Carbon* **28**, 509, 1990.
85. C. Jones; E. Sammann. *Carbon* **28**, 515, 1990.
86. P. Pattabiraman; N.M. Rodríguez; B.Z. Jang; R.T.K. Baker. *Carbon* **28**, 867, 1990.
87. C.U. Pittman Jr.; W. Jiang; G.R. He; S.O. Gardner. *Carbon* **36**, 25, 1998.
88. M.B. Kizling; S.G. Järas. *Applied Cat. A: General* **147**, 1, 1996.
89. P.E. Allred; W.C. Schimpf. *J. Adhesion Sci. Tech.* **8**, 383, 1994.
90. H.V. Boenig, en *Plasma Science and Technology*. Cornell University Press. Ithaca, New York, 1982.
91. *Techniques and Applications of Plasma Chemistry*. Editado por J.R. Hullaghan y A.T. Bells. John Wiley. New York, 1974.
92. J.L. Figueiredo; M.F.R. Pereira; M.M.A. Freitas; J.J.M. Orfao. *Carbon* **37**, 1379, 1999.

93. B. Steenberg, en *Adsorption and Exchange of Ions on Activated Carbon*. Alquist and Wiksells. Upsala, Sweden, 1944.
94. V.A. Garten; D.E. Weiss. *Rev. Pure Appl. Chem.* **7**, 69, 1957.
95. M. Voll; H.P. Boehm. *Carbon* **9**, 481, 1971.
96. M. Bishop; D.L. Ward. *Fuel* **37**, 191, 1958.
97. C. Moreno-Castilla; F. Carrasco-Marín; A. Mueden. *Carbon* **35**, 1619, 1997.
98. M.V. López-Ramón, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla y F. Carrasco-Marín, *Carbon* **37**, 1215, 1999.
99. C. Moreno-Castilla; M.A. Ferro-García; J.P. Joly; I. Bautista-Toledo; F. Carrasco-Marín; J. Rivera-Utrilla. *Langmuir* **11**, 4386, 1995.
100. F. Carrasco-Marín; M. Domingo-García; I. Fernández-Morales; F.J. López-Garzón. *Carbon* **29**, 629, 1991.
101. L.E. Cascarini de Torre; E.J. Bottani; A. Martínez-Alonso; A. Cuesta; A.B. García; J.M.D. Tascón. *Carbon* **36**, 277, 1998.
102. S.J. Gregg; K.S.W. Sing, en *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press. London, 1982.
103. M.M. Dubinin; V.A. Astakhov. *Adv. Chem. Ser.* **102**, 69, 1970.
104. M.M. Dubinin; F. Stoeckli. *J. Colloid and Int. Sci.* **75**, 34, 1980.
105. J.R. Conder; C.L. Young, en *Physicochemical Measurements by Gas Chromatography*. John Wiley and Sons. Chichester, 1979.



CAPITULO II

CARACTERIZACION TEXTURAL Y QUÍMICO SUPERFICIAL



1.- INTRODUCCIÓN

Según se ha comentado en el capítulo anterior, los materiales carbonosos presentan una amplia aplicación en procesos de adsorción y catálisis¹⁻⁶ debido, en la mayoría de las ocasiones, a su textura y a sus propiedades químico superficiales, las cuales presentan una gran versatilidad que es función del material de partida y de las condiciones de tratamiento.⁷⁻⁹ La textura se concreta en la superficie específica y en la distribución de poros, mientras que la química superficial es fundamentalmente debida a grupos superficiales de oxígeno que son susceptibles de modificación mediante tratamientos de distinta naturaleza.⁹⁻¹³ En este capítulo se exponen los resultados del estudio de las características texturales y químico superficiales de los materiales carbonosos cuya preparación se ha descrito en el capítulo anterior, los cuales fueron posteriormente utilizados como catalizadores. Una vez conocidas sus características se planteó el objetivo de mejorar las mismas con el fin de acrecentar su rendimiento en su comportamiento como catalizadores. Para ello se les sometió a distintos tratamientos y se evaluaron los resultados de los mismos en lo que respecta a la textura y las propiedades químico superficiales. Los resultados del comportamiento de estos materiales como catalizadores se recogen en el Capítulo V de esta Memoria.

2.- EXPERIMENTAL

Los materiales carbonosos estudiados tienen orígenes claramente diferenciados. A partir del carbón comercial GAe, manufacturado por CECA, el cual fue previamente desmineralizado, se obtuvieron GAe-ox1, GAe-ox2 y GAe-1%O₂P: los dos primeros mediante tratamiento en disolución acuosa de (NH₄)₂S₂O₈ y H₂O₂ respectivamente, mientras que el tercero lo fue mediante plasma de oxígeno. C0 y C20 son dos materiales obtenidos a partir de cáscara de almendra. El primero es un carbonizado producido en flujo de N₂, y el segundo es el resultado de la activación del primero en flujo de CO₂. Los tres carbones vítreos (P2, P3 y P3M) que se obtuvieron mediante carbonización de alcohol polifurfurílico han sido utilizados para la preparación de nuevas muestras. Del primero de ellos se preparó la muestra P2-4%O₂P mediante tratamiento con plasma de

oxígeno, y del tercero se obtuvieron dos muestras tratadas con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y H_2O_2 (P3M-ox1 y P3M-ox2, respectivamente) así como una obtenida mediante tratamiento con plasma de oxígeno (P3M-1%O₂P). Los procedimientos seguidos en los distintos tratamientos se han descrito detalladamente en el primer capítulo de esta Memoria.

La caracterización textural de las muestras se llevó a cabo mediante adsorción física de N_2 y CO_2 a 77 y 273 K respectivamente, porosimetría de mercurio y microscopía electrónica de barrido (SEM). Esta última técnica con el objetivo de analizar la superficie externa de las muestras. Las características químicas se han determinado mediante FTIR, valoraciones químicas y DTP. Análogamente a lo comentado para los procedimientos de preparación, las técnicas aquí mencionadas se han descrito en el primer capítulo de esta Memoria.

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.- Características texturales

Las características texturales de todas las muestras se encuentran recogidas en la Tabla 1. La superficie accesible al nitrógeno (S_{N_2}), se ha determinado mediante la aplicación de la ecuación de BET a los datos de adsorción obtenidos a 77 K, lo cual ha permitido obtener el volumen adsorbido y calcular dicho parámetro. La superficie accesible al CO_2 se ha obtenido aplicando la ecuación de Dubinin-Astakhov (DA) a los datos de adsorción a 273 K. Esto ha permitido obtener el volumen de microporos W_o , del cual se ha determinado S_{CO_2} . La ecuación de DA se formula como:

$$W = W_o \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_o} \right)^n \right] \quad [1]$$

En esta ecuación, A es el trabajo molar diferencial: $A = RT \ln(P_o/P)$. Los parámetros E_o , β y n son específicos del sistema adsorbato-adsorbente.

Tabla 1: Características texturales.

Muestra	SN ₂ (m ² ·g ⁻¹)	SCO ₂	V ₃	V ₂ (cm ³ ·g ⁻¹)	W ₀	n	E ₀ (kJ·mol ⁻¹)
GAe	1026	1185	0.146	0.171	0.449	1.51	15.91
GAe-ox1	1129	1403	0.165	0.321	0.494	1.44	14.51
GAe-ox2	1196	1304	0.204	0.517	0.411	1.41	14.03
GAe-1%O ₂ P	1017	1167	0.136	0.179	0.443	1.50	15.87
C0	412	575	0.053	0.079	0.218	2.14	24.35
C20	771	977	0.115	0.027	0.371	1.81	20.25
P2	22	303	0.000	0.041	0.115	2.13	23.25
P2-4%O ₂ P	<1	312	0.000	0.040	0.135	-	-
P3	398	343	0.024	0.235	0.130	2.22	23.63
P3M	490	389	0.015	0.328	0.165	2.20	23.15
P3M-ox1	515	413	0.010	0.312	0.175	2.31	24.98
P3M-ox2	526	423	0.006	0.321	0.179	2.21	23.87
P3M-1%O ₂ P	449	334	0.019	0.308	0.142	2.27	24.13

Así, E_0 es la energía característica de adsorción, la cual está relacionada con L (anchura del poro), y β es un factor empírico del adsorbato denominado coeficiente de afinidad (0.46 para el CO₂ a 273 K).¹⁴ El parámetro n implica la generalización de la ecuación de Dubinin-Radushkevich, ya que esta presenta la misma formulación que la ecuación de DA, si bien con n igual a dos. Sin embargo, n es un parámetro variable en materiales carbonosos, tal que se han descrito valores próximos a 4 tanto para carbones con características de tamiz molecular como para materiales con una distribución muy homogénea de microporos muy estrechos.^{2,15} Asimismo, los materiales carbonosos que tienen una distribución heterogénea de la microporosidad presentan valores^{16,17} de n inferiores a 2. En cualquier caso, hay que hacer mención al hecho de que la aplicación de la ecuación de DA presenta cierta dificultad debido a que contiene tres parámetros desconocidos: n , E_0 y W_0 . Por ello, la forma de determinar estos parámetros consiste en ajustar los datos experimentales a dicha ecuación mediante un proceso de iteración. Este procedimiento se ha repetido hasta que los valores de los tres parámetros producen unos

residuos tales que la suma de sus cuadrados resulte inferior a 10^{-5} . En la Figura 1 se recogen, a modo de ejemplo, algunos de los ajustes de los datos experimentales de adsorción de CO_2 a 273 K a la ecuación de DA que han permitido obtener los parámetros de dicha ecuación los cuales se recogen en la Tabla 1. Los restantes ajustes a dicha ecuación de DA se recogen en la Figura 1 del Apéndice. Además de las superficies, volúmenes de microporos y parámetros de la ecuación de DA, la Tabla 1 contiene los volúmenes de poros determinados mediante porosimetría de mercurio.

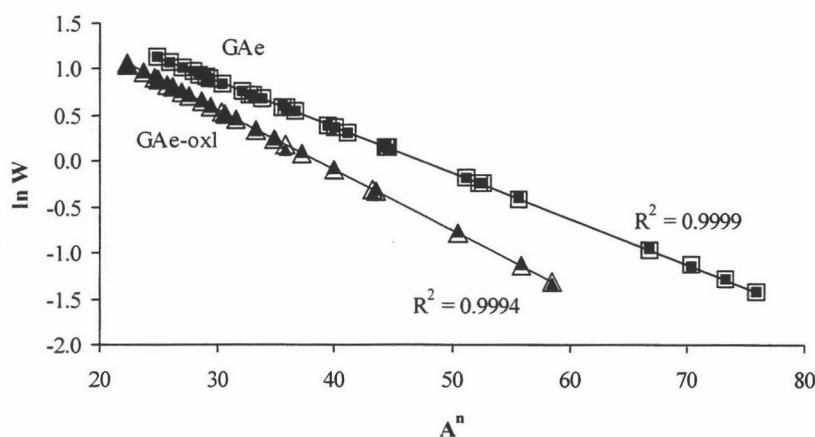


Figura 1: Ajuste de los datos de adsorción de CO_2 a 273 K a la ecuación de Dubinin-Asthakov. Símbolos sin fondo: valores teóricos; símbolos negros: valores experimentales.

En la serie correspondiente a la muestra GAe es interesante reseñar que los tratamientos en disolución acuosa producen un aumento en las superficies medidas con N_2 y CO_2 , pero permanecen ciertas restricciones al acceso¹⁸ de la molécula de N_2 ($S_{\text{N}_2} < S_{\text{CO}_2}$) que existen en la muestra original. La macroporosidad, V_3 , aumenta ligeramente mientras que la mesoporosidad, V_2 , se ha acrecentado ampliamente, sobre todo en la muestra obtenida mediante tratamiento con H_2O_2 (GAe-ox2), siendo la microporosidad escasamente modificada. La evolución de la porosidad para tamaños mayores de 3.6 nm puede observarse en la Figura 2a obtenida a partir de los datos de porosimetría de mercurio. En ella se observa que el aumento (Tabla 1) en el volumen de mesoporos, V_2 , se produce sin modificación del valor del máximo de las curvas de distribución, que se encuentra próximo a 4 nm.

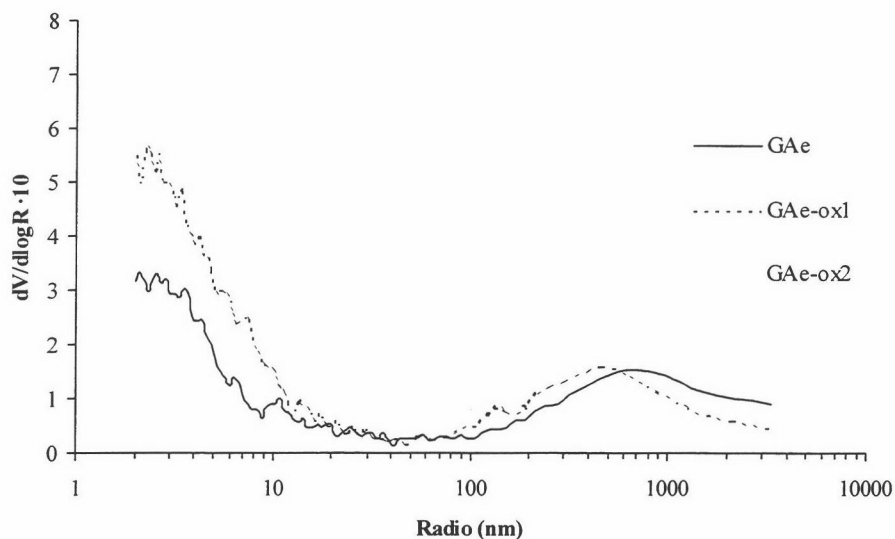


Figura 2a: Distribución de meso y macroporos de las muestras GAe, GAe-ox1 y GAe-ox2 obtenidas mediante porosimetría de mercurio.

En contraste con los datos anteriores de las muestras obtenidas mediante tratamientos en disolución, la muestra obtenida mediante tratamiento con plasma de oxígeno presenta valores de los parámetros texturales (Tabla 1) prácticamente coincidentes con los de la muestra original. El plasma de oxígeno contiene distintas especies, aunque las más abundantes son los radicales monoatómicos.¹⁹ La reacción de estas especies con los materiales carbonosos se produce muy rápidamente a temperatura ambiente ya que la energía de activación del proceso es casi despreciable²⁰ y, como consecuencia, el principal efecto del tratamiento es la reacción con los átomos superficiales. Esto hace pensar que la estructura porosa debe ser escasamente modificada, siéndolo solo aquella que se encuentre más hacia el exterior de la muestra. Esta hipótesis está apoyada por la curva de distribución de macro y mesoporos de la Figura 2b que solo muestra una variación en la zona correspondiente a macroporos.

Las dos muestras procedentes de cáscara de almendra presentan valores de superficies específicas bastante inferiores a las del material comercial, como consecuencia de que su textura porosa está poco desarrollada. Ambas presentan valores

de S_{CO_2} superiores a S_{N_2} , los cuales vuelven a poner de manifiesto la existencia de constricciones en la estructura porosa. El proceso de activación para dar lugar a la muestra C20 produce un aumento de ambos parámetros aunque las constricciones permanecen, según se deduce de la importante diferencia entre ambas superficies.

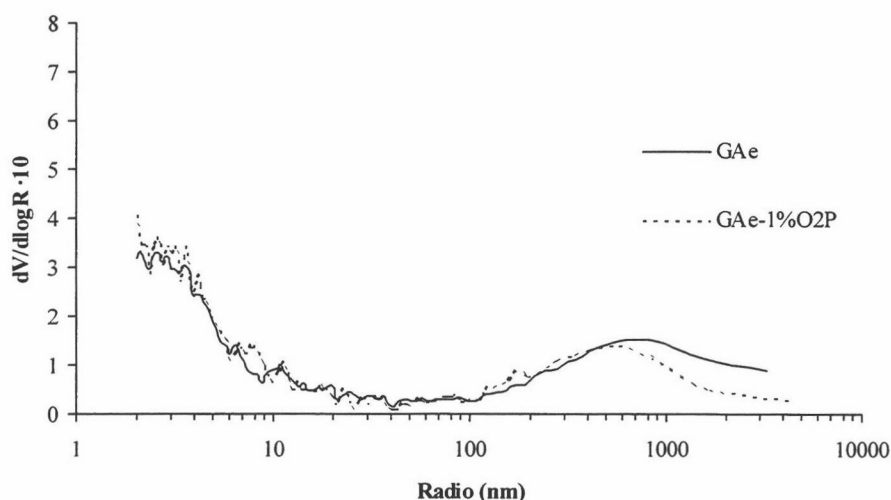


Figura 2b: Distribución de meso y macroporos de las muestras GAe y GAe-1%O₂P obtenidas mediante porosimetría de mercurio.

El conjunto de las muestras de la serie P presenta superficies específicas sensiblemente inferiores a las muestras activadas (serie GAe y C20) debido a que la temperatura de tratamiento fue baja (773 K) y a que el gas que se empleó fue nitrógeno. Hay que destacar la gran diferencia en superficies específicas medidas con N₂ y CO₂ ($S_{CO_2} \gg S_{N_2}$) en la muestra P2, lo cual de nuevo pone de manifiesto que gran parte de la estructura porosa del material no es accesible a la molécula de nitrógeno a 77 K. Este hecho se acrecienta aún más después del tratamiento con plasma de oxígeno, para dar lugar a la muestra P2-4%O₂P, cuya superficie accesible al nitrógeno es inferior a 1 m²·g⁻¹. Asimismo, mientras que el volumen de poros de la muestra P2 es solo significativo en el rango de microporos, las muestras P3 y P3M son fundamentalmente mesoporosas, con una distribución mono y bimodal para P3M y P3 respectivamente (Figuras 2a y 2b del Apéndice). Los tratamientos en disolución a los que se sometió la

muestra P3M producen escasas modificaciones en su textura. Este hecho contrasta con lo observado anteriormente en la muestra GAe y pone de manifiesto una gran diferencia de reactividad entre ambas, claramente superior en el caso de la muestra comercial. La menor reactividad de la muestra vítrea es debida a su estructura amorfa, constituida por largas microfibrillas de estructura grafitica, distribuidas al azar, que se doblan y entrecruzan^{9,21,22} de forma tal que la presencia de bordes en las mismas es muy baja. La escasa modificación estructural producida por ambos tratamientos es asimismo evidente en las gráficas de distribución de poros obtenidas mediante porosimetría de mercurio (Figuras 2c y 2d del Apéndice) que muestran curvas coincidentes para la muestra original y para las muestras obtenidas mediante ambos tratamientos. Análogamente la muestra obtenida mediante tratamiento con plasma presenta una textura porosa muy similar a la muestra de partida (Tabla 1 y Figura 2e del Apéndice), lo cual vuelve a sugerir que las especies monoatómicas no penetran en el interior de la estructura porosa. Por ello, es lógico pensar que las pequeñas variaciones observadas en SN_2 y SCO_2 hayan sido producidas como consecuencia de esta modificación de la superficie externa.

Se ha comentado con anterioridad que el valor del parámetro n de la Ecuación 1 está relacionado con la textura porosa del adsorbente. Esta relación es tal que entre el valor de n y la anchura de la curva de distribución de microporos Δ existe una dependencia lineal que viene dada por la siguiente ecuación empírica:^{2,23}

$$n = 2.00 - 1.78 \cdot 10^6 \Delta \quad [2]$$

Una vez conocido el valor de n , esta ecuación permite determinar el parámetro Δ , el cual es útil para poder obtener las curvas de distribución de microporos mediante la ecuación de Dubinin-Stoeckli:^{16,23}

$$\frac{dW}{dL} = \frac{W_o}{2 \Delta} \frac{M L}{2 \pi} \exp \left[\frac{M^2 (L_o^2 - L^2)}{32 \Delta} \right] \quad [3]$$

Al utilizar esta ecuación se acepta que la curva de distribución de microporos se ajusta a una gaussiana cuya anchura media es Δ , siendo L la anchura del poro que se

llena a una presión P , y L_0 la anchura del poro correspondiente al máximo de la curva de distribución. W es el volumen de microporos de anchura L y W_0 es el volumen total de microporos obtenido mediante la ecuación de DA.

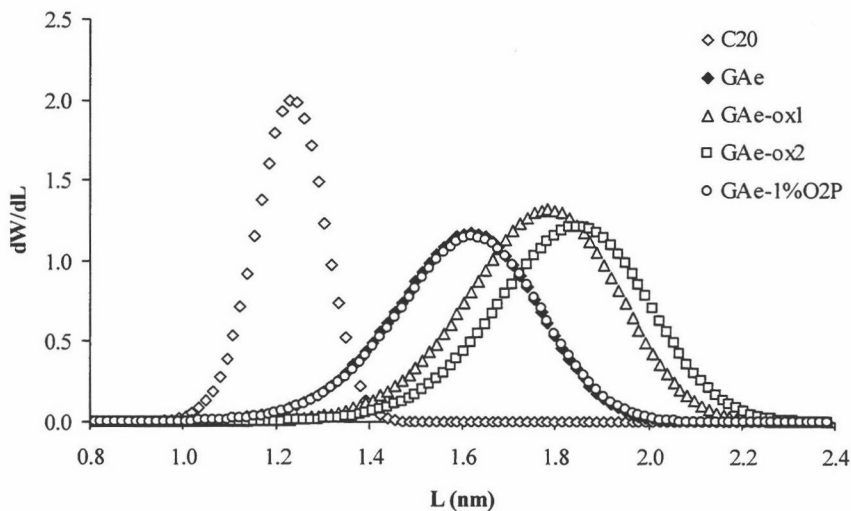


Figura 3: Distribución de microporos.

La Figura 3 recoge las curvas de distribución de microporos obtenidas mediante la Ecuación 3. Es necesario comentar que las curvas de distribución de la muestra C0 y las de los carbones vítreos no aparecen recogidas ya que para ellas se han obtenido valores de n superiores a dos, lo cual impide la aplicación de la Ecuación 2. En cualquier caso, el hecho de que n presente un valor superior a dos indica la presencia de una estructura porosa que en algunas circunstancias se asemeja a la de un tamiz molecular, lo cual en las muestras C0 y P2 se pone de manifiesto en las diferencias de adsorción entre N_2 y CO_2 (SCO_2 superiores a SN_2) mientras que en P3 y en las muestras derivadas ha sido comprobado mediante adsorción de moléculas sonda.^{17,24-27} Sin embargo, parte de las constricciones existentes en la muestra C0 desaparecen con la activación que da lugar a la muestra C20, y esta presenta una curva de distribución de microporos (Figura 3) que es la más estrecha de todas las que se han podido determinar, probablemente debido a que la eliminación de las constricciones es solo parcial, como pone de manifiesto el hecho, ya comentado, de que para esta muestra los valores de SCO_2 son superiores a los de SN_2 (Tabla 1). La muestra GAe presenta una curva de

distribución sensiblemente más ancha que la anterior y además se comprueba, por los desplazamientos de los máximos de distribución para las muestras GAe-ox1 y GAe-ox2, que los tratamientos en disolución acuosa de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y de H_2O_2 producen la apertura de la microporosidad. Este efecto es algo más acusado en el tratamiento con H_2O_2 y como consecuencia de ello la curva de distribución se extiende hasta valores de L superiores a 2 nm, que pertenecen al intervalo de la mesoporosidad. Esta es probablemente una de las posibles razones que hacen que el volumen de mesoporos de la muestra GAe-ox2 haya experimentado un aumento tan significativo con respecto a la muestra de partida, GAe (Tabla 1). En contraste con estos resultados está la curva de distribución de la muestra obtenida mediante tratamiento con plasma, GAe-1% O_2P , ya que es completamente coincidente con la de la muestra original. Este dato refuerza la hipótesis, presentada con anterioridad en base a los datos de la Tabla 1 y de la Figura 2b, de que el plasma de oxígeno no parece penetrar en el interior de la estructura, afectando exclusivamente al exterior de la misma.²⁸⁻³²

Este último hecho es el que ha impulsado la idea de efectuar el análisis de la superficie exterior de las muestras mediante SEM. Las muestras de partida a excepción de P2, P3 y P3M presentan una superficie exterior muy irregular con múltiples huecos (macroporos) mostrando una topografía similar a la que aparece en la imagen de la Figura 4a. Por ello no son evidentes en estas muestras las posibles modificaciones producidas en la superficie exterior de las mismas. Sin embargo, las muestras de la serie P presentan una superficie relativamente plana y, lo que es más interesante, la ausencia de grandes huecos (macroporos) es evidente (Figura 4b). Este hecho permite comprobar que el tratamiento de P2 con plasma de oxígeno para dar lugar a la muestra P2-4% O_2P produce huecos de tamaños próximos a los macroporos grandes (Figura 4c). A la vista de este resultado se planteó un estudio comparativo del efecto que el tratamiento con plasma de oxígeno produce en la superficie externa de estas muestras, el cual se complementaría con el efecto que sobre ellas tiene el plasma de CO_2 . Los resultados de este estudio y la discusión de los mismos se abordan en el siguiente capítulo de esta Memoria.

3.2.- Características químico-superficiales

En este estudio no han sido incluidas las muestras P2 y P3 a la vista de los resultados de las características texturales anteriormente estudiadas. La primera por su poca porosidad y la segunda por su semejanza con la muestra P3M que ha aconsejado el uso de esta última dada su distribución unimodal de porosidad.

La presencia de grupos químicos superficiales se ha estudiado mediante FTIR, valoraciones químicas y DTP. En la Figura 5 se recogen algunos de los espectros de FTIR a modo de ejemplo. La asignación de las bandas se ha llevado a cabo tomando como referencia los datos publicados en la bibliografía.^{12,25,27,33-36} Las bandas que se encuentran en el intervalo entre 900 y 1500 cm^{-1} se asignan a grupos químicos tales como: carboxil-carbonatos, fenoles, grupos tipo COCOC y grupos éter entre anillos. El espectro de la muestra GAe presenta hombros en la zona entre 1000 y 1200 cm^{-1} que, junto con los que se encuentran entre 1400 y 1500 cm^{-1} , pueden ser asignados a estructuras tipo carboxil-carbonatos. Así, los que aparecen a 1380 y a 1460 cm^{-1} se atribuyen a los siguientes modos de vibración:



Existen ciertas discrepancias en la asignación de la banda que aparece próxima a 1600 cm^{-1} . Frecuentemente se asigna a modos de tensión de enlaces C=C de sistemas aromáticos conjugados con grupos C=O. El doblete a 1710 y 1750 cm^{-1} puede ser asignado³³⁻³⁵ a vibraciones de tensión de grupos C=O. La diferencia en número de onda de ambas bandas se ha atribuido a la existencia de los siguientes grupos lactónicos:³³



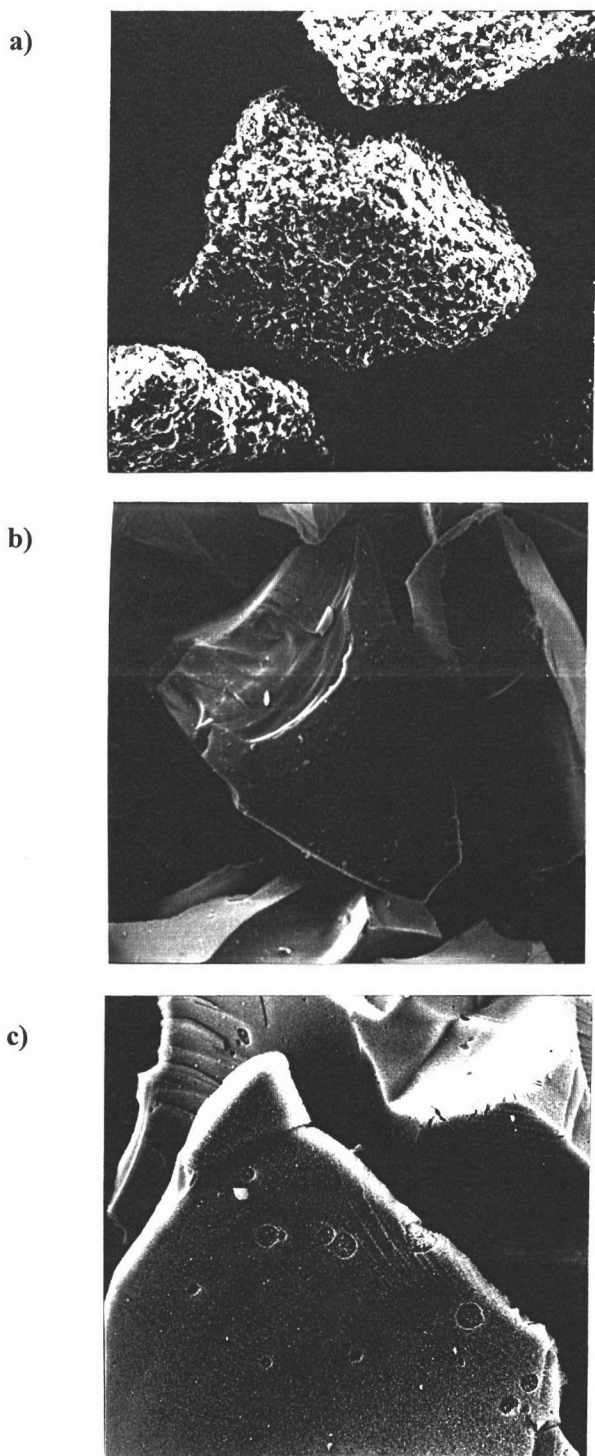


Figura 4: a) Superficie irregular típica de materiales carbonosos activados; b) Superficie de la muestra P2; y c) Superficie de la muestra P2-4%O₂P.



En las muestras obtenidas mediante tratamientos en disolución acuosa (en la Figura 5 está recogido el espectro de la muestra obtenida mediante tratamiento con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) se observa un incremento de la intensidad de las bandas en el intervalo entre 1000 y 1500 cm^{-1} que se han asignado a grupos carboxil-carbonatos. Especialmente significativo es el aumento en intensidad de la banda a 1380 cm^{-1} en la muestra obtenida mediante tratamiento con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Igualmente se observa un aumento en la intensidad de las bandas a 1710 y 1750 cm^{-1} que, aunque el análisis no puede considerarse cuantitativo, parecen indicar un aumento general del número de grupos lactónicos.

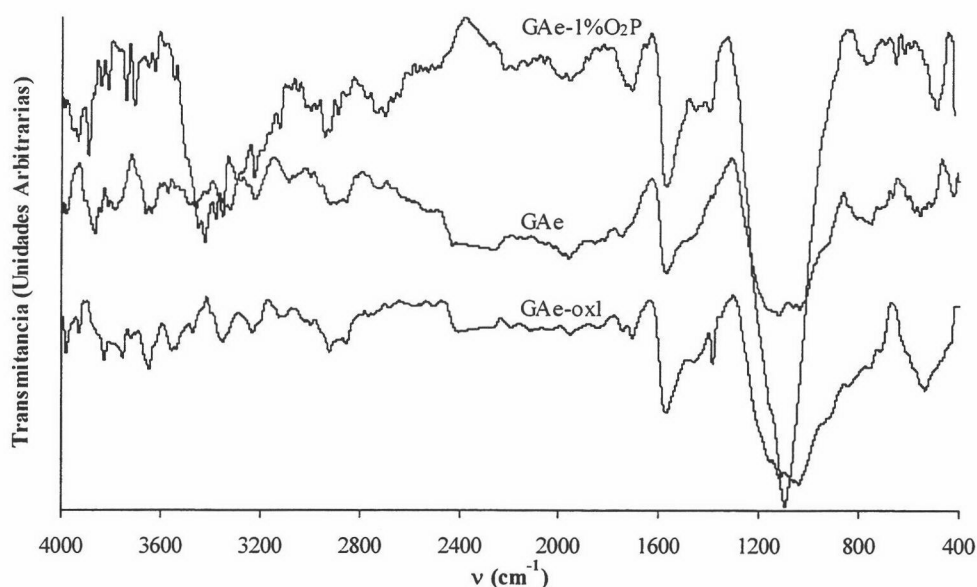


Figura 5: Espectros de FTIR de las muestras G Ae, G Ae-oxl y G Ae-1%O₂P.

El espectro de la muestra G Ae-1%O₂P presenta algunas diferencias en comparación con las anteriores. La más significativa se produce en la región entre 1000 y 1200 cm^{-1} , en la que aparece una banda a 1096 cm^{-1} con una elevada intensidad relativa. Se observa también un aumento de la intensidad de la banda próxima a 1600 cm^{-1} (1570 cm^{-1}), así como de la banda a 1710 cm^{-1} en comparación con la que aparece a 1750 cm^{-1} (que ahora aparece como un hombro). Finalmente, aparece en este espectro una nueva banda a 3421 cm^{-1} . La banda a 1096 cm^{-1} se asigna a vibraciones C-O de

muy diversos grupos químicos. La aparición de la banda a 3421 cm^{-1} , junto con la mayor intensidad relativa de la banda a 1710 cm^{-1} respecto a la de 1750 cm^{-1} , podría ser indicativa de la presencia de grupos fenólicos y de un aumento del número de grupos carboxílicos en relación a los lactónicos.

Los espectros de FTIR de las muestras C0 y C20 recogidos en la Figura 3 del apéndice de este capítulo muestran bandas correspondientes a grupos oxígeno de una intensidad significativamente menor que los de las muestras anteriores. Además presentan dos bandas a 2920 y 2850 cm^{-1} que se asignan a estructuras alifáticas.

Respecto a la serie P3M, el espectro de la muestra original (Figura 4 del Apéndice) muestra, además de las bandas en la zona comprendida entre 900 - 1460 cm^{-1} , la banda a 1600 cm^{-1} y las próximas a 1700 cm^{-1} , todas ellas ya comentadas en los espectros de la serie GAe. Además presenta bandas no muy pronunciadas en la zona comprendida entre 3200 y 3600 cm^{-1} (vibración O-H), las cuales junto con aquellas que aparecen a 1154 y 1119 cm^{-1} y el resto en la zona definida por 1000 y 1220 cm^{-1} (asociadas a vibración del enlace C-O) indican la presencia de distintos grupos oxigenados. Probablemente el hecho más relevante es que, después de los distintos tratamientos a que se sometió la muestra P3M, la intensidad de las bandas se ha modificado relativamente poco lo cual sugiere que la introducción de grupos químicos ha sido relativamente escasa. En este mismo sentido contrasta la muestra obtenida mediante tratamiento de P3M con plasma con la obtenida de GAe mediante el mismo tratamiento, ya que esta última mostraba un espectro de FTIR significativamente diferente a la muestra de partida. Por el contrario, los espectros de la muestra P3M y P3M-1%O₂P son prácticamente coincidentes. Estos datos globales, al igual que los de las características texturales ya comentados, ponen de manifiesto una reactividad claramente diferenciada de las muestras GAe y P3M frente a los distintos tratamientos. A modo de resumen se encuentran recogidos en el Apéndice (Tabla 1) los números de onda de las bandas principales y los grupos químicos a los que se asignan.

Los resultados de las valoraciones de los grupos químicos se recogen en la Tabla 2. El mayor número de grupos químicos de la muestra GAe corresponde a fenoles, que

llega a ser más de dos veces superior al de los carboxilos. Los grupos lactónicos son relativamente poco abundantes y los básicos aún más escasos. El efecto que producen los tratamientos con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y H_2O_2 sobre el contenido de grupos químicos es similar en ambos, según se deduce del parecido aumento que experimentan los distintos grupos químicos analizados en las muestras GAe-ox1 y GAe-ox2 con respecto a la muestra GAe. Este incremento es significativo, en valor absoluto, en grupos fenólicos y lactónicos por lo que es razonable pensar que esta es la razón del aumento, ya comentado, en intensidad de la banda de FTIR que aparece en el intervalo comprendido entre 1000 y 1200 cm^{-1} así como el de las bandas a 1750 y 1710 cm^{-1} . Sin embargo, en contraste con los cambios anteriores, la cantidad de grupos carboxílicos experimenta un aumento muy ligero, lo cual puede ser debido a que, como ya ha sido descrito,³⁷ en el proceso de oxidación durante periodos relativamente largos se produce la condensación de grupos carboxílicos y fenólicos dando lugar a grupos lactónicos, así como también a que el tratamiento térmico (773 K) posterior a la oxidación al que fueron sometidas estas muestras eliminó parcialmente dichos grupos.

Tabla 2: Grupos químicos superficiales.

Muestra	Gr. Carboxílicos ($\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$)	Gr. Lactónicos ($\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$)	Gr. Fenólicos ($\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$)	Gr. Básicos ($\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$)
GAe	0.155	0.095	0.395	0.032
GAe-ox1	0.175	0.191	0.503	0.082
GAe-ox2	0.180	0.219	0.499	0.024
GAe-1% O_2P	0.338	0.126	0.702	0.377
C0	0.043	0.000	0.039	0.489
C20	0.043	0.000	0.031	0.774
P3M	0.161	0.069	0.079	0.194
P3M-ox1	0.174	0.061	0.258	0.204
P3M-ox2	0.163	0.150	0.269	0.201
P3M-1% O_2P	0.165	0.000	0.072	0.091

Las cantidades de grupos químicos que aparecen en la muestra obtenida mediante tratamiento con plasma difieren ampliamente de las muestras anteriores. Así,

se puede observar que este tratamiento produce un aumento generalizado en la cantidad de grupos químicos presentes en la superficie, incluidos los grupos básicos. Este aumento es tal que el número de grupos carboxílicos llega a ser dos veces superior al que existe en la muestra original y también muy superior al de los grupos lactónicos producidos en esta muestra, el cual ha sido moderadamente aumentado con respecto a la muestra original. La amplia diferencia existente en la cantidad de grupos carboxílicos y lactónicos en la muestra GAe-1%O₂P concuerda con lo comentado anteriormente respecto a las bandas de FTIR que aparecen a 3421 y 1710 cm⁻¹, asignadas a los primeros. Análogamente, también en concordancia con el comentario anterior de los espectros de FTIR, está el hecho de la gran cantidad de grupos fenólicos que probablemente son los responsables de la gran intensidad de la banda a 1096 cm⁻¹, así como, junto a los carboxílicos, de la que aparece en las proximidades de 3420 cm⁻¹. Anteriormente, se concluyó, tomando como base los datos texturales, que el tratamiento con plasma parece modificar en exclusiva la superficie externa, mientras que los tratamientos en disolución acuosa de (NH₄)₂S₂O₈ y de H₂O₂ producen modificaciones que afectan a la estructura porosa. Esto sugiere que los grupos químicos introducidos mediante plasma de oxígeno en la muestra GAe-1%O₂P se sitúan en la superficie exterior, mientras es lógico pensar que los grupos químicos introducidos en GAe-ox1 y GAe-ox2 están distribuidos tanto en el exterior como en la superficie interna.

En las muestras C0 y C20 la cantidad de grupos químicos de características ácidas es muy pequeña, lo que está de acuerdo con la muy baja intensidad de las bandas de FTIR anteriormente comentadas. Por el contrario, los grupos de características básicas son muy abundantes, lo cual no es inesperado a la vista del proceso de preparación de ambas muestras.^{4,7,8,11,38,39} Las estructuras químicas de estos grupos básicos se han descrito como tipo γ -pironas, cromeno y quinonas.³⁸⁻⁴⁰ Sin embargo, si se observa el contenido en oxígeno de estas dos muestras según las cantidades desorbidas en las experiencias de DTP (Tabla 3), estas presentan la menor cantidad de oxígeno desorbido, lo que indica que, aunque las características básicas puedan estar parcialmente asociadas a los grupos químicos anteriormente citados, también pueden tener su origen en la existencia de zonas electrónicamente ricas, debido a la existencia

de electrones π de planos gráficos que son capaces de producir interacciones donador-aceptor.^{10,39-43}

La muestra P3M presenta un contenido total de grupos ácidos menor que la muestra comercial GAe y, en concreto, el contenido en grupos fenólicos es sensiblemente menor. La cantidad de grupos básicos es algo mayor pero el total de grupos es inferior a la muestra GAe. El tratamiento con plasma sobre esta muestra no produce un aumento de los grupos, como puede verse en los datos de la Tabla 2. Este hecho pone de manifiesto nuevamente las diferencias de reactividad de las muestras GAe y P3M; diferencias que, por otra parte, ya se han resaltado con anterioridad en la discusión de los espectros de FTIR así como en la de los análisis de los datos texturales. Todos ellos muestran la menor reactividad de la muestra P3M frente a GAe. De hecho, la baja reactividad de este tipo de materiales carbonosos,^{21,22} denominados carbones vítreos (glassy), es una de las características interesantes que permiten su utilización en aplicaciones muy diversas.^{9,34,44-46}

Tabla 3: Cantidades desorbidas en las experiencias de DTP.

Muestra	Cantidades desorbidas ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)				%O*
	CO ₂	CO	H ₂ O	H ₂	
GAe	405	1535	345	223	3.75
GAe-ox1	387	2833	232	65	5.77
GAe-ox2	387	2951	242	75	5.96
GAe-1%O ₂ P	514	1738	407	115	4.43
C0	230	417	274	333	1.40
C20	203	317	272	199	1.16
P3M	311	2579	1520	10090	5.12
P3M-ox1	334	3456	1315	8276	6.60
P3M-ox2	547	3958	2234	8697	8.08
P3M-1%O ₂ P	401	2958	1789	13586	6.02

- Sólo teniendo en cuenta el CO y CO₂ desorbidos.

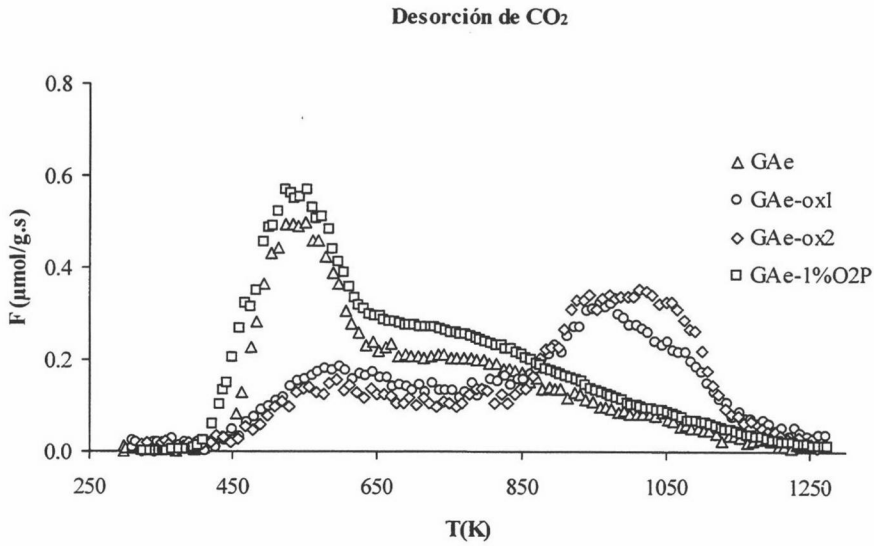
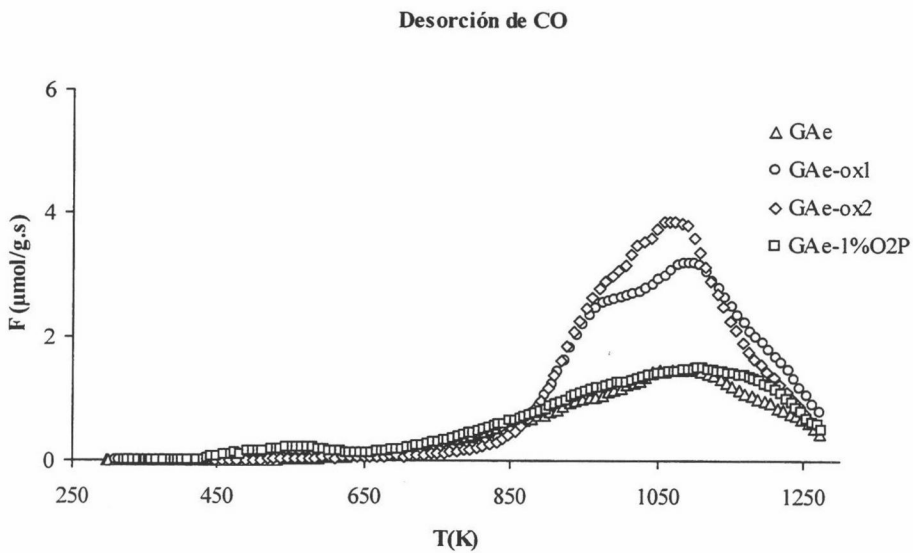
Figura 6a: Perfiles de desorción de CO₂ obtenidos mediante DTP para la serie GAe.

Figura 6b: Perfiles de desorción de CO obtenidos mediante DTP para la serie GAe.

Los diagramas de DTP de la serie GAe aparecen recogidos en la Figura 6. La discusión de estos diagramas está basada en la información que aparece en la bibliografía.^{12,25,39,47-56} La muestra GAe presenta un perfil de desorción de CO₂ (Figura 6a) que se extiende hasta temperaturas superiores a 1050 K, con un máximo a 550 K y un hombro a temperatura próxima a 700 K. El máximo de desorción de 550 K debe de ser producido por grupos carboxílicos, mientras que el perfil de más elevada temperatura puede ser debido o bien a otros grupos químicos, como anhídridos o lactonas, o más probablemente, a grupos carboxílicos situados en posiciones estructurales más estables.^{47,49} Las muestras que han sido tratadas en disolución acuosa (GAe-ox1 y GAe-ox2) presentan una disminución clara del máximo de desorción de CO₂ a 550 K. Hay que tener en cuenta que estas dos muestras han sido tratadas en flujo de nitrógeno hasta 773 K tras los citados tratamientos. Ambas presentan una banda con un máximo próximo a 1000 K, que no aparecía en la muestra original, la cual probablemente se deba a grupos anhídridos y lactónicos. La muestra obtenida mediante tratamiento con plasma presenta un ligero incremento del número de grupos que desorben como CO₂ a 550 K, mientras que a temperaturas superiores a 850 K el perfil de desorción es prácticamente coincidente con el de la muestra original GAe. Este máximo, tanto en esta muestra como en la original, coincide con otro a la misma temperatura en el perfil de desorción de H₂O (Figura 5 del Apéndice), lo cual sugiere que puede estar asociado a condensaciones de grupos carboxílicos y fenólicos, ya que el contenido en estos grupos es muy elevado y sin embargo el perfil de desorción de CO de esta muestra (Figura 6b) no aparenta ser excesivamente diferente del de la muestra GAe. Es decir, esto significa que gran parte de los grupos carboxílicos y fenólicos, que han sido fijados en la superficie externa de acuerdo con lo discutido en el epígrafe de características texturales, condensan durante el proceso de DTP. Este comportamiento puede ser debido a que la estabilidad de los grupos fijados es relativamente baja dada la elevada concentración de los mismos (Tabla 2), de modo que a mayor concentración menor estabilidad.^{37,47} Finalmente respecto a los perfiles de desorción de CO (Figura 6b), las muestras tratadas en disolución acuosa presentan valores notablemente superiores de grupos químicos que desorben como CO a elevada temperatura (máximo a 1100 K) con perfiles próximos para las dos muestras (aunque la muestra GAe-ox2 presenta un máximo más pronunciado). Esto es consistente con el aumento en grupos

fenólicos puesto de manifiesto mediante valoraciones (Tabla 2). En ambos casos aparece un hombro a valores próximos a 975 K a la misma temperatura a la que aparece la banda de CO₂, lo cual sería indicativo y corroboraría la presencia de grupos anhídrido.⁴⁷ Si bien, dado que la cantidad de CO liberada es sensiblemente mayor que la de CO₂ (nótese la diferencia de escala de ordenadas en comparación con la gráfica de desorción de CO₂), cabe pensar que la existencia del hombro y el pico puede ser debida a la presencia de fenoles, éter, carbonilos o quinonas.⁵³

Los diagramas de DTP de las muestras de la serie C recogidos en las Figuras 6a y 6b del Apéndice muestran la escasa presencia de grupos químicos, ya comentada anteriormente al discutir los datos de la Tabla 2, y por ello corroboran la hipótesis adelantada en el sentido de que las características básicas de estas muestras deben tener su origen en zonas electrónicamente ricas por la existencia de electrones π de anillos aromáticos.

Los perfiles de DTP de la serie P3M se encuentran recogidos en la Figura 7. En todos ellos hay que tener en cuenta que la muestra de partida fue preparada mediante carbonización a una temperatura de 773 K, lo cual significa que los productos de desorción a temperaturas superiores a esta se deben fundamentalmente a elementos existentes en la matriz carbonosa^{9,57-58} procedentes de la molécula de partida: alcohol furfúrico. Así, pueden observarse en la Tabla 3 las elevadas cantidades desorbidas de hidrógeno y agua para las muestras de esta serie en comparación con el resto. Por tanto, aunque los datos pueden ser indicativos del efecto de los tratamientos sobre la muestra P3M, no deben compararse con los obtenidos para las otras series.

En cuanto a los perfiles de desorción de CO₂ (Figura 7a), es necesario señalar que la muestra P3M no presenta el máximo a 550 K que presenta la muestra GAe, aunque aparece el que está en torno a 700 K que, de forma análoga a como se hizo anteriormente, se puede asignar a grupos carboxílicos situados en posiciones estructurales relativamente estables. El máximo más importante del perfil de esta muestra se sitúa a 910 K, por lo que debe corresponder con la desorción de anhídridos o grupos lactónicos.

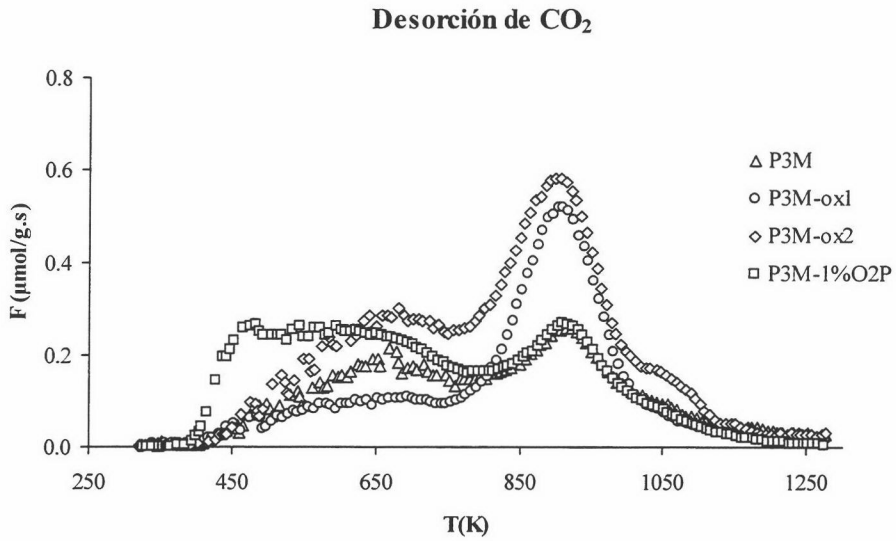


Figura 7a: Perfiles de desorción de CO₂ obtenidos mediante DTP para la serie P3M.

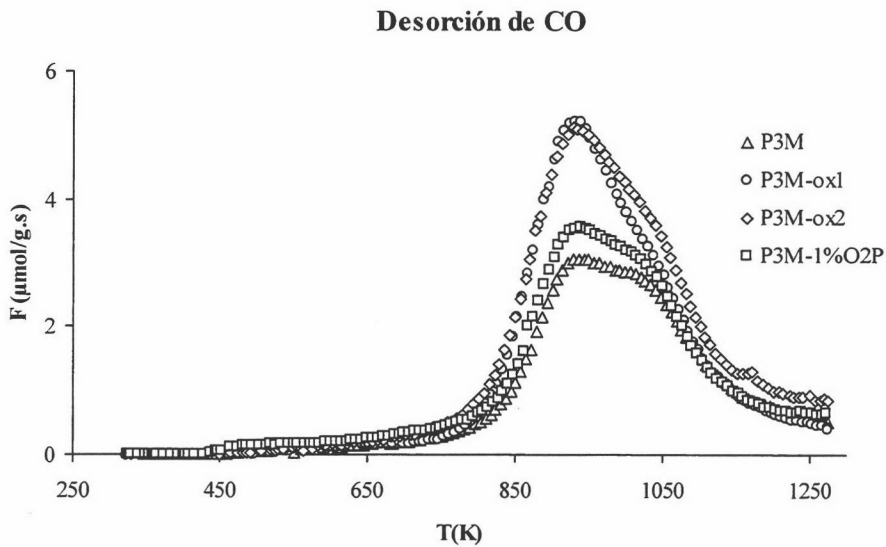


Figura 7b: Perfiles de desorción de CO obtenidos mediante DTP para la serie P3M.

Los tratamientos en disolución aumentan estos grupos que desorben como CO_2 , siendo este aumento ligeramente superior en la muestra obtenida mediante tratamiento con H_2O_2 . La muestra tratada con plasma (P3M-1% O_2P) presenta un máximo a 500 K muy parecido al que se ha comentado anteriormente para la muestra GAe, relacionado con la presencia de grupos carboxílicos de baja estabilidad y la condensación de estos con grupos fenólicos. Estos grupos han de ser menos estables puesto que su desorción comienza a producirse a una temperatura 50 K inferior. Análogamente a lo que ocurría en la serie GAe, por encima de 800 K el perfil es coincidente con el de la muestra original.

En la Figura 7b se encuentran recogidos los perfiles de desorción de CO. Estos presentan un máximo a 940 K con un hombro a 1040 K que corresponden a la desorción de grupos fenólicos, éteres, carbonilos o quinonas,⁵³ que son algo menos estables que los de la serie GAe, que presentaban el máximo a 1100 K con un hombro a 975 K. Nuevamente la muestra tratada con plasma presenta un perfil de desorción muy similar al de la muestra original, mostrando sólo un ligero aumento en el número de grupos. Por el contrario los tratamientos en disolución acuosa producen un aumento en la cantidad de grupos que desorben como CO, aunque proporcionalmente de forma más moderada que en la serie GAe.

4.- CONCLUSIONES

- La muestra GAe presenta una elevada microporosidad y su superficie presenta fundamentalmente grupos de carácter ácido, mayoritariamente fenólicos. La muestra C0 tiene, por el contrario, zonas electrónicamente ricas de carácter básico, presentando una microporosidad más estrecha y menor en volumen. Las constricciones en la porosidad de esta muestra permanecen tras la activación para generar la muestra C20 a pesar del aumento de esta. La muestra P3M tiene la microporosidad menos desarrollada, aunque presenta una importante mesoporosidad y tiene grupos químicos de carácter ácido y básico. La muestra P2 es la que presenta menor porosidad y las mayores constricciones.

- Los tratamientos en disolución con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y H_2O_2 modifican las características texturales de modo que aumentan el volumen de poros mientras que el tratamiento con plasma deja la textura prácticamente inalterada. Estos efectos son más notables en la serie GAe que en la P3M debido a la menor reactividad de esta última.
- Los tratamientos con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y H_2O_2 producen un aumento de los grupos superficiales de características ácidas mientras que los básicos permanecen inalterados. Por el contrario, el tratamiento con plasma de oxígeno aumenta tanto el contenido de grupos ácidos como el de grupos básicos.
- Los perfiles de desorción a temperatura programada ponen de manifiesto que las muestras tratadas en disolución acuosa presentan un importante número de grupos estables a elevadas temperaturas en comparación con las muestras originales. Dichos grupos se desorben principalmente como CO aunque también lo hacen como CO_2 . Por el contrario, los perfiles de las muestras tratadas con plasma son prácticamente coincidentes con los de las muestras originales, especialmente a temperaturas elevadas, lo que pone de manifiesto la poca efectividad de este tratamiento a la hora de aumentar el contenido total de grupos químicos estables.

5.- REFERENCIAS

1. W.M.T.M. Reimerink; D. van der Kleut, en *Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection*, vol II, p. 807. Editado por A. Dabrowski. Elsevier. Amsterdam, 1999.
2. R.C. Bansal; J-B Donnet; F. Stoeckli, en *Active Carbon*. Marcel Dekker. New York, 1988.
3. W.J. Lyman, en *Carbon Adsorption Handbook*. Editado por P. M. Cheremisinoff y F. Ellerbush. Ann Arbor Science. Ann Arbor, 1978.

4. J.S. Mattson; H.B. Mark, en *Activated Carbon. Surface Chemistry and Adsorption from Solution*. Marcel Dekker. New York, 1971.
5. L.R. Radovic; F. Rodríguez Reinoso, en *Chemistry and Physics of Carbon*, vol 25. Editado por P.A. Thrower. Marcel Dekker. New York, 1996.
6. H. Juntgen; J. Kuhl, en *Chemistry and Physics of Carbon*, vol 22. Editado por P.A. Thrower. Marcel Dekker. New York, 1989.
7. C.A. León y León; L.R. Radovic, en *Chemistry and Physics of Carbon*, vol 24. Editado por P.A. Thrower. Marcel Dekker. New York, 1994.
8. F. Rodríguez Reinoso, en *Introduction to Carbon Technologies*, p. 35. Editado por H. Marsh, E.A. Heintz y F. Rodríguez Reinoso. Secretariado de Publicaciones. Universidad de Alicante, 1997.
9. K. Kinoshita. *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*. Wiley. New York, 1988.
10. B.R. Puri, en *Chemistry and Physics of Carbon*, vol 6. Editado por P.L. Walker, Jr. Marcel Dekker. New York, 1966.
11. A. Swiatkowski, en *Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection*, vol II, p. 69. Editado por A. Dabrowski. Elsevier. Amsterdam, 1999.
12. C. Moreno Castilla; M.A. Ferro García; J.P. Joly; I. Bautista Toledo; F. Carrasco Marín; J. Rivera Utrilla. *Langmuir* **11**, 4386, 1995.
13. M.B. Kizling; S.G. Jaras. *Applied Catalysis A:General* **147**, 1, 1996.
14. I.M.K. Ismail. *Carbon*. **29**, 119, 1991.
15. F. Kraehenbuehl; F. Stoeckli; A. Addoun; P. Ehrburger; J-B. Donnet. *Carbon* **24**, 483, 1986.
16. M.A. Salas Peregrín; F. Carrasco Marín; F.J. López Garzón; C. Moreno Castilla. *Energy & Fuels* **8**, 239, 1994.
17. M. Domingo García; I. Fernández Morales; F.J. López Garzón; C. Moreno Castilla. *Langmuir* **13**, 1218, 1997.
18. F. Rodríguez Reinoso; A. Linares Solano, en *Chemistry and Physics of Carbon*, vol 21. Editado por P.A. Thrower. Marcel Dekker. New York, 1989.
19. H.V. Boeing, en *Plasma Science Technology*. Cornell University Press. Ithaca, New York, 1982.
20. P. Pattabiraman; N.M. Rodríguez; B.Z. Jang; R.T. Baker. *Carbon* **28**, 867, 1990.

21. J. Wang. *Electrochim Acta* **26**, 1721, 1981.
22. F. Rodríguez Reinoso; P. L. Walker, Jr. *Carbon* **13**, 7, 1975.
23. M.M. Dubinin; F. Stoeckli. *J. of Colloid and Interface Sci.* **75**, 34, 1980.
24. F.J. López Garzón; M. Pyda; M. Domingo García. *Langmuir* **9**, 531, 1993.
25. M. Domingo García; I. Fernández Morales; F.J. López Garzón; C. Moreno Castilla; M. Pyda. *J. of Colloid and Interface Sci.* **176**, 128, 1995.
26. M. Domingo García; I. Fernández Morales; F.J. López Garzón; C. Moreno Castilla. *Current Topics in Colloid & Interface Science* **1**, 137, 1997.
27. M. Domingo García; F.J. López Garzón; C. Moreno Castilla; M. Pyda. *J. of Physical Chemistry B* **101**, 8191, 1997.
28. L.E. Cascarini de Torre; E.J. Bottani; A. Martínez Alonso; A. Cuesta; A.B. García; J.M.D. Tascón. *Carbon* **36**, 277, 1998.
29. A.B. García; A. Martínez Alonso; C. León y León; J.M.D. Tascón. *Fuel* **77**, 613, 1998.
30. J.L. Figueiredo; Ph. Serp; M.J. Fernández; P. Bertrand; B. Nysten; J-P. Issi. *Eurocarbon, Extended Abstract and Program*, vol I, p. 583. Estrasburgo, 1998.
31. P. Lablanchy; J.P. Boudou; M.F. Benedetti; A. Martínez Alonso; J.M.D. Tascón. *Eurocarbon, Extended Abstract and Program*, vol I, p. 258. Estrasburgo, 1998.
32. I.A. Korobestskii; S.A. Nazimov. *Eurocarbon, Extended Abstract and Program*, vol I, p. 393. Estrasburgo, 1998.
33. J. Zawadzki, en *Chemistry and Physics of Carbon*, vol 21. Editado por P.A. Thrower. Marcel Dekker. New York, 1989.
34. A. Shindo; K. Izumino. *Carbon* **32**, 1233, 1994.
35. P.E. Fanning; M.A. Vannice. *Carbon* **31**, 721, 1993.
36. V. Gómez Serrano; F. Píriz Almeida; C. J. Durán Valle; J. Pastor Villegas. *Carbon* **37**, 1517, 1999.
37. A. Mueden. *Preparación y caracterización de carbones activados ácidos para su utilización como catalizadores en las reacciones de transformación de etanol*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. 1998.
38. M. Voll; H. P. Boehm. *Carbon* **9**, 481, 1971.
39. C.A. León y León; J.M. Solar; V. Calemma; L. R. Radovic. *Carbon* **30**, 787, 1992.
40. H.P. Boehm. *Carbon* **32**, 759, 1994.

41. M.V. López Ramón; F. Stoeckli; C. Moreno Castilla; F. Carrasco Marín. *Carbon* **37**, 1215, 1999.
42. E. Papirer; J. Dentzer; S. Li; J-B. Donnet. *Carbon* **29**, 69, 1991.
43. A. Contescu; M. Vass; C. Contescu; K. Putyera; J. A. Schwarz. *Carbon* **36**, 247, 1998.
44. G. Dryhurst; D. L. McAllister, en *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. Editado por P.T. Kissinger y W. R. Heineman. Marcel Dekker. New York, 1984.
45. I. Mochida; K. Sakamoto; Y. Korai; O. Kojiro; K. Ueno. *European Carbon Conference, Extended Abstract*, vol I, p. 311. Newcastle upon Tyne. Reino Unido, 1996.
46. W.E. van der Linden; J.W. Dieker. *Anal. Chim. Acta* **119**, 1, 1980.
47. C. Moreno Castilla; F. Carrasco Marín; A. Mueden. *Carbon* **35**, 1619, 1997.
48. S. Biniak; G. Szymanski; J. Siedlewski; A. Swiatkowski. *Carbon* **35**, 1799, 1997.
49. Y. Otake; R.G. Jenkins. *Carbon* **31**, 109, 1993.
50. P. Vinke; M. van der Eijk; M. Verbree; A.F. Voskamp. *Carbon* **32**, 675, 1994.
51. U. Zielke; K.J. Huttinger; W. P. Hoffman. *Carbon* **34**, 983, 1996.
52. Q-L Zhuang; T. Kyotany; A. Tomita. *Carbon'94. Extended Abstract and Program*, p. 466. Granada, 1994.
53. J.L. Figueiredo; M.F.R. Pereira; M.M.A. Freitas; J.J.M. Orfao. *Carbon* **37**, 1379, 1999.
54. J.A. Menéndez; M.J. Illán Gómez; J. Phillips; L.R. Radovic. *European Carbon Conference, Extended Abstract*, vol II, p. 427. Newcastle upon Tyne. Reino Unido, 1996.
55. P.J. Hall; J.M. Calo. *Energy & Fuels* **3**, 370, 1989.
56. S. Haydar; C. Moreno-Castilla; M.A. Ferro-García; F. Carrasco-Marín; J. Rivera-Utrilla; A. Perrard; J.P. Joly. *Carbon* **38**, 1297, 2000.
57. E. Fitzer; K. Mueller; W. Schaefer, en *Chemistry and Physics of Carbon*, vol 7. Editado por P.L. Walker, Jr. Marcel Dekker. New York, 1971.
58. A. Oya, en *Introduction to Carbon Technologies*, p. 561. Editado por H. Marsh, E.A. Heintz y F. Rodríguez Reinoso. Secretariado de Publicaciones. Universidad de Alicante, 1997.



APÉNDICE

CAPÍTULO II



Tabla 1 (Apéndice): 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 and 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

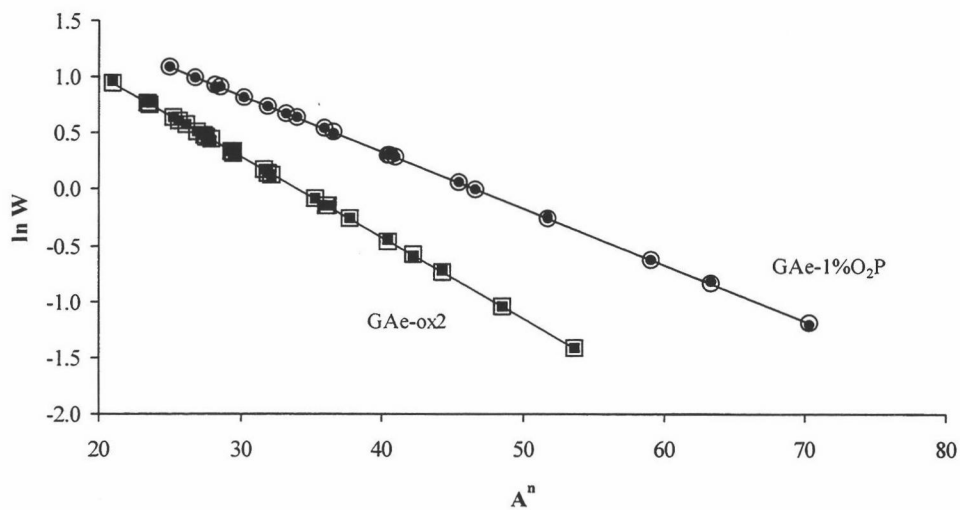


Figura 1a (Apéndice): Ajustes de la ecuación de DA para las muestras GAe-ox2 y GAe-1%O₂P. Símbolos sin fondo: valores teóricos; símbolos negros: valores experimentales.

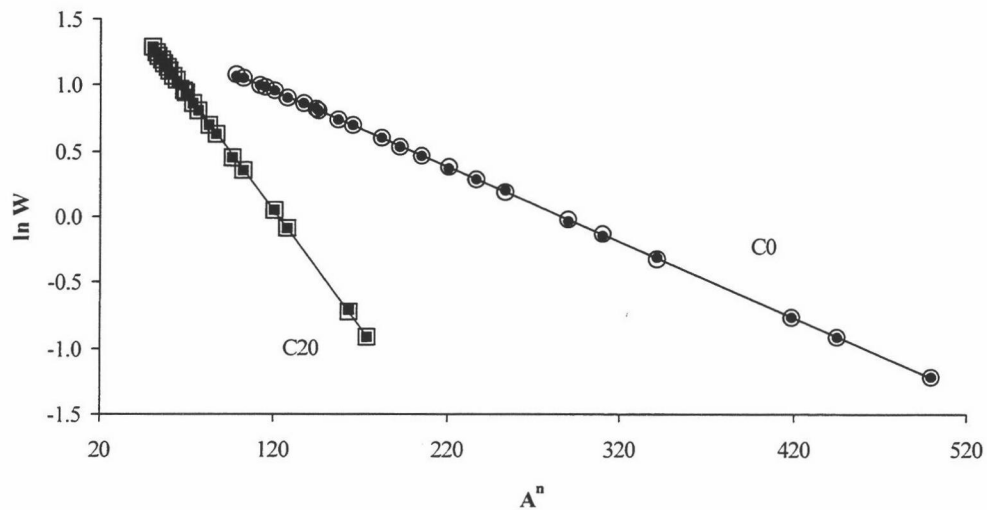


Figura 1b (Apéndice): Ajustes de la ecuación de DA para las muestras C0 y C20. Símbolos sin fondo: valores teóricos; símbolos negros: valores experimentales.

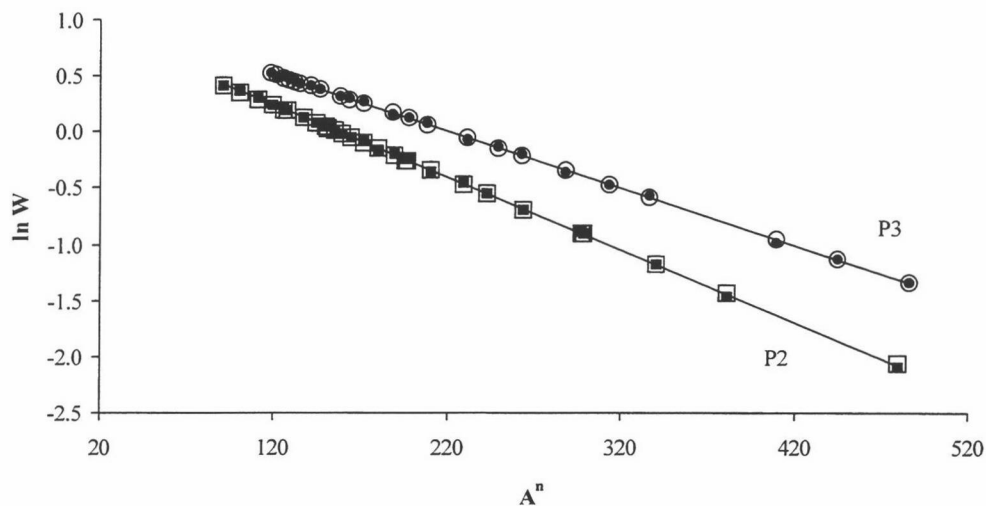


Figura 1c (Apéndice): Ajustes de la ecuación de DA para las muestras P2 y P3. Símbolos sin fondo: valores teóricos; símbolos negros: valores experimentales.

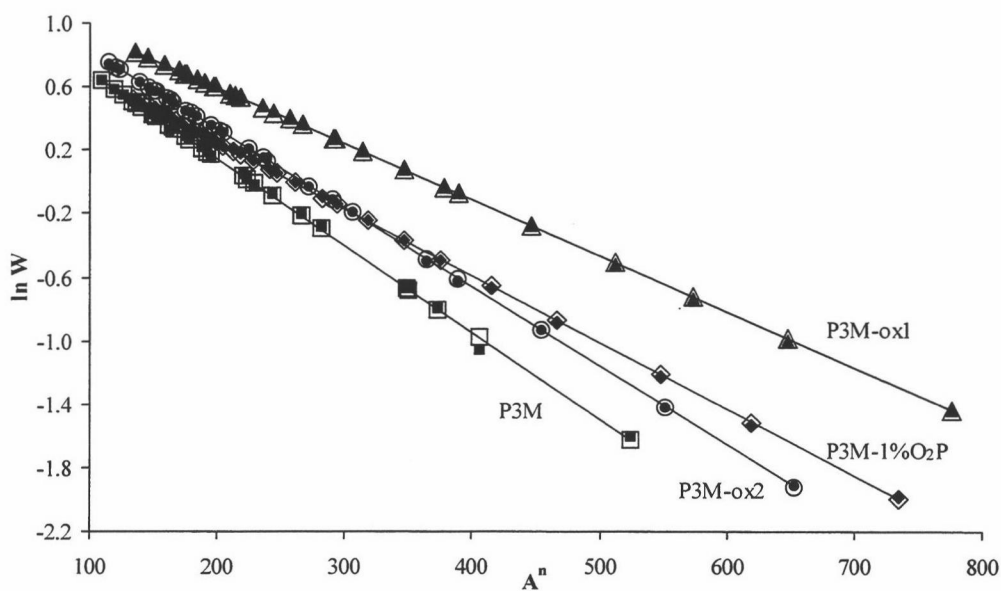


Figura 1d (Apéndice): Ajustes de la ecuación de DA para las muestras P3M, P3M-ox1, P3M-ox2 y P3M-1%O₂P. Símbolos sin fondo: valores teóricos; símbolos negros: valores experimentales.

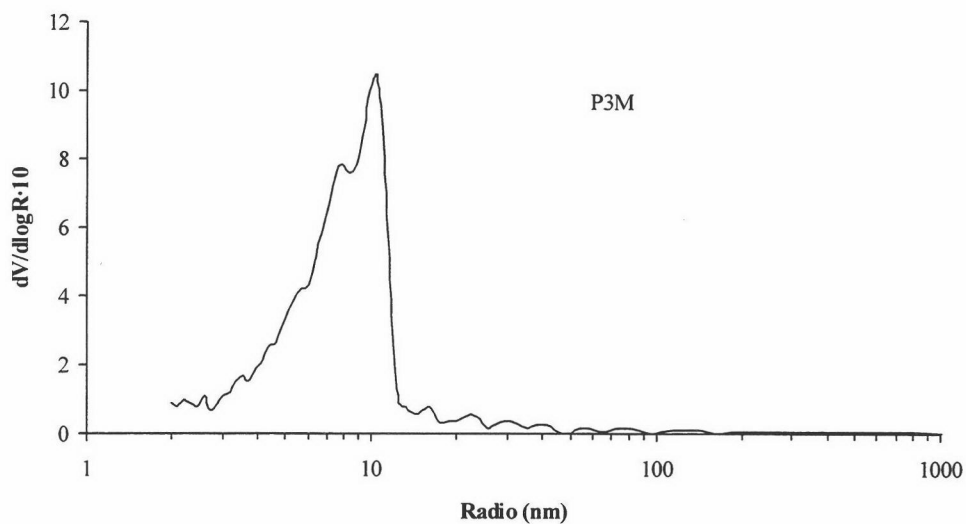


Figura 2a (Apéndice): Distribución de tamaño de meso y macroporos para la muestra P3M.

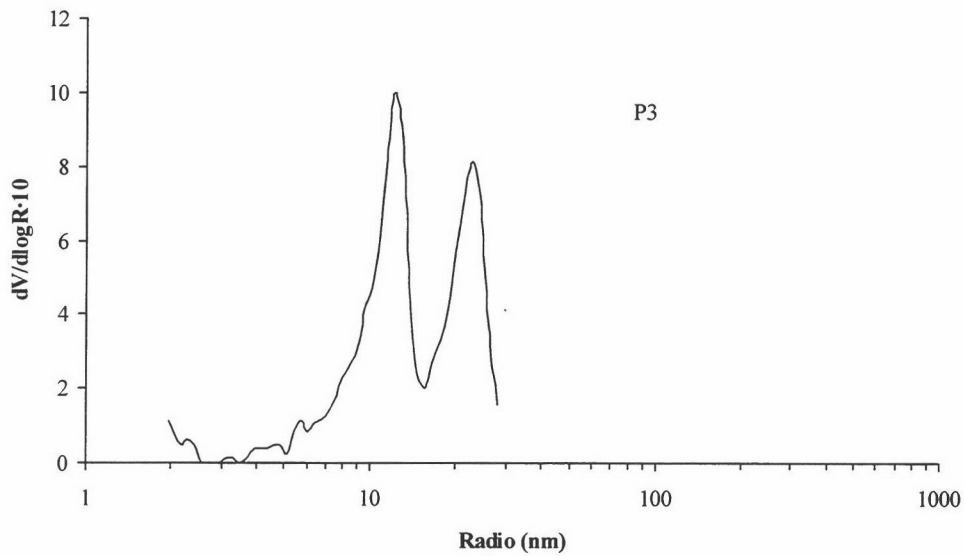


Figura 2b (Apéndice): Distribución de tamaño de meso y macroporos para la muestra P3.

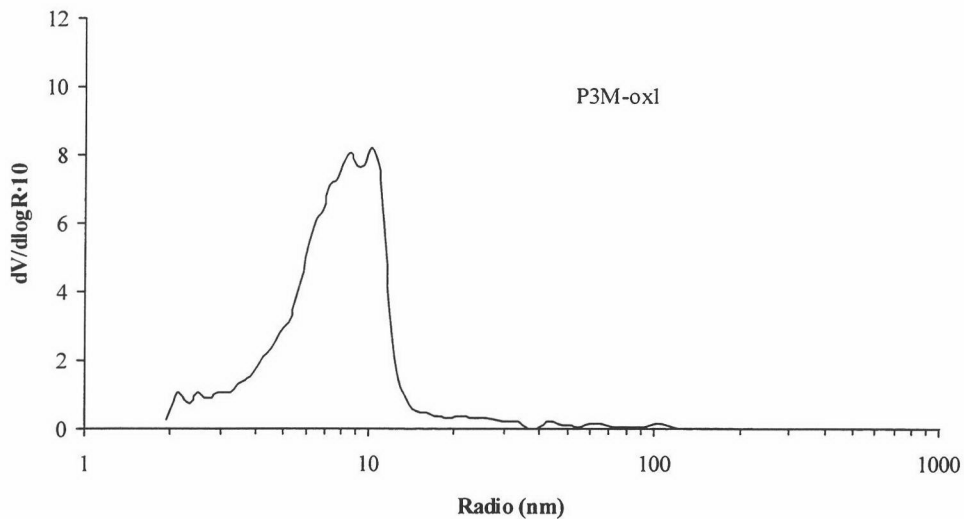


Figura 2c (Apéndice): Distribución de tamaño de meso y macroporos para la muestra P3M-ox1.

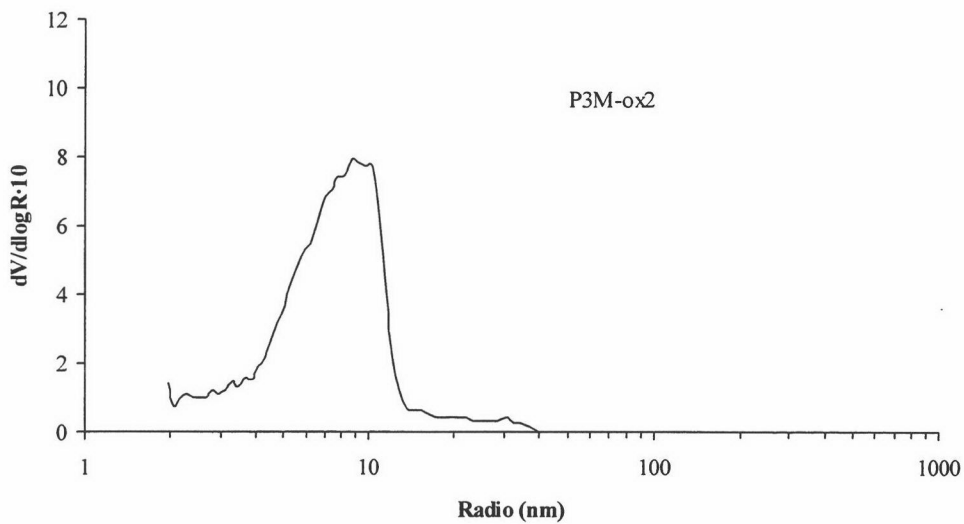


Figura 2d (Apéndice): Distribución de tamaño de meso y macroporos para la muestra P3M-ox2.

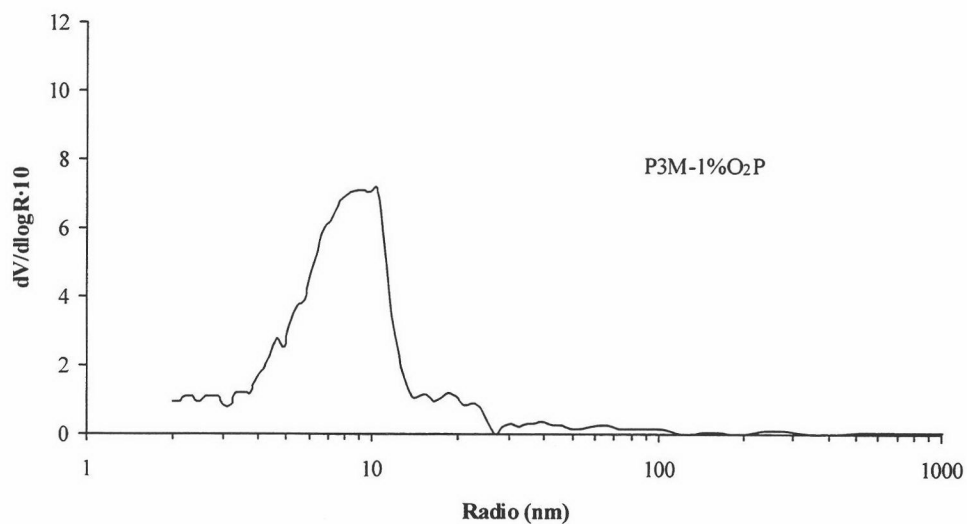


Figura 2e (Apéndice): Distribución de tamaño de meso y macroporos para la muestra P3M-1%O₂P.

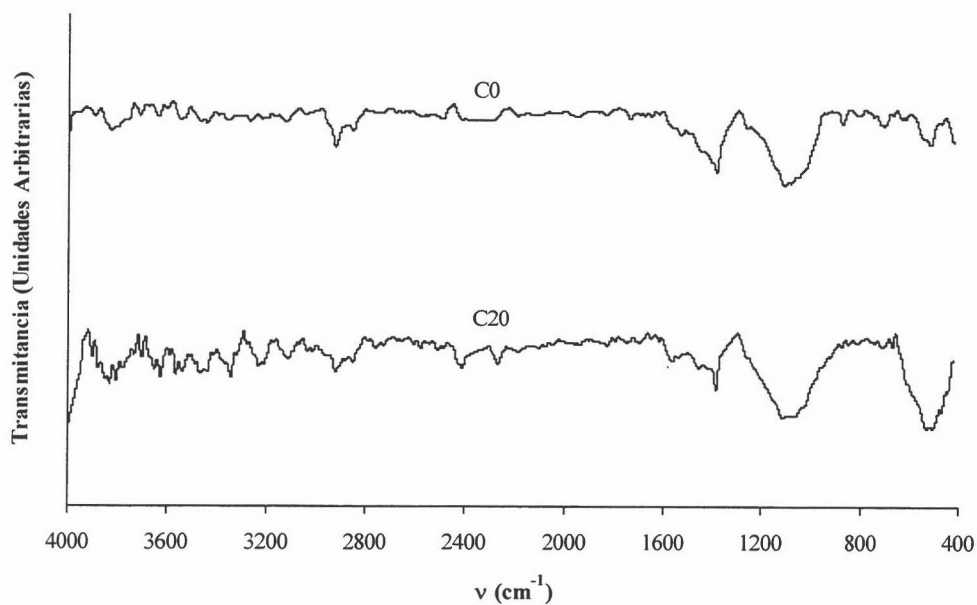


Figura 3 (Apéndice): Espectro de FTIR de las muestras C0 y C20.

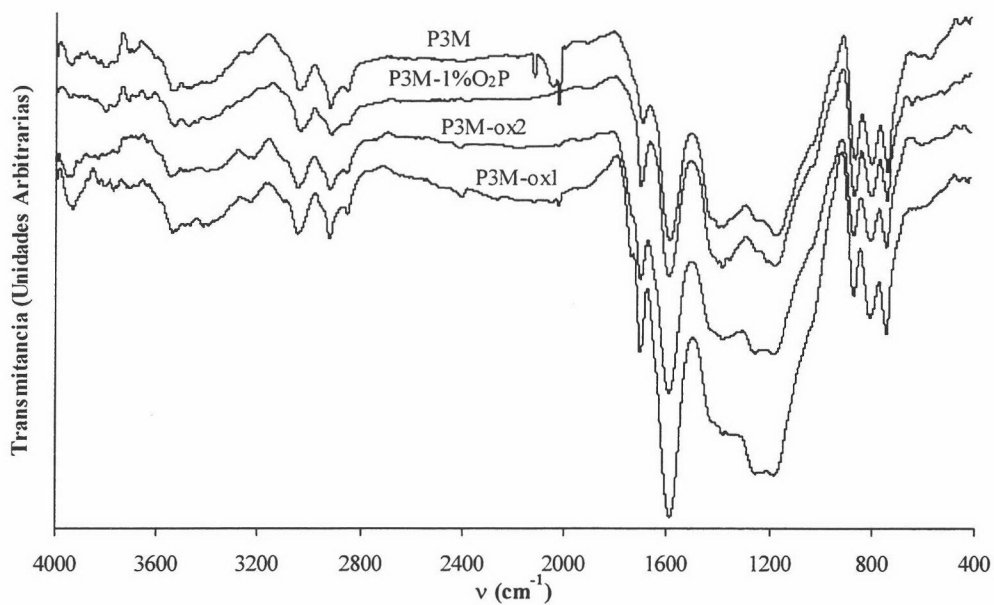


Figura 4 (Apéndice): Espectro de FTIR de las muestras de la serie P3M.

Desorción de H₂O

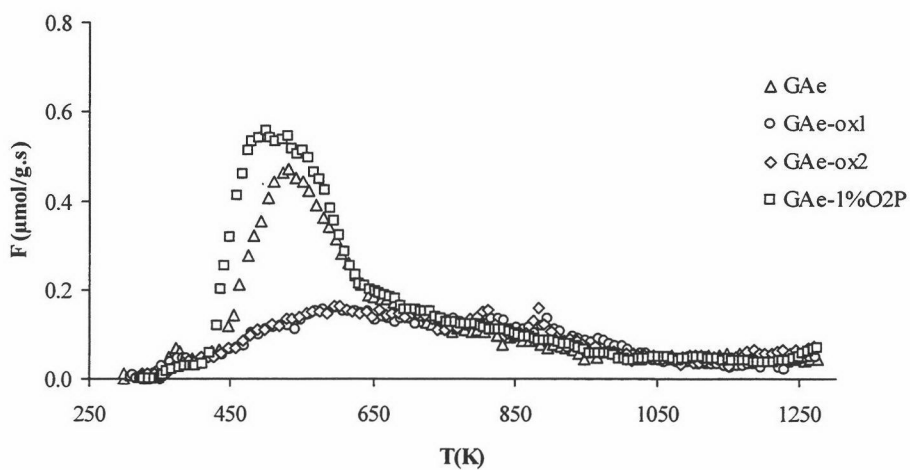


Figura 5 (Apéndice): Perfil de desorción de H₂O para las muestras de la serie GAe.

Desorción de CO₂

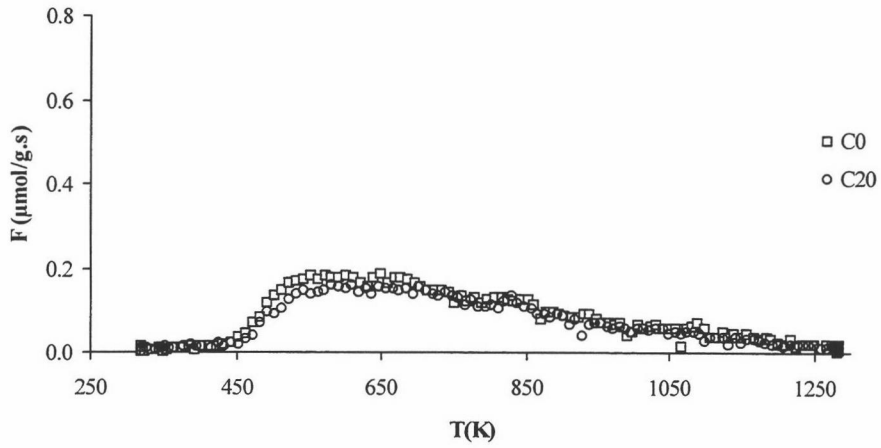


Figura 6a (Apéndice): Perfil de desorción de CO₂ para las muestras C0 y C20.

Desorción de CO

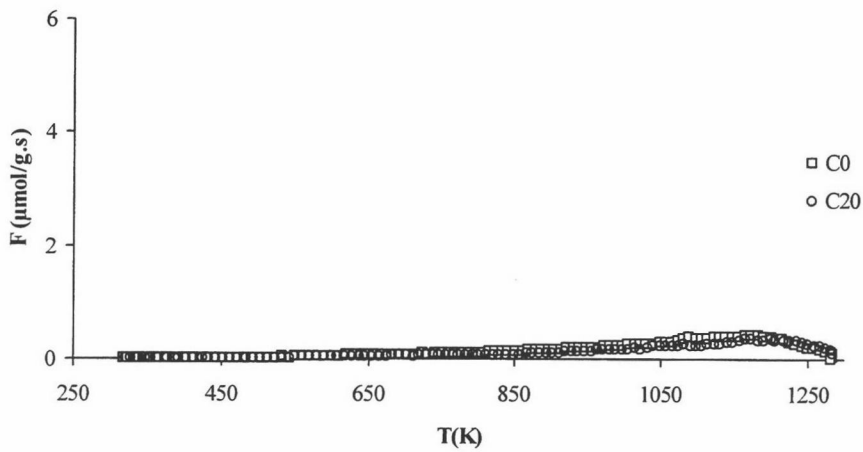
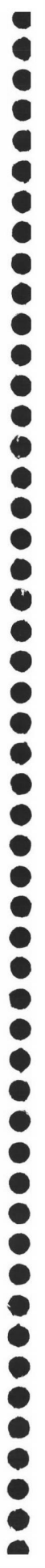


Figura 6b (Apéndice): Perfil de desorción de CO para las muestras C0 y C20.

CAPÍTULO III

**EFFECTO DE LOS PLASMAS DE O₂ Y CO₂ SOBRE CARBONES
VÍTREOS: COMPARACIÓN CON LOS GASES MOLECULARES**



1.- INTRODUCCIÓN

Este capítulo recoge los resultados obtenidos en el tratamiento de muestras de la serie P con plasma de O₂ y CO₂. El estudio de las características superficiales de las muestras, presentado en el capítulo anterior, ha puesto de manifiesto que el plasma de oxígeno produce un ataque de la superficie externa de las mismas que, en el caso de la muestra P2 que posee una superficie relativamente plana, se evidencia por la aparición de huecos sobre la misma. Se ha considerado interesante profundizar en este hecho, abordando los diferentes aspectos del mismo. Este estudio incluye a la muestra P3, que presenta una superficie externa similar a la de la muestra P2. Asimismo, no sólo se estudia el efecto del plasma de O₂, sino que también se incluye el plasma de CO₂. Finalmente, el estudio se completa comparando los resultados producidos por ambos plasmas con los que se obtienen mediante tratamientos con O₂ y CO₂ en forma molecular.

1.1.- Plasma: definición y tipos

Los diferentes estados de una sustancia existen en un determinado intervalo de temperatura. Así, una sustancia sólida en equilibrio térmico, generalmente pasa a estado líquido si la temperatura se incrementa lo suficiente, y de ahí, al estado gaseoso. Si la temperatura sigue incrementándose, las moléculas del gas se descomponen para generar un gas de átomos donde estos se mueven libremente y al azar. El siguiente estado, tras seguir incrementando la temperatura, sería la formación de partículas cargadas (electrones e iones positivos) de forma que el gas quedaría ionizado. A este estado singular del gas ionizado I. Langmuir y L. Tonks se refirieron como plasma en 1923, aunque antes, en 1879, el físico inglés W. Crookes se refirió al estado de los gases en los tubos de descarga (donde estos están parcialmente ionizados) como el cuarto estado de la materia. De esta forma, el plasma es, según su definición física, un gas parcialmente ionizado esencialmente neutro, es decir, donde la densidad de cargas positivas es igual a la de cargas negativas para un volumen dado. Según su definición, pueden existir una gran diversidad de plasmas tanto naturales como artificiales y con

propiedades que varían ampliamente. Así, por ejemplo, gran parte de la materia del Universo (probablemente un 99%) se encuentra en estado de plasma, ya que la mayoría de la materia interestelar y las estrellas son plasmas.¹

Los gases prácticamente no conducen la electricidad y son aislantes, pero si se aplica un campo eléctrico o magnético lo suficientemente intenso, o bien una radiación lo suficientemente energética, las propiedades del gas varían de modo sustancial ya que este se ioniza convirtiéndose en conductor de la electricidad. En el transcurso de la ionización los átomos y moléculas neutras del gas pierden parte de sus electrones y se transforman en partículas cargadas positivamente. Una vez tiene lugar el fenómeno de la ionización, los electrones libres ganan energía del campo perdiéndola en los choques con las moléculas neutras del gas, lo cual lleva a la formación de una variedad de nuevas especies: átomos, iones, radicales libres y especies metaestables. Todos estos productos son activos químicamente y pueden reaccionar entre si generando nuevos productos estables, mediante una serie de procesos que se conocen como química del plasma. Las dos regiones de la química de plasma de mayor interés son los plasmas producidos por los arcos de alta presión y los plasmas fríos.

Los plasmas fríos, cuyo uso se encuentra más extendido, se caracterizan por tener energías electrónicas medias más elevadas que los arcos (comprendidas entre² 1 y 10 eV), lo que les hace ser más energéticos, aunque con densidades de carga algo menores (10^9 - 10^{12} cm⁻³). Otra de sus características es que conforman un sistema no isoterma. La teoría cinética establece una relación entre la energía translacional de las moléculas en un gas y su temperatura, de forma que se puede expresar la temperatura en términos de energía. No todas las moléculas de un gas tienen la misma temperatura, sino que siguen la distribución de velocidades de Maxwell. Esta distribución maxwelliana de velocidades puede aplicarse también a cada una de las partículas presentes en el plasma. En él existen tanto partículas cargadas positiva y negativamente como partículas neutras, tal y como corresponde a la definición de gas parcialmente ionizado. Las partículas negativas son, casi en su totalidad, electrones y tienen un tamaño y una masa mucho menor que los iones positivos y las especies neutras, siendo acelerados mucho más fácilmente por el campo y presentando velocidades mucho

mayores, lo que les hace poseer temperaturas superiores a las de los iones y las moléculas. Los iones a su vez, como efecto de la carga, también se aceleran más que las moléculas neutras presentando también velocidades y temperaturas algo mayores que las de estas. La elevada energía de los electrones permite que se produzcan ciertas reacciones en el plasma a temperaturas bajas que de otra forma hubieran necesitado elevadas temperaturas para llevarse a cabo. Son estos electrones los que tienen energía suficiente tanto para disociar las moléculas del gas, generando así radicales libres y átomos que son los precursores de un gran número de reacciones superficiales, como para ionizar el gas, produciendo iones positivos que pueden seguidamente bombardear el sustrato. Por ello, estos plasmatrones se usan como reactores químicos donde el gas de alimentación se convierte en un plasma altamente reactivo para que reaccione de manera física y química con la superficie del material en cuestión.

El equipo necesario para generar estos plasmas fríos es relativamente asequible ya que, generalmente, el plasma se genera como consecuencia de aplicar una fuente de microondas sobre un flujo de gas a baja presión. Por lo tanto, técnicamente son equipos sencillos que sólo necesitan un generador del campo, un sistema de vacío y un sistema para la introducción del gas. Como consecuencia del campo electromagnético y de la presencia residual de electrones libres en el gas debido a la ionización por rayos cósmicos, impurezas radiactivas y radiación de fondo, estos son acelerados, ya que, como se ha explicado anteriormente, al tener mucha menor masa la transferencia de energía hacia ellos es mucho mayor que hacia el resto de partículas. Si el campo es lo suficientemente potente, la energía que adquieren los electrones será tal que en las colisiones con los átomos y moléculas neutras del gas producirán disociaciones, excitaciones e ionizaciones (que producen nuevos electrones), generando una avalancha electrónica y alcanzando el estado de plasma. Cuando el campo deja de existir, el plasma desaparece por efecto de la recombinación.

En los plasmas fríos, las características del plasma que se obtenga así como los resultados de las reacciones llevadas a cabo por este dependen fuertemente de los parámetros operacionales tales como potencia aplicada, presión, flujo de gas y dimensiones del reactor, siendo los dos primeros los más importantes.

La potencia del campo aplicado influye directamente en las propiedades del plasma y su magnitud debe depender de la presión y naturaleza del gas. Es el campo el encargado de acelerar los electrones, así que, cuanto mayor es este, más energía adquieren los electrones entre dos colisiones sucesivas, aumentando la energía electrónica media y haciendo que haya un mayor número de colisiones eficaces para producir reacción, lo que aumenta el rendimiento. El otro factor importante a tener en cuenta es, como ya se ha mencionado, la presión del gas en cuestión. Una presión alta disminuye el recorrido libre de los electrones entre dos colisiones sucesivas, de forma que estos no disponen de tiempo para acelerarse y ganar la suficiente energía entre colisiones, por tanto se reduce la energía electrónica media y el número de colisiones efectivas para la ionización, excitación y disociación de las moléculas del gas. Por otro lado, si la presión es demasiado baja, el recorrido libre de los electrones es demasiado largo y la probabilidad de producir colisiones con las moléculas del gas disminuye, lo que hace que el número de colisiones efectivas sea insignificante y los electrones se desactiven en las paredes del reactor. El margen de presiones adecuado para que el sistema tenga operatividad se sitúa entre 0.1 y 10 torr.

1.2.- Química del plasma

Como ya se ha indicado anteriormente, la energía del campo se transfiere al plasma a través de los electrones principalmente y debido a las colisiones de estos con las moléculas del gas. Estas colisiones electrónicas, así como la fotoionización (ionización mediante absorción de radiación) son los procesos más importantes en la ionización del gas.

Las colisiones que sufren las partículas en el seno del plasma pueden ser clasificadas en elásticas e inelásticas. Las colisiones elásticas son aquellas que tienen lugar sin que haya disociación o absorción de energía en los estados internos de la partícula, es decir, sin cambios en la energía potencial (como cuando colisionan dos bolas de billar). Estas colisiones, por tanto, no producen excitación o ionización, sólo

intercambian el valor equivalente a $2m/M$ del total de la energía cinética que portaban. Estas colisiones resultan eficientes, en cuanto a transferencia de energía se refiere, cuando colisionan dos partículas de masa comparable (como las moléculas neutras y los iones) pero no cuando lo hacen un electrón y una molécula, debido a la enorme diferencia de masa. Por tanto, los procesos de colisiones elásticas conllevan un ligero incremento de la energía cinética de las moléculas que, cuando se repiten frecuentemente, son los responsables del aumento de la temperatura del gas. Estas colisiones son mucho más frecuentes cuando tenemos un plasma de baja energía electrónica media, debido a que los electrones no poseen la energía suficiente como para promover las moléculas a estados excitados.

Por otro lado, las colisiones inelásticas son aquellas en las que hay conversión de energía cinética en energía potencial y viceversa. Por tanto, son las más importantes en el seno del plasma ya que pueden producir ionización, disociación y excitación, entre otros procesos. Estas colisiones son muy efectivas cuando los electrones poseen energías electrónicas medias elevadas y cuando se tienen gases moleculares, debido a que los electrones pueden perder gran parte de su energía cinética disipándola como energía de excitación de los diversos modos de vibración de las moléculas y en la disociación de las mismas. Algunos de los más importantes tipos de colisiones inelásticas están recogidos en el Esquema 1, observándose que estos son muy numerosos como consecuencia de que, además de las colisiones inelásticas entre los electrones y las moléculas del gas, aparecen otras posibilidades.

Esquema 1.- Tipos de colisiones inelásticas.

←		→
Desactivación	$A + e^- \leftrightarrow A^* + e^-$	Excitación
Recombinación	$A + e^- \leftrightarrow A^+ + 2 e^-$	Ionización
Fotoemisión	$A + h\nu \leftrightarrow A^*$	Fotoexcitación
Recombinación	$A + h\nu \leftrightarrow A^+ + e^-$	Fotoionización
Fotoemisión de un e^-	$A + e^- \leftrightarrow A^- + h\nu$	Absorción radiativa de un e^-
Recombinación	$A^* + B \leftrightarrow A + B^+ + e^-$	Ionización Penning
Intercambio de carga	$A + B^+ \leftrightarrow A^+ + B$	Intercambio de carga

Las velocidades y probabilidades con que se pueden producir estos procesos pueden variar considerablemente dependiendo de las condiciones del plasma como son la temperatura, la densidad electrónica, presión del gas y presencia de portadores de carga, entre otras, de modo que cada una de ellas está caracterizada por una sección transversal asociada (número de colisiones por unidad de longitud del recorrido libre de la partícula). La excitación mediante impacto electrónico es de particular importancia en aquellas moléculas que presentan grandes secciones transversales asociadas para este proceso (N_2 , CO y CO_2 , por ejemplo) debido a la disipación de energía mediante los modos de vibración, lo que hace que la disociación sea significativamente menor que en otras moléculas como el O_2 y H_2 que tienen secciones transversales para la excitación del orden de 10-50 veces menor.

Uno de los plasmas más comúnmente utilizados y con mayores aplicaciones es el plasma de oxígeno. Como la mayoría de los plasmas, este es un sistema complejo donde los portadores de carga son tanto electrones como iones positivos y negativos. El número de procesos distintos que tienen lugar en el seno del plasma de oxígeno es muy elevado, siendo estos además muy diversos por lo que no se va a hacer referencia a ellos en esta Memoria. Un análisis exhaustivo de todos ellos y de sus constantes de velocidad está recogido en la Referencia 2.

1.3.- Interacciones del plasma con materiales carbonosos. Aplicaciones

Como se ha comentado con anterioridad, el plasma es esencialmente un gas ionizado con el mismo número de cargas positivas y negativas. En general, se puede considerar que los plasmas fríos contienen cantidades variables, del orden de unas cuantas partes por millón de iones, entre un 2 y un 20% de radicales libres y una enorme cantidad de radiación ultravioleta de vacío muy energética, además de las moléculas neutras del gas.³⁻⁴ Estos valores están en función esencialmente de las condiciones de operación.

En el tratamiento de materiales mediante plasma, casi todas las reacciones están basadas en la química de los radicales libres. No obstante, es necesario tener en consideración las reacciones fotoquímicas. Por ejemplo, en el caso del plasma de oxígeno, casi toda la radiación observada proviene del primer estado excitado del radical oxígeno a 1302 Å. Un fotón de estas características posee una energía de 920 kJ·mol⁻¹. Este valor es aproximadamente el doble de la energía de enlace en un sistema C-C o C-H. Por tanto, alrededor del 50% de las reacciones a nivel superficial que ocurren en un reactor de plasma son causadas por radiaciones.⁵ Este tipo de interacciones entre la radiación y el sustrato son más profundas que las reacciones en que intervienen directamente iones y radicales libres, llegando a afectar hasta 100 Å por debajo de la superficie, mientras las iónicas se quedan en unos 10 Å.

Los efectos más importantes que ocasiona el plasma en la superficie de los materiales son de distinta naturaleza, de modo que cada uno de ellos siempre está presente en cierto grado, aunque alguno puede predominar dependiendo de la naturaleza química del sustrato, del diseño del reactor, de la naturaleza del gas y de las condiciones de operación. Se pueden agrupar en:

- *Erosión*: se produce debido al bombardeo de la superficie por especies reactivas del plasma. Esta puede ser erosionada de manera meramente física, expulsando materia a la fase gaseosa, o de forma química, mediante la generación de radicales libres en la superficie del sustrato que reaccionan con el gas generando productos volátiles (CO, CO₂, H₂O y H₂ en el caso de los materiales carbonosos) que son arrastrados por el sistema de vacío. De ambas formas, el plasma es capaz de ir eliminando capas moleculares de la superficie del material. En el caso de polímeros y de metales, se puede realizar así un limpiado de la contaminación orgánica de la superficie casi imposible de conseguir por otras técnicas, lo que permite mejorar sus propiedades. También es posible oxidar la materia orgánica sin volatilizar elementos traza y sin alterar la estructura cristalina ni descomponer la materia inorgánica.
- *Entrecruzamiento*: Esto ocurre en superficies expuestas a plasmas nobles (como el de He o Ar), que son efectivas para crear radicales libres en las superficies (por

ejemplo, atacando enlaces C-C y C-H en materiales carbonosos), pero que posteriormente son incapaces de reaccionar con estos para dar estructuras estables. Por tanto, estos radicales sólo pueden reaccionar con otros radicales de la superficie dando estructuras muy estables,⁷ que en función de la flexibilidad de la superficie y de las posibilidades de migración los radicales pueden dar lugar a recombinación, insaturación y otros procesos.

- *Modificación química superficial*: Se produce debido a la formación de nuevos grupos químicos superficiales por interacción con las especies del plasma. Normalmente, el plasma suele añadir grupos polares que aumentan en gran medida la energía superficial. En el caso del plasma de oxígeno, el oxígeno atómico y los radicales libres reaccionan generalmente a través de tres vías: sustrayendo hidrógeno, intercalándose en un enlace C-H o C-C y/o adicionando un átomo de oxígeno a un doble enlace C=C formando epóxidos y carbonilos. En la mayoría de los polímeros, la energía superficial está comprendida entre 25-50 dinas·cm⁻¹, con un ángulo de contacto entre 95° y 60°. Si se trata el polímero con plasma el ángulo de contacto suele disminuir hasta 40° y en algunos casos disminuye tanto que se hace imposible de medir, a la vez que aumenta la energía superficial.⁸

Es este último efecto el que más aplicaciones ha encontrado en cuanto al tratamiento con plasmas de materiales carbonosos se refiere, particularmente en el caso de las fibras de carbono, ya que es posible, mediante la introducción de grupos superficiales polares, aumentar la adhesión entre estas y la matriz en los materiales compuestos o “composites”. Existe un gran número de publicaciones que hacen referencia a modificaciones producidas por distintos plasmas en la superficie de fibras de carbono, y a las implicaciones que esto tiene en las propiedades mecánicas de dichas fibras y de los materiales compuestos preparados a partir de ellas. Así, Pittman *et al.*⁹ estudiaron el efecto del tiempo de exposición, potencia del plasma y presión del gas en la cantidad de grupos superficiales ácidos introducidos en fibras de carbono obtenidas a partir de poliácronitrilo cuando eran expuestas a plasma de oxígeno e isobutileno. Llegaron a la conclusión de que, para su sistema experimental, el máximo número de funciones ácidas se obtenían tras 4 minutos en plasma de oxígeno a 50 W. El

tratamiento con plasma de oxígeno aumentaba tanto la resistencia interfacial como interlaminar. Sin embargo, no encontraron variación en el área superficial medida según BET, incluso tras exponer las fibras durante 10 minutos a plasma de oxígeno a 200 W de potencia.

C. Jones y E. Sammann¹⁰ por su parte, usaron una variedad de plasmas (NH₃, N₂, aire, Ar) a baja potencia sobre fibras de carbono de bajo módulo y examinaron la superficie de estas mediante XPS in situ, de forma que la superficie podía ser analizada sin que fuera expuesta a la atmósfera. El plasma de aire introducía tanto funciones hidroxilo como carboxilo sobre la superficie de la fibra, afectando solamente a las primeras capas de átomos. El plasma de nitrógeno produjo resultados muy similares a los obtenidos para el plasma de amoníaco, con la salvedad de que este último resultaba más reactivo, aunque ambos tratamientos introducían grupos -NH₂ y -C=NH. La exposición de esta superficie al aire atmosférico generaba una capa de -OH fuertemente adsorbida, seguramente debida a la humedad ambiental, lo que inutilizaba los grupos amino. No observaron erosión en las fibras, así que el efecto dañino del tratamiento era mínimo. Estos mismos autores,¹¹ comparando estos resultados con los obtenidos para fibras de estructura gráfitica (cuya superficie está constituida por planos basales en su mayoría) concluyeron que estos planos basales eran prácticamente inertes a los plasmas de nitrógeno y amoníaco, pero muy fácilmente oxidados por el plasma de aire. Por tanto, los grupos nitrogenados se formarían preferencialmente en los bordes y defectos cristalinos. Parece asimismo que los grupos carboxilo tienen tendencia a formarse en estos centros donde existen valencias insaturadas, ya que las fibras de grafito altamente orientado no presentan dichos grupos. Ismail¹² observó que para porcentajes de quemado comparables, con las fibras de carbono grafitizadas se obtenían mayores valores de superficie específica para la oxidación con oxígeno atómico que para la llevada a cabo por aire a elevada temperatura, mientras que ocurre lo contrario en fibras solamente carbonizadas. Estos datos los explica postulando que, a diferencia de lo que se observa en la oxidación en aire a elevadas temperaturas donde el ataque se produce preferentemente en las aristas y defectos de los microcristales gráfiticos, el oxígeno atómico atacaba simultáneamente tanto a las aristas como a los planos basales, eliminándolos capa a capa.

Jin *et al.*,¹³ por su parte, encontraron que las principales estructuras superficiales introducidas por el plasma de oxígeno en las fibras de carbono obtenidas a partir de poliacronitrilo son $O=C=O$. La cantidad de grupos funcionales superficiales introducidos aumentaba con el tiempo de tratamiento hasta pasados dos minutos y a partir de ahí se mantenía constante, siguiendo la misma tendencia la energía superficial. Atribuyeron el aumento de energía superficial producido tras el tratamiento a la formación de agujeros sobre la superficie. Para Yuan *et al.*¹⁴ los cambios en área superficial y rugosidad de la superficie influyeron escasamente en la resistencia interfacial de los materiales compuestos preparados a partir de fibras de carbono y sulfuro de polifenileno. Sin embargo, como consecuencia del tratamiento con plasma de oxígeno, se produjo un aumento de esta íntimamente relacionado con la presencia de grupos hidroxilo, éter o estructuras aromáticas. Por el contrario, la presencia de segmentos de hidrocarburos produjo una disminución de la adhesión con la matriz. Sin embargo, Commerçon y Wightman¹⁵ encontraron que el plasma de aire no afectaba significativamente a la adhesión entre fibras de carbono (IM7) y una matriz de polietersulfona, efecto que si consiguió con el plasma de amoníaco, aunque tanto el plasma de aire como el de argon aumentaron el estado de oxidación de la superficie de la fibra y redujeron el componente dispersivo de la energía libre superficial considerablemente. Análogamente encontraron que el efecto producido por los plasmas se alcanza en un corto período de tiempo (en menos de 15 segundos de tratamiento). Estos resultados sobre tratamientos tan cortos de tiempo fueron corroborados por Occhiello *et al.*¹⁶ que con tiempos de tratamientos inferiores a 30 segundos consiguieron aumentar las propiedades mecánicas de los materiales compuestos preparados a partir de fibras de carbono y polieteracetona como matriz, debido a una mayor adhesión entre el compuesto y los adhesivos epoxy convencionales. El hecho de que estos tratamientos sean tan cortos permite que puedan ser aplicables a nivel industrial. Incluso encontraron que el envejecimiento, no sólo no perjudicaba a la adhesión, sino que incluso ocasionalmente la mejoraba, lo cual les sugirió la posibilidad de entrecruzamiento en la capa superficial inducido por el tratamiento con plasma.

Allred *et al.*¹⁷ usaron plasma de CO₂ para modificar la superficie de fibras de carbono de alto módulo y estudiaron su adhesión a resinas epoxy. Los resultados mostraron que los tratamientos aumentaron el contenido en oxígeno superficial de la fibra en un factor de 2 frente a los tratamientos electro-oxidativos convencionales. Al igual que en el caso del plasma de oxígeno, el plasma de CO₂ fijó grupos hidroxilo, cetónicos y carboxilo fundamentalmente. Los materiales compuestos preparados con estas fibras mostraron entre 1.5 y 3 veces mayor resistencia transversal y de flexión que los preparados con fibras sin tratar o tratadas con métodos electro-oxidativos.

Aunque gran parte de la investigación en la interacción del plasma con los materiales carbonosos versa sobre la modificación superficial de fibras de carbono y la influencia en sus propiedades de adhesión, es cierto que se ha realizado un amplio trabajo en el estudio del efecto del plasma en casi todo tipo de materiales carbonosos. Estas investigaciones están orientadas a conocer con detalle cuales son los mecanismos de reacción de las especies presentes en el plasma con la superficie carbonosa y el efecto causado por dichas reacciones.

En principio, tal y como se ha visto, la formación de hidroxilos, carboxilos, ésteres y complejos oxigenados superficiales, que posteriormente pueden desorberse como CO y CO₂, haría comparable la oxidación mediante oxígeno atómico a la producida con oxígeno molecular. En cualquier caso, el hecho de que el primero de los procesos transcurra a temperatura ambiente, así como que el número de especies que pueden existir en el plasma es muy amplio, sugieren mecanismos de reacción diferentes para uno y otro proceso. Así, las energías de activación encontradas para la reacción con oxígeno atómico son muy bajas, llegando algunos autores a considerarlas nulas o despreciables,¹⁸⁻²¹ en particular el primer paso de la reacción que implica la formación de complejos superficiales. Aunque pareciera que se puede establecer una similitud entre la reacción con plasma (a cualquier temperatura) y la reacción con O₂ a muy elevadas temperaturas (donde la energía de activación no controla el proceso), la diferente sensibilidad estructural observada en ambas persiste en la existencia de diferentes mecanismos.

Pattabiraman *et al.*²¹ realizaron experiencias con varios materiales carbonosos en las que la única especie reactiva era el oxígeno atómico en su estado fundamental. Para ello utilizaron una descarga de microondas sobre una mezcla N_2O/NO (1:1) a 0.2 torr. Siguiendo estos estudios mediante un microscopio electrónico (in situ) conectado a un circuito cerrado de video, observaron que el oxígeno atómico ataca preferencialmente los planos basales debido a una selectividad hacia la nube electrónica π , lo que hace que los enlaces sp^2 y sp sean más reactivos que los sp^3 . Así, concluyeron que el grafito es la forma más reactiva frente a este tipo de oxidación. Esta conclusión parece ser corroborada por ellos mismos con el hecho observado de que en fibras con una estructura desordenada en la capa más externa y ordenada en el interior (fibras skin-core), el oxígeno atómico quema primero la parte más interna, al contrario de lo que ocurre con el oxígeno molecular.

Con anterioridad, Marsh y O'Hair²² habían llegado a resultados parecidos en la oxidación con oxígeno atómico de un grafito en el que previamente se habían producido agujeros hexagonales por oxidación con oxígeno molecular, observando que reaccionaba toda la superficie excepto estos agujeros. Sin embargo, ellos concluyen que la velocidad de gasificación en plasma es independiente de la estructura del material carbonoso, ofreciendo como explicación para el hecho observado que, o bien sólo los planos basales están expuestos al oxígeno atómico, o que la oxidación previa forma complejos superficiales estables en las aristas inhibiendo la gasificación.

Rosner y Allendorf²³ propusieron en 1965 para este tipo de reacción entre materiales carbonosos y oxígeno atómico un mecanismo tipo Rideal donde la colisión directa de átomos de oxígeno procedentes de la fase gaseosa produce la formación y desorción de los productos de reacción. A esta conclusión llegaron tras haber observado que, al contrario de lo que ocurre con oxígeno molecular, la relación entre el flujo de átomos de carbono que deja la superficie y el flujo de colisiones de las especies del plasma con ella es constante en un intervalo muy amplio de presión del gas.

Otras diferencias entre la reacción en oxígeno atómico y en oxígeno molecular es que, en el caso del plasma, no se han observado efectos catalíticos, mientras la

reacción con oxígeno molecular es muy sensible a la presencia de impurezas y de materia inorgánica que actúan como centros preferenciales de ataque.²⁴ Tampoco el plasma parece modificar la superficie específica medida por adsorción de N₂, al contrario de lo que ocurre con oxígeno molecular, lo que parece sugerir que el plasma puede ir erosionando el material capa a capa, afectando así sólo a la superficie y prácticamente nada a la textura porosa del material.²⁵

Estudios con plasmas de otra naturaleza se han llevado a cabo principalmente en carbones activos, con objeto de introducir diferentes grupos superficiales que controlen el proceso de adsorción. Así, Tanada *et al.*²⁶ usaron CF₄ para introducir distintos grupos fluorados, concluyendo que los grupos C-F unidos covalentemente a la superficie del carbón conducían a un aumento de la adsorción de metilcloroformo (1,1-dicloroetano). Sin embargo, Nakahara *et al.*²⁷ observaron que la naturaleza de dichas especies fijadas por el plasma de CF₄ dependían, no sólo de las condiciones de tratamiento, sino también del esqueleto C-C de la superficie del material carbonoso. Los grupos fluorados de la superficie dificultaban en gran medida la adsorción de CO₂ y de otros gases como O₂, N₂, CH₄ y CO, pudiendo controlar el proceso de adsorción por medio de dichas funciones.

1.4.- Reactividad de materiales carbonosos con gases moleculares: O₂ y CO₂

Al contrario de lo que recoge la bibliografía sobre la reacción con el plasma, la estructura cristalográfica del material carbonoso tiene una gran influencia en la reactividad química de este con los gases moleculares. Existe una amplísima bibliografía que recoge gran cantidad de estudios dedicados a conocer el mecanismo de reacción entre distintos materiales carbonosos y gases moleculares, así como la quimisorción de estos. Especial hincapié se ha hecho en la oxidación con oxígeno molecular y su quimisorción para formar complejos superficiales de oxígeno. Hay que destacar aquí la labor llevada a cabo por Walker y cols. en los años 60 que contribuyó enormemente al esclarecimiento de este proceso.²⁸⁻³²

Todos los estudios ponen en evidencia que en la reacción con oxígeno molecular existe una relación directa entre la reactividad del carbón y la heterogeneidad superficial. La elevada reactividad de los bordes o las aristas de la estructura carbonosa, en comparación con los planos basales, es debida a que los átomos de carbono allí situados poseen pares de electrones que pueden formar enlaces σ con el oxígeno dando lugar a su quimisorción. Por tanto, estos bordes y aristas constituyen sitios de alta energía donde ocurre preferencialmente el ataque del oxígeno molecular, generándose de esta forma los diferentes grupos superficiales de oxígeno. Sin embargo, los electrones de los planos basales se encuentran enlazados con los átomos de carbono adyacentes, por lo que su reactividad es sensiblemente inferior. Estos complejos superficiales son, con mucho, los más importantes en cuanto a la química superficial de los materiales carbonosos, determinando propiedades tan importantes como la reactividad superficial, propiedades catalíticas, propiedades eléctricas, mojabilidad (ángulo de contacto), entre otras. Los grupos químicos superficiales de oxígeno son variados, pero la mayoría de los autores coinciden en indicar los grupos carboxílicos, fenólicos, lactónicos, quinonas e hidroxiquinonas como los más importantes (véase Capítulo I).

Las principales reacciones que tienen lugar con el oxígeno molecular son la formación de óxidos gaseosos:



mientras que la formación de estos mediante reacciones secundarias realmente tiene poca importancia en el proceso de oxidación.³³ Se han propuesto varios mecanismos para esta reacción,³³⁻³⁵ la cual, en términos generales, parece proseguir mediante óxidos superficiales que son estables a bajas temperaturas. Conforme se incrementa la temperatura de oxidación, la estabilidad de estos óxidos superficiales se hace menor y prevalece la gasificación, formándose CO y CO₂. Ocurre que a temperaturas elevadas se generan óxidos superficiales móviles que actúan como intermedios en la producción de los óxidos gaseosos.

La cinética de esta reacción ha sido ampliamente estudiada.^{33,36,37} No es posible, repasando la bibliografía existente, llegar a una ecuación de velocidad general, ya que la cinética del proceso parece estar condicionada a baja temperatura por el contenido en oxígeno de la muestra, y a alta temperatura por los procesos de difusión hacia el interior de la estructura. Esto hace muy difícil la comparación de datos experimentales de carbones diferentes, con distinta cantidad de oxígeno y diferente estructura porosa.³⁶⁻⁴⁰

Como es lógico, la oxidación y gasificación del material carbonoso debidas a la reacción con oxígeno molecular originan cambios físicos importantes que afectan a su estructura porosa. En general, se produce un aumento de las áreas superficiales medidas mediante el método de BET debido a que la oxidación produce un ensanchamiento de los microporos. Si el material posee un gran número de microporos pequeños muy próximos entre sí, también podría ocurrir que estos se unieran aumentando de tamaño y produciendo así una disminución de la superficie específica.^{41,42} El aumento de la superficie específica es una clara evidencia de que las partículas de carbón reaccionan tanto en la superficie exterior como en su parte más interna, progresando más rápidamente en las zonas donde los microcristales grafiticos sean más imperfectos y pequeños, o tengan una estructura más desorganizada.^{43,44}

En el caso de la reacción entre los materiales carbonosos y el CO₂ existe asimismo una amplia bibliografía al respecto. Un estudio en profundidad de este proceso se puede encontrar en la Referencia 45. Esta reacción, al igual que ocurre en el caso del oxígeno molecular, también lleva aparejada la formación de complejos superficiales carbono-oxígeno. Así, el resultado global de la reacción de gasificación del carbón por el CO₂ es:



En este caso sí parece haber acuerdo en que se puede expresar la velocidad de gasificación en términos de la ecuación de Langmuir-Hinshelwood.^{46,47} Los valores que han sido descritos para el orden de reacción oscilan entre 0 y 1, debido a que este

depende de la temperatura, la presión, el tipo de carbón, la pureza del mismo y el tamaño de partícula.⁴⁸

El CO₂ produce profundas modificaciones de la textura porosa de los materiales carbonosos, por lo que es usado frecuentemente como agente activante de los mismos. La reacción con CO₂ resulta menos energética que la que tiene lugar con O₂ molecular o vapor de agua, necesitando temperaturas mayores para producirse. Este hecho, junto con la presencia de CO que retarda la gasificación bien porque se quimisorbe en centros activos o bien porque aumenta la velocidad de la reacción en sentido inverso, permite obtener activaciones controladas y homogéneas.⁴⁹ El mecanismo de esta activación se produce en dos etapas: primero se elimina la parte menos “ordenada” del material abriendo la entrada de los poros y, posteriormente, reaccionan los átomos de carbono de los anillos del sistema aromático generando sitios activos y poros más anchos. En general, se puede decir que el CO₂ favorece la oxidación externa y la formación de poros de mayor tamaño en comparación con otros agentes oxidantes, como por ejemplo el vapor de agua.⁴⁹

2.- EXPERIMENTAL

El estudio de los efectos producidos a nivel textural y químico superficial por tratamientos con oxígeno y dióxido de carbono, tanto en estado molecular como plasma, se llevó a cabo usando como materiales de partida dos carbones vítreos (P2 y P3) preparados a partir del mismo precursor orgánico: alcohol furfurílico. Los detalles concernientes a la preparación de ambas muestras han quedado recogidos en el Capítulo I de esta Memoria. A modo de resumen, se puede indicar que han sido obtenidos mediante polimerización y posterior pirólisis a baja temperatura y muy baja velocidad de calentamiento de alcohol furfurílico. Ambos han seguido los mismos ciclos tanto para polimerizar el precursor como en la pirólisis, estribando la única diferencia en que para la preparación de la muestra P3 no se añadió polietilenglicol, del que si se hizo uso para la preparación de la muestra P2.

Los diferentes tratamientos a los que fueron sometidas estas dos muestras, y las condiciones en que se llevaron a cabo, se encuentran recogidos en el Capítulo I de esta Memoria. Resumiendo de modo análogo a como se hizo con anterioridad, se puede indicar que los tratamientos con plasmas, tanto de O₂ como CO₂, se llevaron a cabo en un equipo convencional de plasma generado mediante microondas, mientras que los tratamientos con gases moleculares se realizaron en un sistema termogravimétrico.

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.- Efecto de los tratamientos sobre la textura porosa

Las características texturales de las muestras de partida, así como las de todas las demás preparadas mediante los diferentes tratamientos, tanto con gases moleculares como con plasmas, están recogidas en la Tabla 1. En la nomenclatura de cada muestra está recogido el material de partida (P2 ó P3), el porcentaje (%) de pérdida de peso producido, el gas utilizado y una P en los casos en los que el tratamiento se llevó a cabo con plasma. Las superficies medidas mediante adsorción de N₂ (S_{N₂}) se han calculado haciendo uso de la ecuación de BET, mientras que para las medidas mediante adsorción de CO₂ (S_{CO₂}) se ha usado la ecuación de Dubinin-Radushkevich.

3.1.1.- Características texturales de las muestras de partida

En lo que respecta a la textura porosa de los materiales de partida, en la muestra P2 hay que destacar la total ausencia de macroporosidad (V_3) y el pequeño volumen de mesoporosidad (V_2) que posee. La única porosidad destacable se encuentra en el rango de los microporos, tal y como refleja el valor de W_0 , obtenido a partir de la adsorción de CO₂. Sin embargo, si se compara este valor de microporosidad con el que se obtiene para otros materiales carbonosos (carbones activados, en particular) resulta relativamente pequeño.^{49,50} La restringida porosidad de esta muestra era de esperar teniendo en cuenta que en el tratamiento térmico al que fue sometida no excedió la

temperatura de 773 K en atmósfera de N₂ que, como es sabido, es un gas de pirólisis y no de activación.⁴⁹ En cuanto a las superficies específicas, es de destacar la notable diferencia existente entre la superficie medida mediante adsorción de N₂ a 77 K y aquella calculada a partir de la adsorción de CO₂ a 273 K. Este hecho, que ya ha sido observado con anterioridad en materiales carbonosos con grados de activación intermedios, es debido a que parte de la estructura porosa del material no resulta accesible a las moléculas de N₂ a la temperatura a la que se llevó a cabo la adsorción. Estas restricciones aparecen como impedimentos o constricciones parciales de las paredes a la entrada de los microporos.⁵⁰ Esto no supone un problema para la accesibilidad de las moléculas de CO₂ ya que poseen una energía cinética mucho mayor dado que la adsorción se produce a temperatura mucho más elevada.

Tabla 1.- Características texturales de las muestras^a.

Muestra	SN ₂ (m ² ·g ⁻¹)	SCO ₂ (m ² ·g ⁻¹)	V ₃ (cm ³ ·g ⁻¹)	V ₂ (cm ³ ·g ⁻¹)	W _O (cm ³ ·g ⁻¹)
P2	22	287	0.000	0.041	0.111
P2-4%O ₂ P	<1	342	0.000	0.040	0.130
P2-16%O ₂ P	<1	262	0.007	0.043	0.099
P2-30%O ₂ P	6	361	0.005	0.057	0.137
P2-43%O ₂ P	<1	368	0.011	0.044	0.140
P2-4%O ₂	46	340	0.004	0.062	0.129
P2-4%CO ₂ P	1	346	0.004	0.040	0.131
P2-16%CO ₂ P	<1	359	0.007	0.062	0.136
P2-4%CO ₂	184	425	0.002	0.048	0.161
P2-16%CO ₂	479	586	0.003	0.033	0.222
P3	398	394	0.024	0.235	0.167
P3-1%O ₂ P	458	414	0.015	0.279	0.175
P3-40%O ₂ P	398	313	0.066	0.258	0.119
P3-4%O ₂	83	253	0.006	0.298	0.107

^a V₃= volumen de poros con diámetro mayor de 50 nm; V₂= volumen de poros con diámetro comprendido entre 50 y 3.6 nm; W_O= volumen de microporos obtenido de la adsorción de CO₂.

Es sabido que, por lo general, no se consiguen niveles de grafitización elevados en este tipo de muestras a menos que la temperatura de tratamiento exceda los 2000 K.⁵¹ De acuerdo con esto y con el mecanismo de pirólisis del alcohol polifurfurílico propuesto por Fitzer,⁵² el material obtenido posee baja cristalinidad y su estructura está formada por microfibras carbonosas (constituidas por microcristales grafiticos) que se doblan y entrecruzan entre sí formando fuertes enlaces interfibrilares y dejando entre ellas huecos que en la mayoría de los casos resultan inaccesibles a los gases.^{53,54} Estas estructuras contienen, por tanto, un conjunto de poros cerrados que confieren a estos materiales algunas de sus propiedades destacables, como son su baja densidad y una extremadamente baja permeabilidad a los gases. En el caso de la muestra P2, la porosidad inaccesible a los gases queda patente, además de por la baja superficie medida mediante adsorción de nitrógeno, por su densidad, que medida con mercurio resulta $1.17 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ mientras que la obtenida mediante desplazamiento con He es de $1.34 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Estos valores son en ambos casos muy bajos y la diferencia entre ellos es pequeña si se compara con otros materiales carbonosos,⁴⁹ lo que indica que una parte de la estructura resulta inaccesible incluso a moléculas de tan pequeño tamaño molecular como el helio. Este efecto no es tan marcado en la muestra P3, ya que la densidad medida con mercurio es $1.24 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y la medida con He $2.6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

En el caso de la muestra P3, aunque cabe esperar que la estructura sea similar a la de P2 debido a que ambos materiales proceden del mismo compuesto de partida y han sido sometidos al mismo tratamiento térmico, la estructura porosa presenta importantes diferencias. Así, al contrario de lo que ocurría en la muestra P2, existe macroporosidad, si bien esta es poco abundante. Tampoco parece existir una gran diferencia en el volumen de microporos, si bien este es algo superior en la muestra P3. La diferencia más importante radica en la mesoporosidad, tal y como se desprende de los valores de V_2 en la Tabla 1. Mientras para P2 la mesoporosidad es prácticamente inexistente, la muestra P3 es un material eminentemente mesoporoso, albergando en este intervalo de porosidad el 53% del volumen de poros. Es sabido que los mesoporos actúan interconectando los macroporos de la superficie con los microporos más internos,⁵⁰ por tanto, a pesar de que el volumen de microporos es similar, cabe esperar que entre estas dos muestras existan diferencias claras. Mientras la muestra P2, al no tener ni meso ni

macroporos, debe tener una microporosidad muy externa conectada directamente con la superficie, en la muestra P3 en cambio, dicha microporosidad puede ser más interna, conectada con la superficie mediante una red de mesoporos bien desarrollada. Esta red de mesoporos está muy bien definida, tal y como puede observarse en la Figura 1, donde está recogida la distribución del volumen de meso y macroporos para dicha muestra (se incluye asimismo la distribución de la muestra P2). La distribución resulta bimodal, con los máximos para tamaños en torno a 10 y 20 nm.

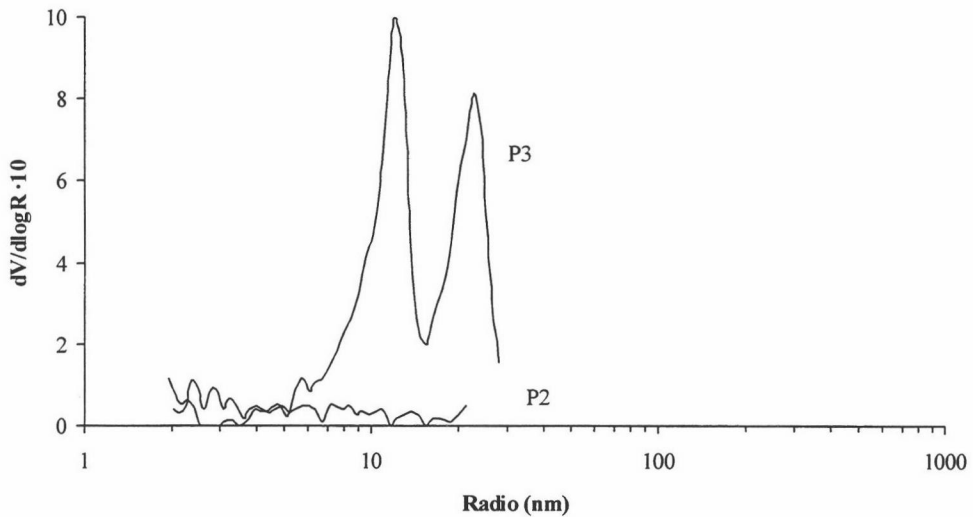


Figura 1: Distribución del volumen de macro y mesoporos para las muestras P2 y P3.

Respecto a las superficies específicas, existe otra clara diferencia con la muestra P2 ya que, al contrario de lo que ocurría con ella, las superficies específicas medidas mediante adsorción de N_2 y CO_2 son prácticamente coincidentes, lo que indica que la muestra P3 no presenta constricciones a la entrada de los microporos que impidan o restrinjan el acceso de las moléculas de N_2 al interior de los mismos.

3.1.2.- Efecto sobre la textura porosa de los tratamientos con plasma

Los datos de porosidad y superficie (Tabla 1) de las muestras que, procedentes de la original P2, se han obtenido mediante tratamiento con plasma de oxígeno, reflejan

como hecho más significativo la aparición de una macroporosidad inexistente en la muestra original. Este efecto es también observable en las muestras tratadas con plasma de CO_2 (P2-4% CO_2 P y P2-16% CO_2 P). Cabe destacar que ambos plasmas tienen un efecto casi despreciable sobre la mesoporosidad, la cual prácticamente no se ve afectada. En lo que respecta al volumen de microporos, W_0 , tampoco parece verse afectado en profundidad por los tratamientos. Se observa, en todo caso, un ligero aumento en el volumen de microporos, lo que indica la aparición de cierta nueva microporosidad al ir progresando el tratamiento. La muestra P2-16% O_2 P rompe esta tendencia y presenta un valor de W_0 inferior al que cabría esperar según su pérdida de peso. Esto es probablemente debido a un aumento del tamaño de los microporos que, si se encuentran suficientemente próximos, pueden unirse formando mesoporos,^{41,42} lo que lleva a una disminución de W_0 a favor de un aumento de V_2 .

Estos resultados son similares a los obtenidos mediante los tratamientos con plasma de oxígeno de la muestra P3 (P3-1% O_2 P y P3-40% O_2 P). Los cambios afectan ligeramente al volumen de microporos (incluso menos que en el caso de la muestra P2) y de nuevo se hace patente la práctica ausencia de efectos de dicho tratamiento sobre la mesoporosidad. Este hecho queda aún mejor reflejado si se observan las distribuciones de volumen de poros para las muestras P3-1% O_2 P y P3-40% O_2 P de la Figura 2a y 2b.

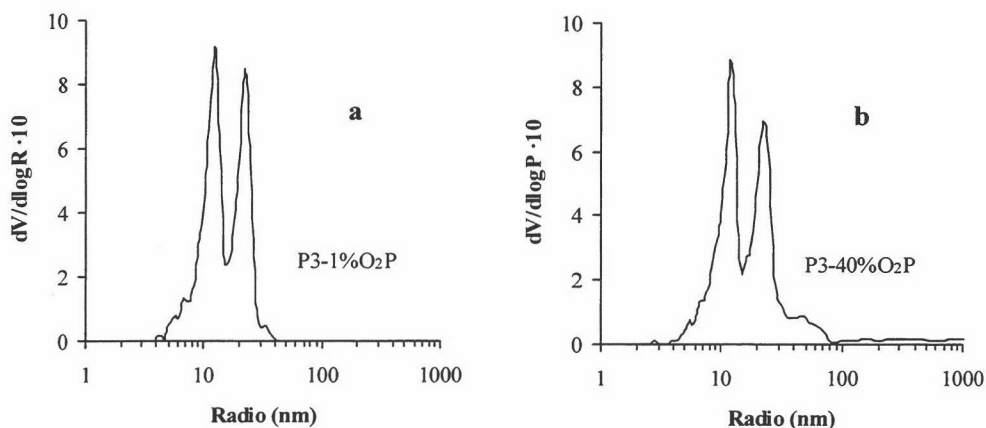


Figura 2: Distribuciones del volumen de macro y mesoporos para: a) P3-1% O_2 P y b) P3-40% O_2 P.

Si comparamos dichas distribuciones con la que aparece en la Figura 1 para la muestra P3, se puede concluir que las modificaciones producidas sobre la mesoporosidad son prácticamente despreciables incluso a un porcentaje de pérdida de peso tan elevado como el 40%. En esta muestra (P3-40%O₂P) si parece observarse una disminución de ambos máximos así como la aparición de cierto volumen de poros para tamaños superiores a 25 nm, lo que probablemente supone un ensanchamiento de los mesoporos más grandes hacia el tamaño de los macroporos, produciendo un incremento del volumen de estos (0.066 cm³·g⁻¹, Tabla 1).

Respecto a las superficies específicas, los tratamientos con plasma (ya sean de O₂ o CO₂) sobre la muestra P2 y los llevados a cabo sobre la muestra P3 presentan diferencias notables. En el caso de la serie P2, se produce una gran disminución de la superficie obtenida mediante adsorción de N₂ en todas las muestras tratadas con plasma, mientras la superficie medida mediante adsorción de CO₂ aumenta en general con el grado de tratamiento (lógicamente de igual forma que W_o). Sin embargo, dicha disminución de S_{N₂} no se observa en el caso de la muestra P3. Estos resultados pueden explicarse si se tiene en cuenta que el tratamiento con plasma, además de los efectos anteriormente comentados sobre la textura porosa de la muestra P2, debe producir la fijación de grupos superficiales de oxígeno en las zonas más reactivas que son los bordes de los poros, generando nuevas constricciones a la entrada de estos además de las ya comentadas que existían previamente en la muestra original. A consecuencia de ello, el acceso al interior de los microporos de las moléculas de N₂ queda impedido en mayor extensión que la que existía inicialmente.²⁷ Esto no se produce en la muestra P3 debido probablemente a que el plasma no es capaz de alcanzar los microporos de dicha muestra. Hay que tener en cuenta que las especies presentes en el plasma de oxígeno (fundamentalmente radicales oxígeno) son tremendamente reactivas y poseen una energía de activación prácticamente nula para la reacción con materiales carbonosos,¹⁸⁻²¹ lo que hace muy poco probable que dichas especies puedan difundirse a través de la mesoporosidad de la muestra P3 para alcanzar los microporos. Es necesario reseñar que resultados similares a estos en los que la superficie medida con N₂ no es modificada por los tratamientos con plasma ya han sido descritos con anterioridad.^{9,25}

Esta hipótesis está de acuerdo con la suposición anterior que argumentaba que la microporosidad de la muestra P2 debe estar muy cercana a la superficie, mientras en la muestra P3 dicha microporosidad se debe encontrar en el interior de la estructura, conectada con la superficie mediante la red de meso y macroporos.

Un comportamiento singular es el observado en la muestra P2-30%O₂P, ya que presenta una superficie medida con N₂ que, aunque muy inferior a la de la muestra original P2, es superior a las obtenidas para el resto de las muestras de esa serie. Una razón para ese comportamiento anómalo puede ser la mayor duración de los períodos de tratamiento con plasma de oxígeno, ya que mientras para el resto de las muestras se usaron ciclos de tratamiento de 10 minutos de duración como máximo, en la preparación de la muestra P2-30%O₂P se llegaron a usar ciclos de hasta 30 minutos de duración. En estas condiciones, a la vez que se produce la fijación de grupos funcionales de oxígeno en la boca de los poros, se crea una nueva microporosidad accesible al N₂ o se produce la apertura de la ya existente, lo cual hace que la superficie medida mediante adsorción de N₂ aumente ligeramente con respecto a las otras muestras de la misma serie.

3.1.3.- Efecto de los tratamientos con gases moleculares: O₂ y CO₂

Como se puede observar en los datos recogidos en la Tabla 1, existe una clara diferencia entre las características texturales de las muestras obtenidas mediante tratamientos con plasma y las obtenidas con el mismo gas en estado molecular. El tratamiento con oxígeno molecular de la muestra P2 para generar la muestra P2-4%O₂ origina una macroporosidad inicialmente inexistente, al igual que ocurría en el ataque con plasma, mientras que aumenta ligeramente el volumen de mesoporos. Esta muestra presenta una superficie específica obtenida mediante adsorción de CO₂ similar a la de la muestra tratada con plasma hasta el mismo porcentaje de pérdida de peso (y por tanto posee un W_o similar), sin embargo, frente a aquella, que presentaba una superficie medida con N₂ muy inferior a la de la muestra original, esta presenta un valor de S_{N₂} más de dos veces superior al de la muestra P2. Por tanto, el oxígeno molecular, además

de crear una nueva microporosidad (al igual que se ha comentado para el plasma), elimina parcialmente las restricciones que impedían el acceso de las moléculas de N_2 al interior de los microporos, o bien, la nueva microporosidad creada carece de ellas.

El efecto que produce el oxígeno molecular sobre la muestra P3 (muestra P3-4%O₂) es totalmente diferente. En primer lugar, se produce una disminución de la macroporosidad, V_3 , que debe ser consecuencia de la gasificación de la parte más externa. En segundo lugar, se observa una disminución de W_0 acompañada de un aumento en el volumen de mesoporos V_2 , lo que lleva a pensar que los microporos más grandes han sido ensanchados convirtiéndose en mesoporos. Esto queda claramente reflejado en la Figura 3 en la que, comparándola con la Figura 1, puede observarse que existe un ligero aumento en el volumen de mesoporos en la región de tamaños comprendida entre 4 y 7 nm, mientras que el resto de la mesoporosidad prácticamente no se ve afectada por el tratamiento.

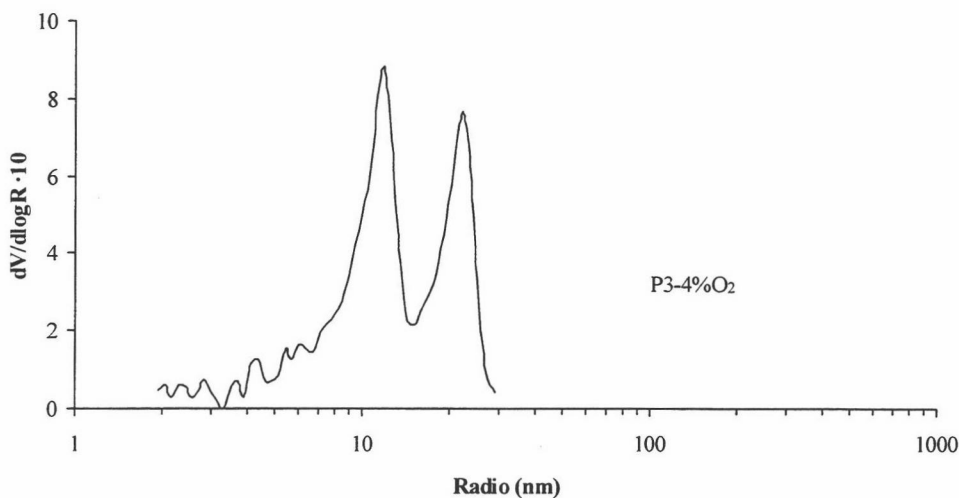


Figura 3: Distribución de macro y mesoporos para la muestra P3-4%O₂.

Además del efecto comentado, el oxígeno debe producir sobre esta muestra la fijación de grupos funcionales de oxígeno en la entrada de los restantes microporos, lo

que se traduce en un acusado descenso de la superficie medida mediante adsorción de N₂, debido a que el acceso de las moléculas de este gas queda parcialmente impedido.

Asimismo, existen diferencias al comparar los efectos producidos por los tratamientos con O₂ molecular y con CO₂ molecular en la muestra P2. Los cambios que produce el CO₂ sobre la macro y mesoporosidad son bastante parecidos a los producidos por los demás tratamientos (tanto O₂ molecular como con los plasmas), pero los volúmenes de microporos (W₀) aumentan considerablemente llegando a alcanzar, para la muestra P2-16%CO₂, el doble del valor existente en la muestra original. Este aumento de la microporosidad era de esperar teniendo en cuenta que, como es sabido, que el CO₂ actúa como agente activante de materiales carbonosos,⁴⁹ por lo que se utiliza frecuentemente para obtener carbones activados de elevada superficie específica. Además del comentado aumento de W₀, y por tanto de la superficie específica medida con CO₂, el tratamiento también produce un considerable aumento en la superficie medida mediante adsorción de N₂, hasta el punto de que esta llega a hacerse próxima a la medida mediante adsorción de CO₂ para la muestra P2-16%CO₂. Esto significa que el CO₂ molecular ha abierto las constricciones existentes a la entrada de los microporos de manera análoga a como parecía hacerlo el O₂ molecular, aunque ahora en mucha mayor extensión, de modo que estos se hacen más accesibles al N₂ conforme aumenta el grado de tratamiento. Por tanto, el CO₂ molecular está modificando la estructura de la muestra P2 probablemente de dos formas diferentes: produciendo nueva microporosidad y abriendo la preexistente.

3.2.- Efecto de los tratamientos sobre los grupos químicos superficiales

La identificación de los grupos químicos superficiales presentes en las muestras se ha llevado a cabo mediante Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR). El equipo utilizado y los detalles de la técnica están recogidos en el Capítulo I de esta Memoria. La asignación de las bandas de los espectros infrarrojos se ha llevado a cabo de acuerdo con lo recogido en la bibliografía.⁵⁵⁻⁶² El espectro de infrarrojo de la

muestra P2 se encuentra recogido en la Figura 4, y presenta bandas similares a las de la muestra P3M que ya han sido comentadas en el capítulo anterior.

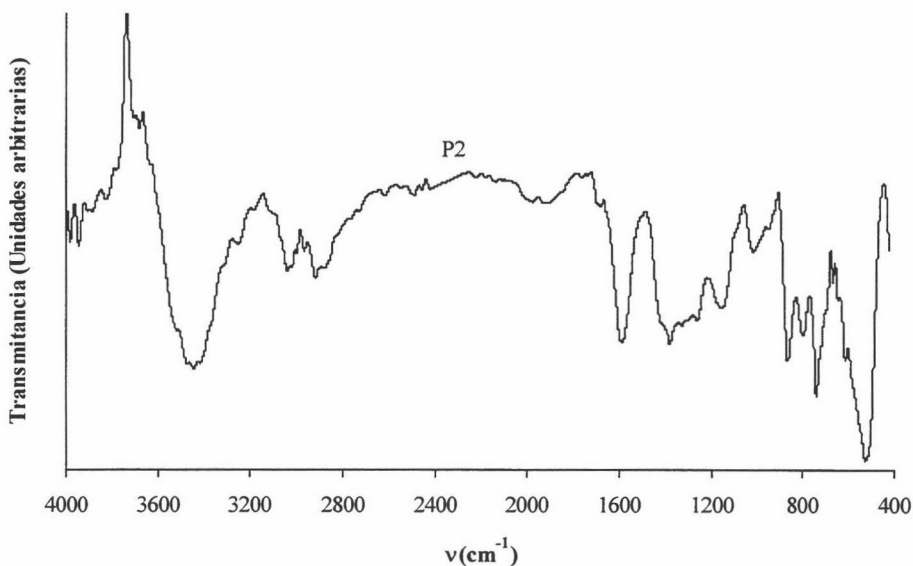


Figura 4: Espectro de FTIR de la muestra P2.

En la Tabla 1 del Apéndice del Capítulo II se encuentran recogidas a modo de resumen las bandas más significativas del espectro de infrarrojo de esta muestra. El espectro de infrarrojo de la otra muestra de partida, P3, está recogido en la Figura 1 del Apéndice y es similar al de la muestra P2 y P3M.

Los espectros de FTIR de las muestras obtenidas mediante tratamiento con plasma de la muestra P2 están recogidos en la Figura 5, junto con el de la muestra original. Se observan escasas modificaciones en los espectros de las muestras obtenidas mediante tratamiento con plasma con respecto al de la muestra original, aunque, y a pesar de que este análisis no puede ser considerado como cuantitativo, parece claro que se produce un aumento general de la intensidad de las bandas, lo que indicaría una mayor abundancia de grupos químicos.^{10,13,27} Parece notarse, sobre todo en los espectros de las muestras P2-4%O₂P y P2-16%O₂P, que, paralelo al desarrollo de la banda

correspondiente a la vibración del enlace C=O (aprox. 1700 cm^{-1}), se genera un doblete con esta banda que corresponde a grupos lactónicos (véase pag. 42).

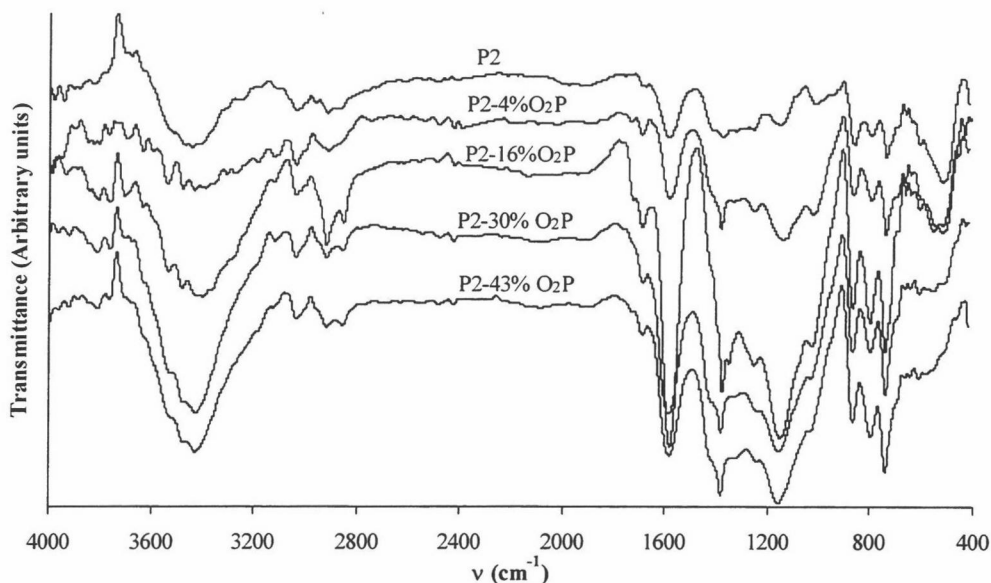


Figura 5: Espectro de FTIR de la muestra P2 y de las muestras obtenidas mediante tratamientos con plasma.

Sin embargo, la intensidad del doblete es muy baja, a pesar de que la banda de C=O aumenta, lo que, junto a la banda de 3400 cm^{-1} , probablemente indica que predominan los grupos carboxílicos frente a los lactónicos. Los mayores incrementos en la intensidad de las bandas se producen en aquella situada en torno a 1600 cm^{-1} (C=C asociados a C=O) y en el intervalo entre 1000 y 1500 cm^{-1} que, como ya se ha indicado, corresponden a diversos grupos funcionales de oxígeno.

En general, los comentarios hechos para los tratamientos con plasma de oxígeno de la muestra P2 son válidos para la muestra P3 (Figura 2 del Apéndice), si bien el doblete asignado con anterioridad a grupos lactónicos no se observa, y la banda correspondiente a los grupos O-H (3400 cm^{-1}) no parece aumentar de intensidad.

Algo distinto resulta el espectro de la muestra P2-4%O₂ (obtenida mediante tratamiento con O₂ molecular) si se compara con el de la muestra de procedencia (P2) y con la muestra obtenida mediante tratamiento con plasma de oxígeno hasta el mismo porcentaje de pérdida de peso, tal y como puede observarse en la Figura 6.

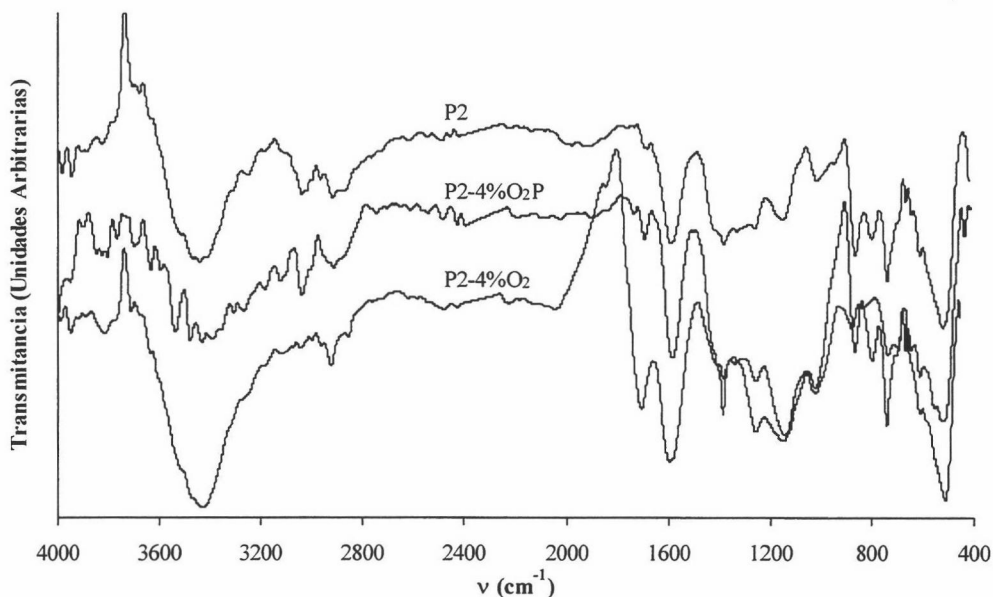


Figura 6: Espectros de FTIR de las muestras P2, P2-4%O₂P y P2-4%O₂.

Como consecuencia del tratamiento con O₂ molecular desaparece el doblete, anteriormente comentado, correspondiente a grupos lactónicos, generándose una banda más intensa en torno a 1700 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de tensión del enlace C=O de grupos carbonilo de cetonas insaturadas o grupos carboxilo. El aumento de estos últimos, junto al de los grupos fenólicos, parece confirmarse con la mayor intensidad que presenta la banda a 3400 cm⁻¹ correspondiente a la vibración del enlace O-H. También es de destacar la práctica desaparición de la banda a 3030 cm⁻¹ asignada a la vibración del enlace C-H en estructuras aromáticas. Análogamente, el tratamiento con O₂ molecular de la muestra P3 (para generar la muestra P3-4%O₂) hace desaparecer la banda de C-H de estructuras aromáticas, dejando inalterada la de las estructuras alifáticas (2850-2950 cm⁻¹), y aumentando notablemente la intensidad de la banda

correspondiente a los grupos C=O (Figura 3 del Apéndice), por lo que parece que el tratamiento con O₂ molecular aumenta sensiblemente la presencia de grupos carbonilo en la superficie de la muestra.

Si se consideran los efectos del CO₂, tanto molecular como plasma, sobre la muestra P2, se puede concluir (Figura 4 del Apéndice) que los cambios son poco notables, generándose unos espectros muy similares entre sí, y similares a su vez tanto a los de la muestra original como a los de las muestras obtenidas mediante los tratamientos con oxígeno. Las modificaciones producidas por el plasma de CO₂, con respecto al material inicial (P2) son análogas a los de las muestras obtenidas mediante tratamiento con plasma de oxígeno, y algo similar ocurre en el caso del CO₂ molecular.

Es importante hacer énfasis en el hecho de que cuatro tratamientos distintos (O₂, plasma y molecular, y CO₂, plasma y molecular) han generado prácticamente el mismo espectro de FTIR. Esto sugiere que el proceso que realmente es determinante en la fijación de los grupos funcionales en la superficie del carbón (aunque en parte estos se fijen como consecuencia de los tratamientos) es, probablemente, la exposición de las muestras al oxígeno atmosférico tras los tratamientos. Como consecuencia de los tratamientos, especialmente en el caso del plasma, se genera la aparición sobre la superficie de átomos de carbono altamente reactivos que son capaces de quimisorber oxígeno atmosférico. Resultados similares han sido encontrados con anterioridad para fibras de carbono tratadas con plasmas de nitrógeno y de argón.^{10,11,16,63}

3.3.- Estudio cinético de los tratamientos

Las diferentes modificaciones texturales producidas por los tratamientos sugieren que los procesos transcurren mediante distintas formas de reacción con la superficie de los materiales, de forma que progresan, por tanto, mediante mecanismos diferentes en función del material carbonoso de partida y del gas de reacción. Con objeto de profundizar más en este aspecto, se realizó un estudio sobre la evolución

cinética de los tratamientos con gases moleculares y plasmas de las muestras de partida P2 y P3.

Las cinéticas del proceso de oxidación con oxígeno molecular de la muestra P2 a diferentes temperaturas están recogidas en la Figura 7.

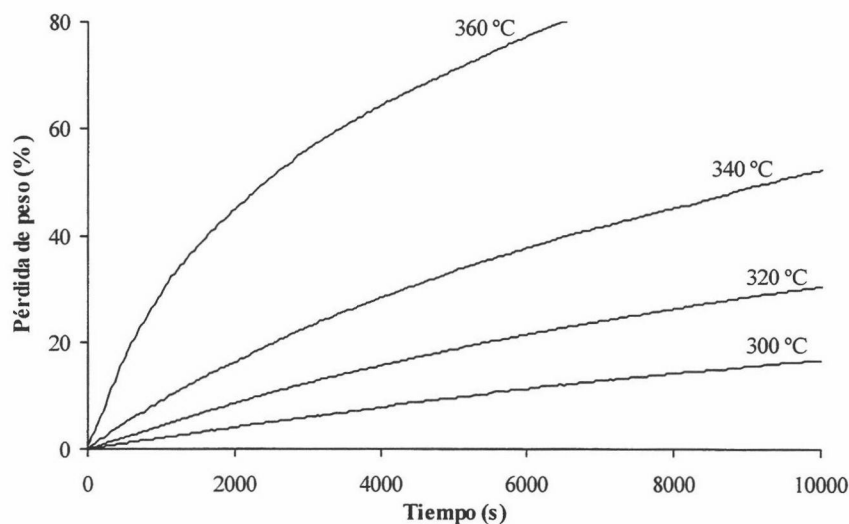


Figura 7: Curvas cinéticas para la oxidación de P2 con O₂ molecular.

Son curvas típicas del tratamiento de un material carbonoso con oxígeno molecular, cuyo mecanismo de reacción ha sido ya ampliamente discutido.^{53,64} Mediante extrapolación a tiempo cero ($t=0$) se pueden determinar las velocidades iniciales (V_0) que, representadas en forma logarítmica frente a la inversa de la temperatura absoluta ($\ln V_0$ vs $1/T$, Figura 8), dan lugar a una representación tipo Arrhenius. De la pendiente de esta representación es posible calcular la energía de activación aparente del proceso, E_a .

El valor obtenido para E_a es de $102 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, que resulta sensiblemente inferior a otros recogidos en la bibliografía para la oxidación de grafitos⁶⁵ y otros carbones vítreos (“glassy”) obtenidos a elevada temperatura (2773 K)³⁸. Esto es lógico porque ambos poseen un alto grado de cristalinidad (es sabido que a temperaturas superiores a 2000 K

se produce la grafitización de muchos materiales carbonosos). Dado que el material P2 no fue tratado a temperatura superior a 773 K, poseerá un nivel de grafitización mucho menor, por lo que presentará un gran número de irregularidades estructurales que constituyen los centros más activos para que se produzca el ataque del oxígeno.²⁷⁻³²

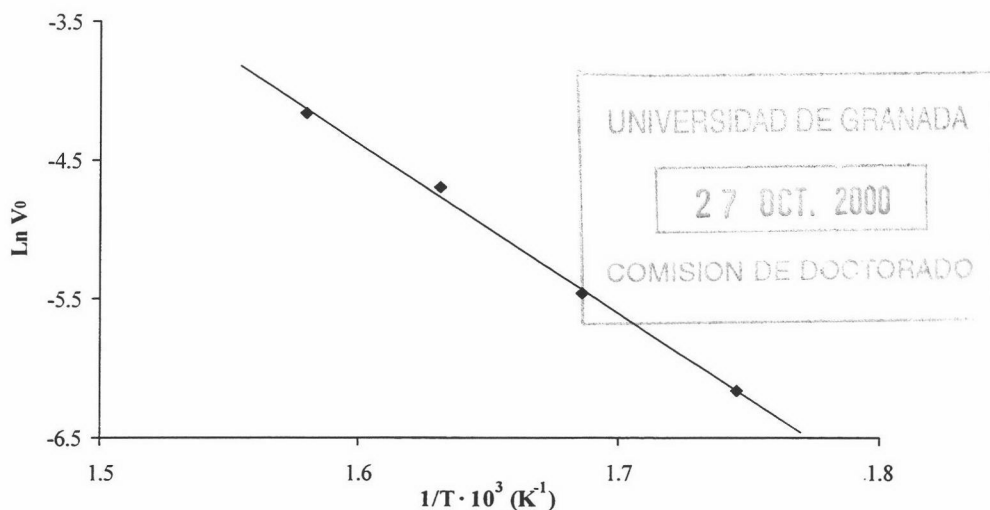


Figura 8: Representación de Arrhenius para la oxidación de P2 con O_2 molecular.

Curvas análogas a las anteriores se obtienen para el tratamiento con oxígeno molecular de la muestra P3 (Figura 5 del Apéndice). Asimismo, se puede obtener el parámetro E_a para esta muestra a partir de una representación tipo Arrhenius similar a la anterior (Figura 6 del Apéndice). El valor que se obtiene, $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, es aun menor que para la muestra P2, lo que sugiere que la muestra P3 posee una energía superficial mayor que la muestra P2, o bien que la mayor reactividad se debe a la textura porosa, ya que no sólo las superficies específicas son superiores en la muestra P3 (Tabla 1), sino que además posee una red de mesoporos bastante desarrollada, lo que favorece el acceso de las moléculas de oxígeno al interior de la estructura, facilitando así la reacción.

La cinética que genera el plasma de oxígeno sobre la muestra P2 está recogida en la Figura 9, en la que asimismo está representada la cinética de tratamiento de la misma muestra con plasma de CO_2 .

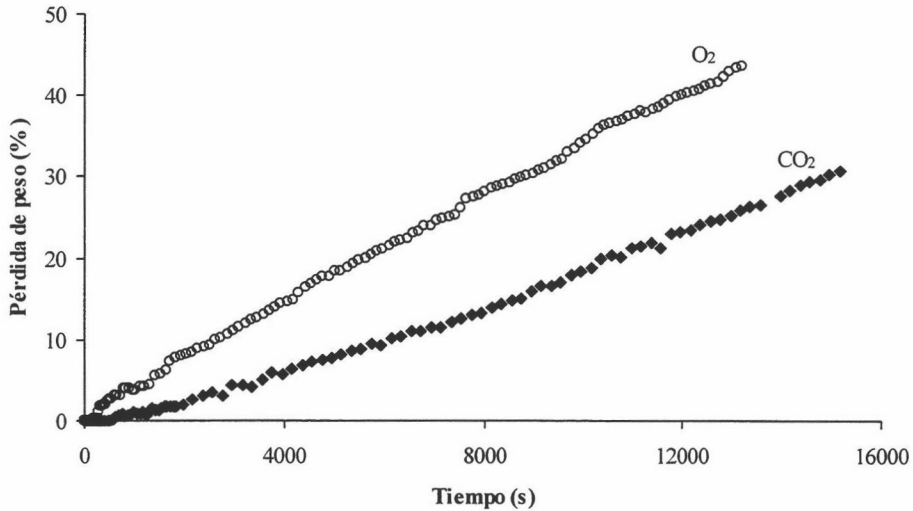


Figura 9: Curvas cinéticas para la oxidación de la muestra P2 en plasma de O₂ y CO₂.

Los datos de estas representaciones han sido obtenidos mediante tratamientos consecutivos de la muestra de dos minutos de duración, aunque inicialmente se usaron ciclos más cortos (10, 20 y 40 segundos). A primera vista, parece ser que la pérdida de peso producida mediante tratamiento con plasma de O₂ sigue una relación lineal con el tiempo. Sin embargo, una ampliación de escala de la parte inicial de la misma permite observar que dicha representación está dividida en dos zonas diferenciadas por una discontinuidad o “escalón” (Figura 10).

La primera de las zonas comprende desde el origen hasta 300 segundos aproximadamente, donde la pérdida de peso asciende al 1%. Con un tratamiento inferior a ese tiempo, la pérdida de peso es prácticamente despreciable. Es necesario mencionar que las condiciones experimentales no permitían seguir las pérdidas de peso “in situ”. Por el contrario, la muestra tenía que ser sacada de la cámara de plasma tras cada tratamiento para comprobar la pérdida de peso. Este hecho tiene importancia, ya que, como se ha comentado anteriormente, tras el tratamiento con plasma se generan átomos de carbono altamente reactivos en la superficie que son capaces de quimisorber oxígeno

atmosférico.^{10,11,16} Por ello, después de cada tratamiento, el peso de la muestra no se estabilizaba hasta pasados unos minutos de contacto con la atmósfera. Para tiempos de tratamiento inferiores a 300 segundos, la muestra recuperaba prácticamente el peso inicial, pero dejaba de hacerlo al progresar por encima de este tiempo.

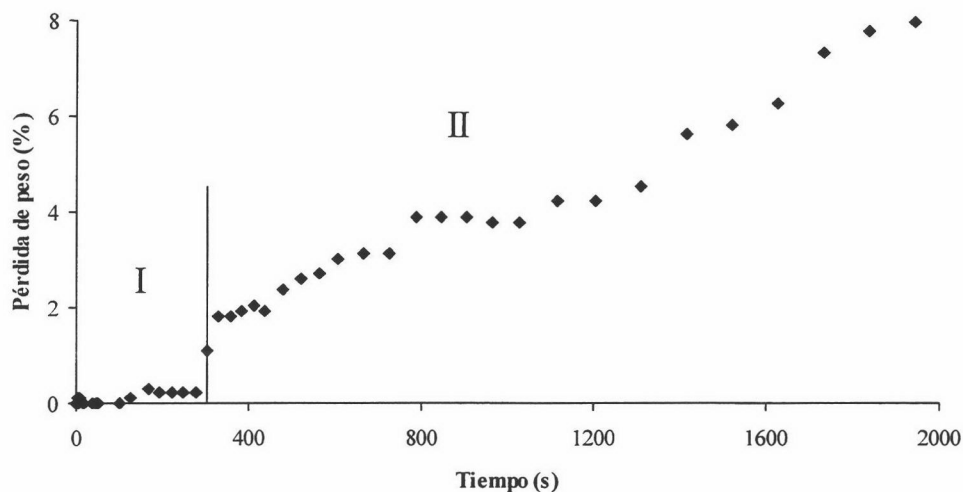


Figura 10: Detalle de instantes iniciales del tratamiento con plasma de O_2 (muestra P2).

La cinética del tratamiento con plasma de CO_2 (Figura 9) es similar a la del plasma de oxígeno, aunque en este caso el proceso está cinéticamente menos favorecido. Asimismo, es posible distinguir dos zonas (Figura 11), aunque en este caso la zona I, en la que la pérdida de peso es despreciable, se extiende hasta 600 segundos, tiempo a partir del cual la pérdida de peso comienza a hacerse notable. En este caso, la discontinuidad o “escalón” producido en torno a 600 segundos es menos pronunciado que en el caso del tratamiento con plasma de oxígeno y se corresponde con una pérdida de peso de 0.2%, aproximadamente. La diferencia entre las velocidades de ambos procesos es debida probablemente a que el número de especies monoatómicas de oxígeno es, en igualdad de condiciones, mayor en el plasma de O_2 que en el de CO_2 , ya que la energía de enlace en la primera molécula es menor que en la segunda (493.4

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $531.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente) y, además, la ruptura de un enlace en la molécula de O_2 produce (en potencia) dos especies monoatómicas de O, mientras que en el caso del CO_2 es necesario romper dos enlaces $\text{C}=\text{O}$ para producir el mismo número de radicales O. Por otro lado, la molécula de CO_2 tiene una sección transversal asociada para el proceso de excitación del orden de 50 veces mayor que la del O_2 . Esto es debido a que, puesto que posee tres cuerpos y dos enlaces, puede disipar mucha energía en los diferentes modos de vibración que posee, pasando a estados excitados sin disociarse. Sin embargo, eso es más improbable en la molécula de O_2 , por lo que la velocidad de disociación para este último es mucho mayor. Como ya se ha indicado con anterioridad, los principales responsables de la interacción del plasma con las superficies sólidas son los radicales libres, que pueden llegar a estar presentes en porcentajes de hasta el 20%, y la reacción de los materiales carbonosos con el oxígeno atómico transcurre rápidamente a temperatura ambiente con una energía de activación prácticamente nula.

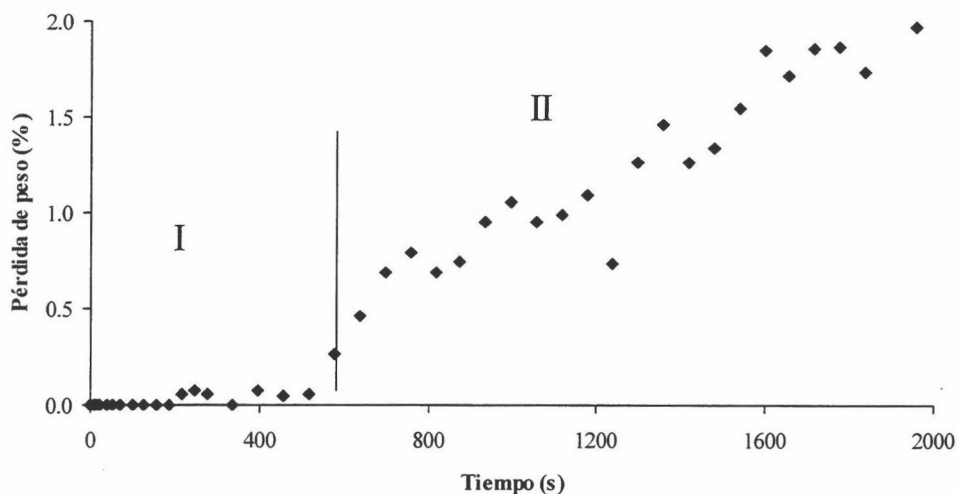


Figura 11: Detalle de los instantes iniciales del tratamiento con plasma de CO_2 (muestra P2).

La comparación de las cinéticas del tratamiento con plasma de oxígeno de las muestras P2 y P3 está recogido en la Figura 12.

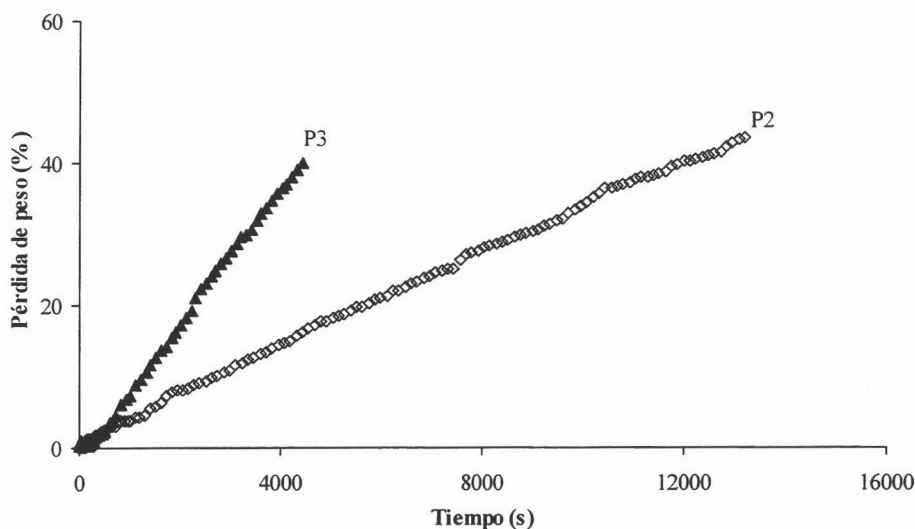


Figura 12: Curvas cinéticas para la oxidación en plasma de O_2 de las muestras P2 y P3.

Al igual que ocurría en el tratamiento con oxígeno molecular, la muestra P3 se muestra mucho más reactiva que la muestra P2. Puesto que parece evidente que el plasma sólo afecta a la superficie externa, dejando inalterada la estructura porosa, la diferencia de reactividad debe estar relacionada con la homogeneidad superficial de las muestras. La comparación entre los tramos iniciales de ambas curvas (Figura 13), pone de manifiesto que, mientras la muestra P2, tal y como ya se había comentado, no pierde peso para tiempos de tratamiento inferiores a 300 segundos, la muestra P3 a ese tiempo de tratamiento ya ha perdido el 1% de su peso. Además, lo hace de manera continua, sin observarse el escalón que dividía la curva de P2 en dos zonas claramente diferenciadas, aunque bien es verdad que la pérdida de peso es algo más lenta al comienzo del proceso y más rápida por encima de 600 segundos. Esto sugiere que la muestra P3 debe tener una energía superficial considerablemente mayor que la muestra P2, como ya puso de manifiesto la diferencia en el parámetro E_a para el proceso de oxidación con oxígeno

molecular. Más aún, este hecho viene a descartar que el valor de E_a para este último proceso sobre la muestra P3 fuese menor debido exclusivamente al mayor volumen total de poros y a su bien desarrollada mesoporosidad (que permite una mejor difusión de las moléculas de O_2 hacia el interior de la estructura). Grandes diferencias en la energía superficial y en la reactividad para materiales carbonosos de origen similar ya han sido observadas con anterioridad y los resultados están recogidos en la bibliografía.⁶⁶⁻⁶⁸

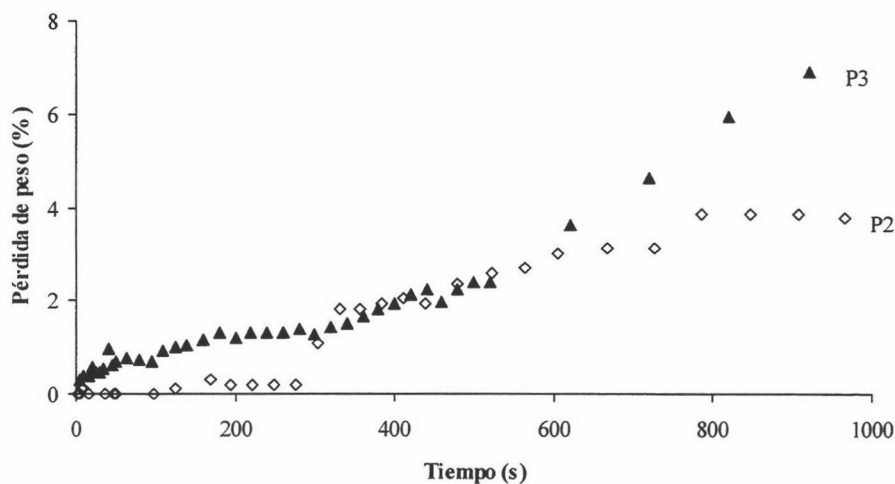


Figura 13: Detalle de los instantes iniciales de la cinética en plasma de O_2 .

Lo que no deja lugar a dudas observando las diferentes curvas cinéticas es que existe un mecanismo de reacción totalmente diferente para el proceso con oxígeno molecular y con plasma, algo que, por otra parte, ya se intuía analizando las características texturales de las distintas muestras y observando los diferentes efectos producidos sobre la textura porosa por los distintos tratamientos. La diferencia fundamental debe de estar relacionada con la diferencia de reactividad de las especies. Por ello, mientras que en los gases moleculares el proceso de difusión hasta alcanzar zonas reactivas es determinante, en la reactividad con plasmas este proceso es irrelevante dada la alta reactividad de las especies que lo conforman.

3.4.- Modificaciones externas producidas por los tratamientos

Muchas de las propiedades de este tipo de materiales están íntimamente relacionadas con las características de la superficie más externa. A modo de ejemplo, cuando estos materiales se utilizan como electrodos se requiere la práctica ausencia de porosidad en su superficie, por el contrario, la presencia de porosidad externa es deseable en las aplicaciones en las que se comportan como tamices moleculares para facilitar el acceso de las moléculas al interior de la estructura. Desde este punto de vista y teniendo en cuenta los resultados obtenidos sobre las modificaciones de la textura porosa de las muestras que se comentaron en el Capítulo II de esta Memoria, se consideró de interés abordar el estudio de la superficie externa de las mismas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

En la Figura 14 están recogidas las fotografías de la superficie externa, tal y como se observa mediante SEM, de la muestra P2 y de las muestras obtenidas mediante tratamientos con plasma de oxígeno hasta diferentes porcentajes de pérdida de peso. Ya se indicó (Capítulo II, Fig. 4b) y nuevamente puede observarse que la superficie de la muestra original P2 es relativamente regular y plana, no distinguiéndose indicios de cavidades o huecos, ni siquiera excesiva rugosidad. En lo que respecta a las muestras tratadas con plasma de oxígeno se pone de manifiesto que, como consecuencia del tratamiento, aparecen huecos, principalmente en la superficie más que en los bordes y esquinas. El número de huecos es relativamente bajo cuando el porcentaje de pérdida de peso es pequeño (P2-4%O₂P), aumentando considerablemente conforme progresa el tratamiento, hasta que dichos huecos cubren por completo la superficie, tal y como puede observarse en la fotografía correspondiente a la superficie de la muestra P2-43%O₂P. Pero además, no sólo el número de huecos aumenta al progresar el tratamiento, sino que también lo hace el tamaño de los mismos. Es importante resaltar que la forma de los huecos es casi una circunferencia, lo que indica que los ataques iniciales a la superficie se están produciendo de forma radial. Esto apoya la idea de que el ataque del plasma de oxígeno se está produciendo de una forma no selectiva o isotrópica.⁶⁰ Este comportamiento no es extraño ya que, como ya se ha mencionado, el grado de ordenamiento cristalino en este material es muy bajo.⁵³

La forma radial del ataque con plasma de oxígeno puede observarse con detalle en la Figura 15 (a y b), donde están recogidas las ampliaciones de los huecos producidos por dicho tratamiento en las muestras P2-4%O₂P y P2-16%O₂P. El interior de los huecos que se han producido a bajos porcentajes de quemado (P2-4%O₂P; Figura 15a) presentan una superficie rugosa, como consecuencia de que se están comenzando a producir los primeros efectos del ataque con plasma, pero dichos huecos se van haciendo más profundos al aumentar el grado de tratamiento (P2-16%O₂P; Figura 15b). Esto sugiere que, entre otros efectos como puede ser la erosión de la superficie carbonosa,^{25,69} el ataque con plasma de oxígeno está progresando desde la superficie hacia el interior de la muestra.

En la Figura 15c está recogida la fotografía de la superficie externa de la muestra P2 tratada con oxígeno molecular (P2-4%O₂). Es de destacar que en este caso no se observan huecos y la superficie permanece prácticamente inalterada. En todo caso, parece que surgen algunas irregularidades a modo de “arrugas” como consecuencia del tratamiento.

Resultados muy similares a los de las muestras preparadas mediante tratamiento con plasma de O₂ se han encontrado analizando las superficies de las muestras tratadas con plasma de CO₂, cuyas fotografías están recogidas en la Figura 16. El plasma de CO₂ origina huecos muy semejantes a los producidos por el plasma de oxígeno (Figura 16a y 16b). Análogamente, estos huecos evolucionan de una manera similar a como lo hacían los anteriores, es decir, a bajo grado de tratamiento el interior de los mismos es rugoso, mientras que se hacen más profundos conforme el proceso avanza. Los huecos continúan progresando de forma radial al crecer en diámetro, así que nuevamente se está ante un ataque isotrópico. De igual forma, el efecto del tratamiento con CO₂ molecular es análogo al de O₂ molecular en lo que respecta al aspecto de la superficie más externa, de modo que aparentemente no se produce ninguna modificación de la misma detectable mediante SEM. Por tanto, en cuanto a la modificación de la superficie externa, a primera vista ambos tratamientos con plasma (O₂ y CO₂) producen los mismos efectos, resultando también similares ambos tratamientos con gases moleculares.

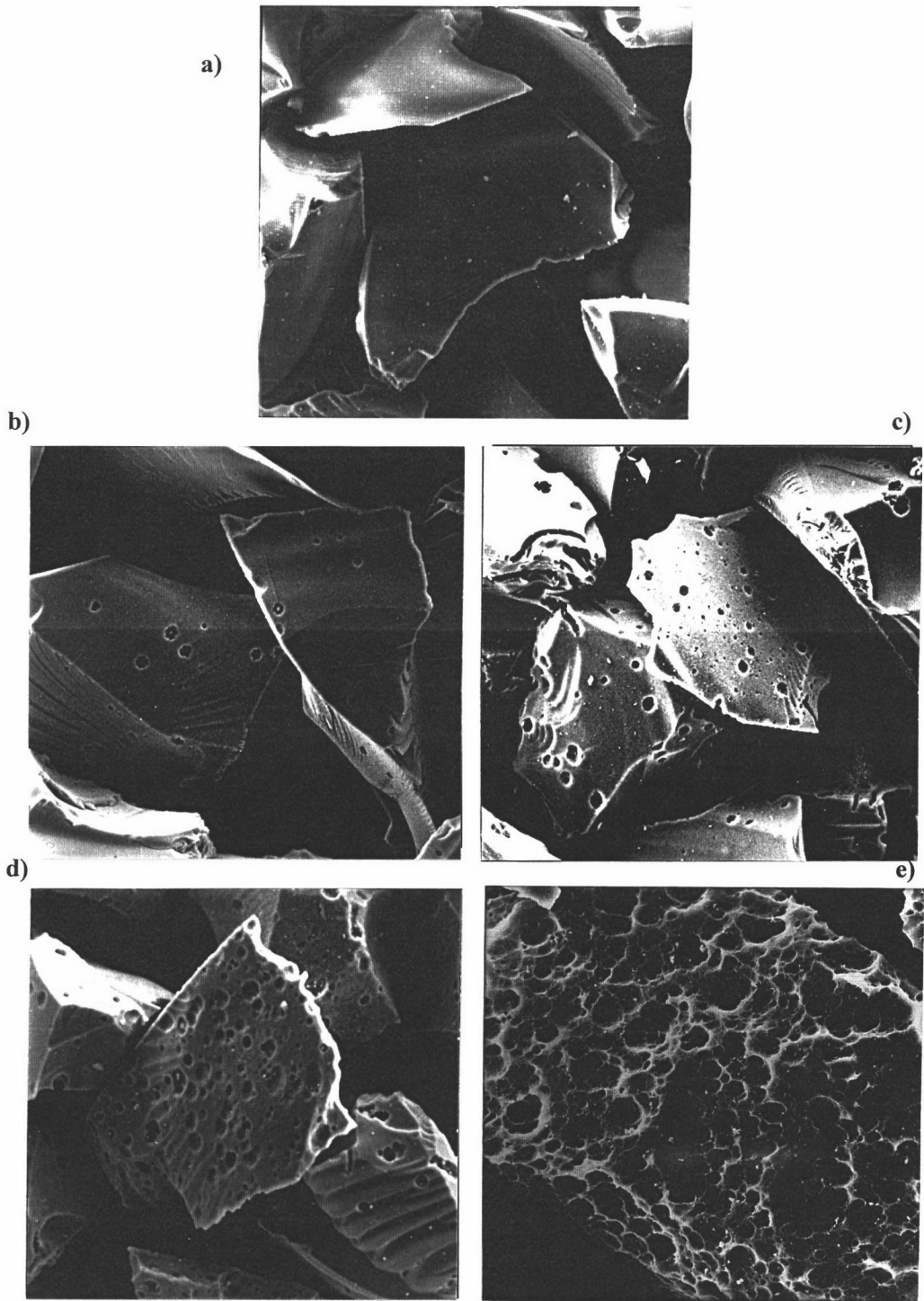


Figura 14: a) Superficie de las muestras: a) P2; b) P2-4%O₂P; c) P2-16%O₂P; d) P2-30%O₂P; y e) P2-43%O₂P.



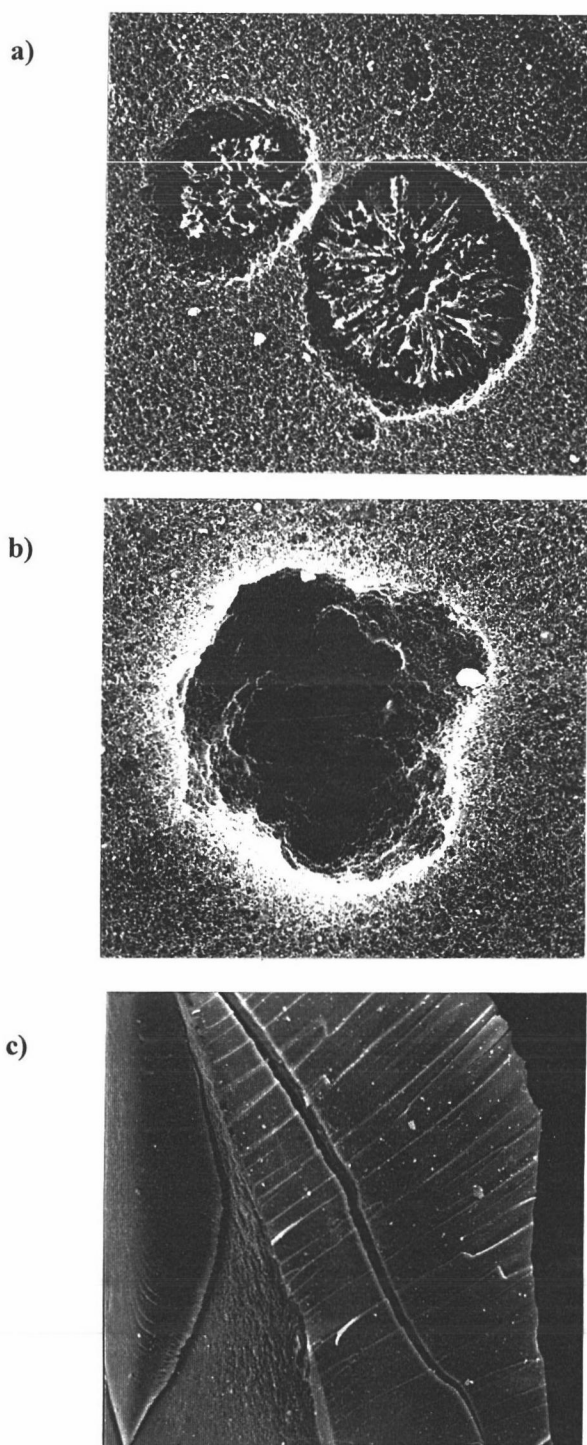


Figura 15: a) Detalle de la superficie de la muestra P2-4% O_2 P; b) Detalle de la superficie de la muestra P2-16% O_2 P; y c) Superficie de la muestra P2-4% O_2 .



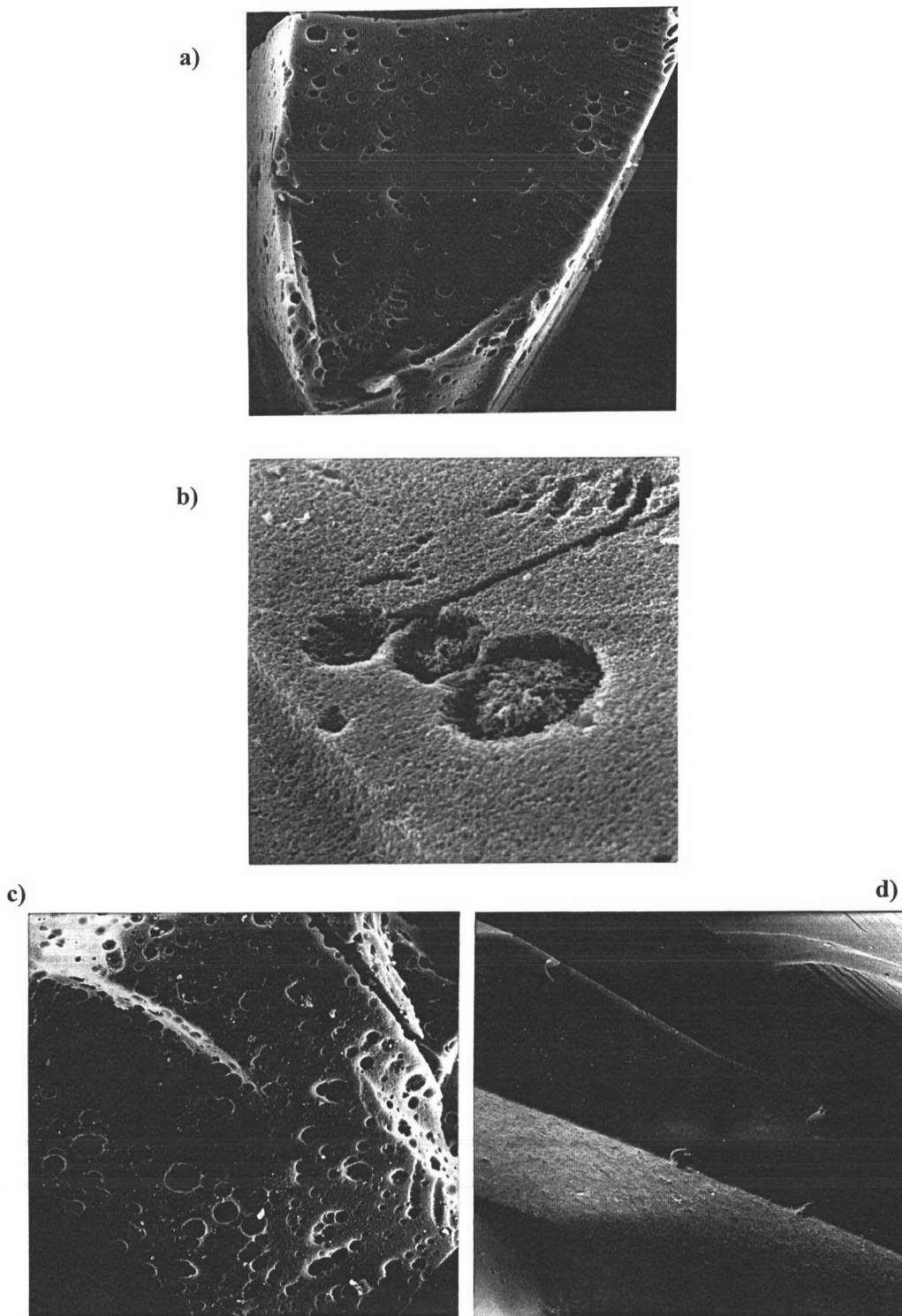


Figura 16: a) Superficie de la muestra P2-4%CO₂P; b) Detalle de a); c) Superficie de la muestra P2-16%CO₂P; y d) Superficie de la muestra P2-16%CO₂.



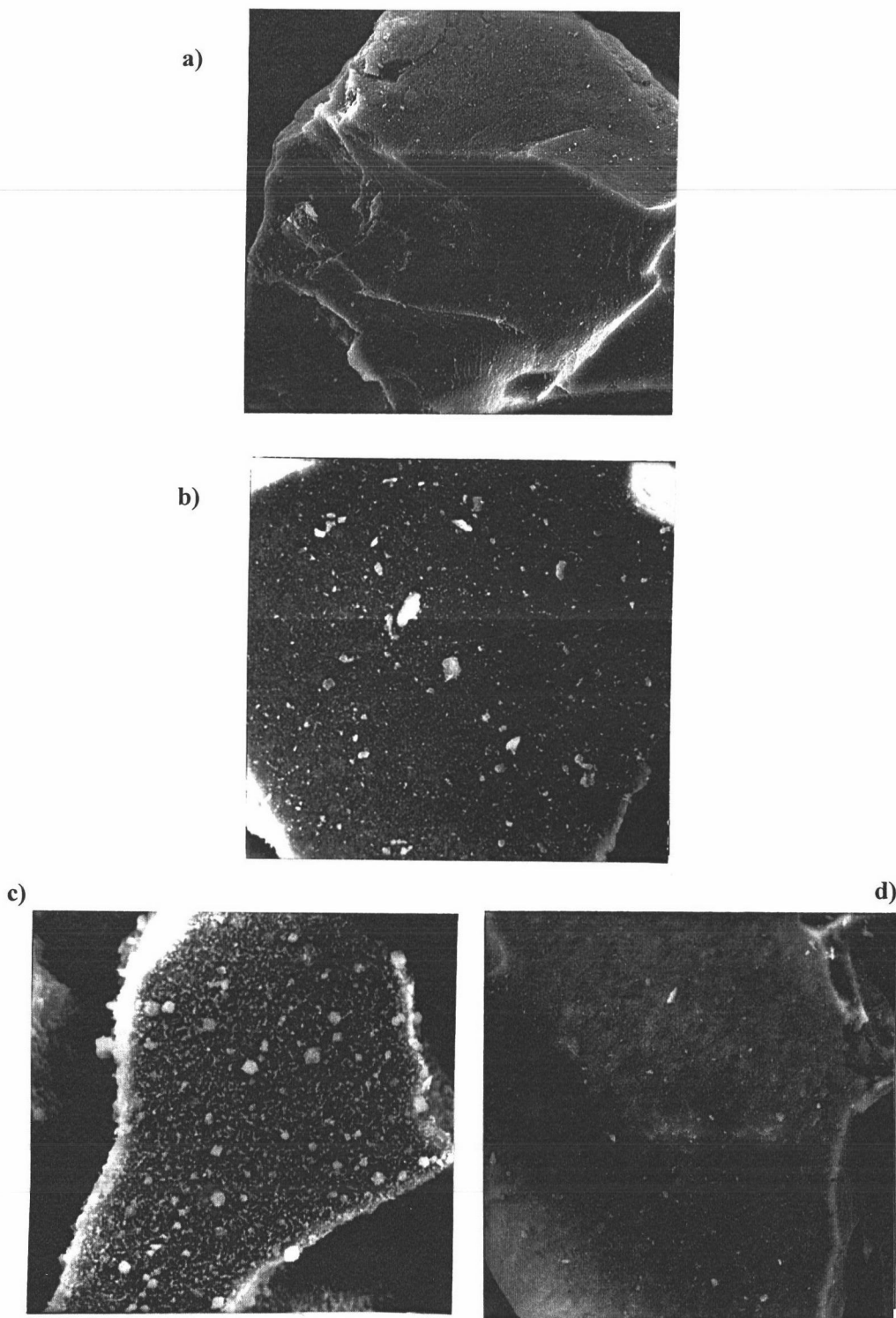


Figura 17: Superficie de las muestras: a) P3; b) P3-1% O_2 P; c) P3-40% O_2 P; y d) P3-4% O_2 .



Respecto a la muestra P3, su superficie externa, a semejanza de la muestra P2, es relativamente homogénea y en ella se observa la ausencia de huecos o grandes poros (Figura 17a). Tras los tratamientos con plasma, al contrario de lo que ocurría en la muestra P2, no se observa la aparición de huecos, aunque la superficie va siendo progresivamente más heterogénea y aparece una especie de nódulos sobre ella (Figura 17b y Figura 17c). Esto sugiere que el ataque con plasma de oxígeno en esta muestra progresa mediante erosión de la superficie externa,^{25,69} indicando la presencia de los nódulos las zonas menos reactivas de la superficie. Por tanto, según los datos de porosimetría de mercurio (V_3 y V_2 en la Tabla 1) y los de adsorción de CO₂ y N₂, se puede concluir que en la muestra P3, el ataque con plasma de O₂ produce la erosión de la superficie externa sin modificar la textura porosa del material. Sin embargo, al igual que ocurría con la muestra P2, el ataque con oxígeno molecular no produce modificaciones apreciables en la parte más externa de la muestra P3 (Figura 17d), aunque si en la porosidad, tal y como ya se ha comentado.

Por tanto, resulta evidente, tal y como se había sugerido con anterioridad al comentar las modificaciones texturales producidas por los tratamientos y los estudios cinéticos de los mismos, que las reacciones mediante plasmas y gases moleculares progresan mediante mecanismos de ataque diferentes debido a la gran diferencia de reactividad entre las especies presentes en ambos casos. Los primeros son altamente reactivos debido a la presencia de radicales monoatómicos de oxígeno e iones y especies excitadas que atacan directamente a la superficie más externa, erosionándola^{25,69} y produciendo en ella huecos e irregularidades, mientras los segundos, al ser menos reactivos, pueden difundir hacia el interior de la estructura produciendo mayores modificaciones en la estructura porosa interna que en la superficie externa.

A la vista del efecto que producen los plasmas de oxígeno y de CO₂ sobre la superficie de la muestra P2, generando los huecos anteriormente citados, se consideró de interés hacer un análisis exhaustivo de la evolución de estos. La primera iniciativa que se tomó en este sentido, en relación con el ataque con plasma de oxígeno, fue preparar dos muestras adicionales con una pérdida de peso menor para poder seguir la

evolución de los huecos desde sus inicios. Las muestras así preparadas fueron denominadas P2-0.5%O₂P y P2-1%O₂P. Las imágenes de SEM de la primera no muestran la aparición de huecos, mientras que las de la segunda recogen un considerable número de ellos. Este hecho es importante ya que, combinándolo con la curva cinética representada en la Figura 10, se puede concluir que, en los segundos iniciales del tratamiento, se está produciendo el “barrido” de átomos de carbono.^{21,25} Este efecto es el único notable hasta un tiempo de tratamiento determinado (en este caso 300 s.; zona I de la Figura 10), a partir del cual el plasma comienza a producir huecos en la superficie. Dichos huecos pueden generarse debido a que los poros o cavidades cerradas que posee la estructura en su interior y que no eran accesibles con anterioridad (causantes de la baja densidad con He) afloran ahora a la superficie de la muestra como consecuencia de la erosión producida por el plasma.^{53,54} Por tanto, el escalón que divide la zona I y II en la Figura 10 indica el punto a partir del cual el tratamiento comienza a producir los primeros huecos.

Se realizó un análisis estadístico de los huecos producidos en función del porcentaje de pérdida de peso en las muestras tratadas con plasma de oxígeno. Para ello, en cada muestra se midió, con la ayuda de un programa informático (Adobe Photoshop) y previa digitalización de las imágenes obtenidas mediante SEM, el tamaño de un número de huecos comprendido entre 1300 y 2300. Esto permitió obtener las curvas de distribución de tamaños de huecos cuyas representaciones están recogidas en la Figura 18. Es necesario señalar que los huecos existentes en la muestra P2-43%O₂P (Figura 14e) no pudieron ser analizados porque, debido al gran número existente, resultó imposible su delimitación. La distribución de tamaños para la muestra P2-1%O₂P (Figura 18a) presenta huecos con un diámetro comprendido entre 1 y 20 μm , siendo los más abundantes (aprox. 22%) aquellos cuya dimensión está en torno a 2 μm . Conforme el ataque progresa (muestra P2-4%O₂P; Figura 18b), prácticamente desaparecen los huecos de 2 μm y el máximo se desplaza a tamaños comprendidos entre 4 y 6 μm . Si el tratamiento continua hasta alcanzar el 16% de pérdida de peso (Figura 18c), los huecos siguen aumentando de tamaño y, aunque el máximo no se desplaza de manera significativa hacia tamaños mayores con respecto al anterior, se produce un notable

ensanchamiento de la curva de distribución. Para la muestra P2-30% O_2 P (Figura 18d) el ensanchamiento de la curva es aun mayor y ya llega hasta 26 μm , desplazándose esta hacia tamaños mayores de forma tal que el máximo queda situado en torno a 7-11 μm .

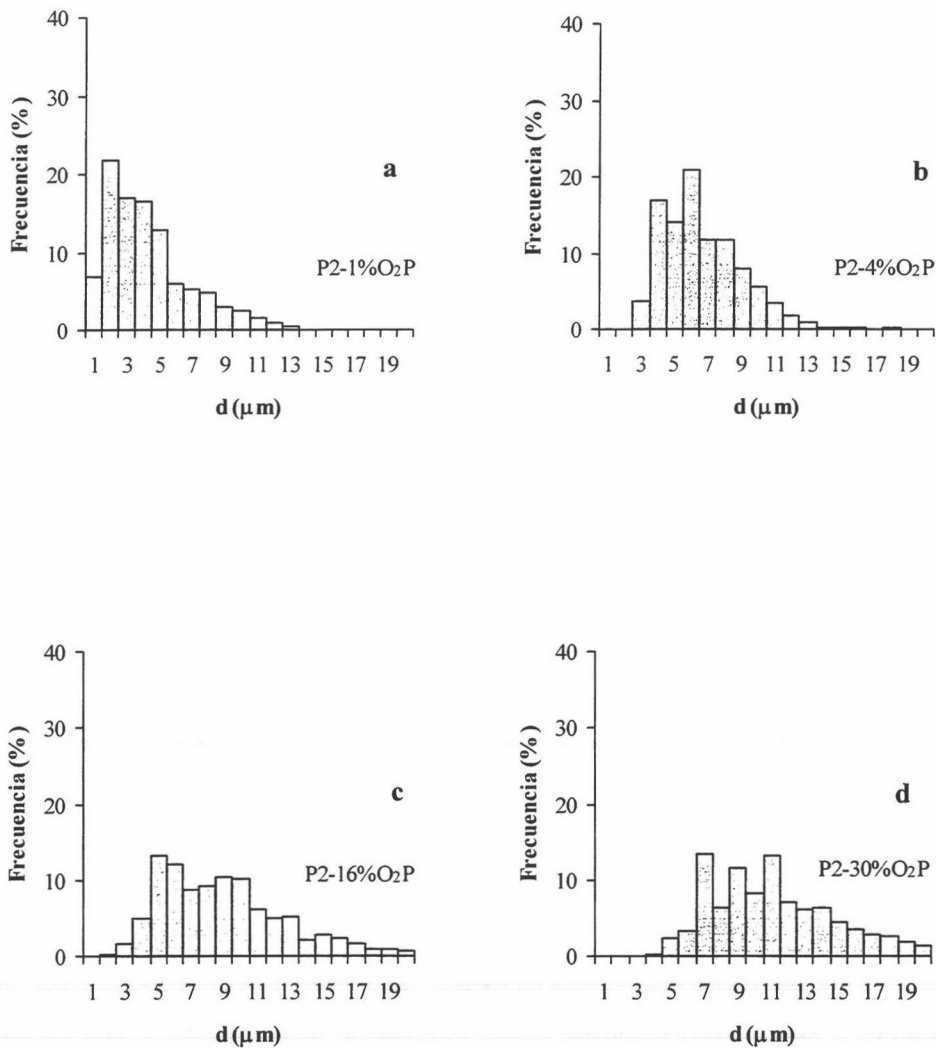


Figura 18: Distribuciones de tamaños de huecos para las muestras tratadas con plasma de O_2 .

Combinando estas representaciones junto con las obtenidas del estudio cinético del proceso (Figuras 9 y 10), se puede tener una idea de como progresa el ataque del plasma de oxígeno sobre la superficie. De acuerdo con los datos aportados, parece ser que a tiempos de tratamiento superiores a 300 segundos (tiempo necesario para que comiencen a formarse), se producen principalmente huecos de 2 μm de diámetro que comienzan a crecer en tamaño (y también en profundidad) conforme progresa el tratamiento y la pérdida de peso se hace mayor. De acuerdo con esta hipótesis se encuentra el hecho de que la curva cinética sigue dos tendencias diferentes para porcentajes de pérdida de peso inferiores y superiores al 1% (zonas I y II de la Figura 10), porcentaje para el cual el máximo de la curva de distribución de tamaños es 2 μm . Parece por tanto que el mecanismo necesita de la existencia de estos huecos para progresar más rápidamente produciendo otros de mayor tamaño y más profundos para porcentajes de pérdida de peso superiores al 4%.

El análisis estadístico se llevó asimismo a cabo sobre las imágenes de la superficie de las muestras tratadas con plasma de CO_2 que, como se ha comentado, presentaban huecos muy similares a los producidos por el plasma de O_2 . Nuevamente se preparó una muestra con un porcentaje de pérdida de peso menor con objeto de abarcar un intervalo más amplio de tratamiento. Las curvas de distribución de tamaños para esta muestra y las restantes están recogidas en la Figura 19. Aparece nuevamente un máximo de tamaño de hueco de 2 μm para la muestra con 1% de pérdida de peso (Figura 19a). Este porcentaje queda incluido en la zona II de la curva cinética (Figura 11) y se sitúa relativamente cerca de la división de ambas zonas, aunque el cambio de pendiente corresponde a una pérdida de peso menor (aprox. 0.2%). Al progresar el tratamiento (muestra P2-4% CO_2P ; Figura 19b), el número de huecos de 1 μm de diámetro se reduce notablemente, y aumenta el número de aquellos con tamaño superior a 2 μm , aunque el máximo sigue sin desplazarse. La anchura de la curva de distribución es muy similar a la de la muestra P2-1% CO_2P . A grados de tratamiento más elevados (muestra P2-16% CO_2P ; Figura 19c), el máximo de la curva de distribución comienza a desplazarse, quedando situado en torno a 3-4 μm , y la distribución se ensancha cada vez más.

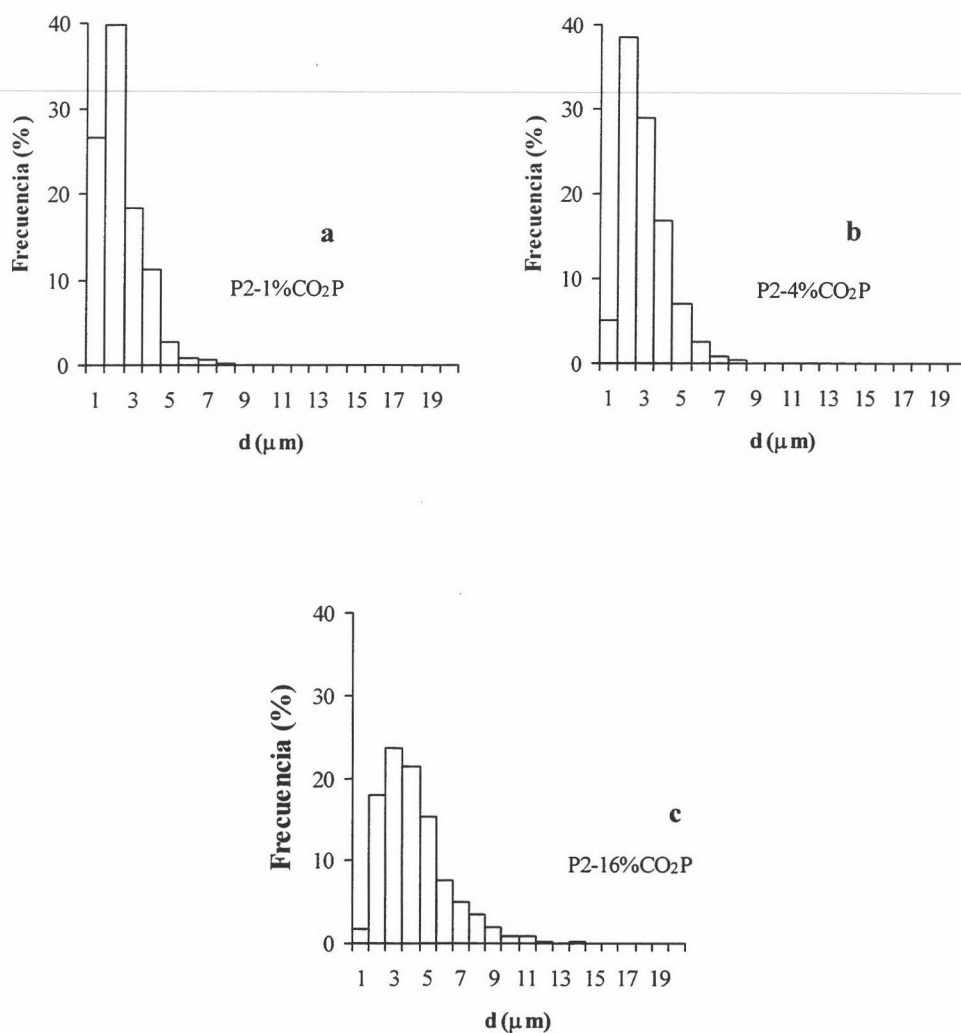


Figura 19: Distribuciones de tamaños de huecos para las muestras tratadas con plasma de CO_2 .

Si se comparan las curvas de distribución de tamaños de los huecos para ambos tratamientos en muestras con igual pérdida de peso (Figura 7 del Apéndice), se observa que aquellas que corresponden al tratamiento con plasma de oxígeno son considerablemente más anchas. Esto significa que los huecos progresan más fácilmente

hacia tamaños mayores con dicho tratamiento, mientras que para el plasma de CO_2 (siempre a igual pérdida de peso) se produce un número de huecos mucho mayor y de un tamaño más reducido. Este hecho puede constatarse a simple vista comparando la Figuras 14b y 16a. Así, para conseguir el número de huecos suficientes para realizar el análisis estadístico fue necesario analizar muchas más fotografías en el caso de las muestras tratadas con plasma de O_2 que en el de las tratadas con plasma de CO_2 . Parece, por tanto, que el plasma de CO_2 tiende a producir principalmente ataques primarios que evolucionan más lentamente debido a la menor presencia de oxígeno monoatómico en este plasma, mientras que los huecos formados con el plasma de oxígeno parecen actuar como centros preferenciales de ataque progresando rápidamente hacia tamaños superiores y hacia el interior de la muestra. El resultado de ello es que, a igualdad de pérdida de peso y aunque el plasma de CO_2 sea menos reactivo, la superficie de una muestra tratada por este último presenta un número superior de irregularidades en forma de huecos.

4.- CONCLUSIONES

El análisis de los resultados comentados a lo largo de este capítulo permite establecer las siguientes ideas básicas:

- El estudio de FTIR pone de manifiesto que, aunque todos los tratamientos parecen aumentar el número de grupos químicos superficiales, la naturaleza de estos es prácticamente coincidente en todas las muestras, lo que sugiere que el proceso de fijación de dichos grupos está controlado por la exposición, posterior a cada tratamiento, al oxígeno atmosférico. En cualquier caso, el oxígeno molecular parece que hace desaparecer la banda correspondiente a la vibración de C-H en estructuras aromáticas y aumenta la correspondiente al enlace C=O de grupos carbonilo o carboxilo.

- Los tratamientos con gases moleculares y con plasmas se diferencian principalmente en que, debido a la diferente reactividad de las especies presentes en ellos, en los primeros tiene gran importancia la difusión de las especies reactivas al interior de la estructura porosa, no ocurriendo así en los segundos. Como consecuencia, los gases moleculares producen modificaciones que afectan a la textura porosa interna de los materiales, mientras que los plasmas sólo modifican la superficie más externa de las muestras.
- Las cinéticas de los tratamientos con plasmas de O₂ y CO₂ indican una mayor reactividad del primero, que puede relacionarse con la presencia de más especies monoatómicas de oxígeno en el mismo..
- El material P3 posee una energía superficial superior a la de la muestra P2, lo que se traduce en una mayor reactividad tanto con plasma como con oxígeno molecular.
- Los tratamientos con plasma (tanto O₂ como CO₂) producen sobre la muestra P2, entre otros efectos, huecos visibles mediante SEM. Dichos huecos no aparecen cuando el tratamiento se lleva a cabo con los gases en estado molecular.
- Ambos plasmas producen huecos que progresan en tamaño y profundidad conforme aumenta el porcentaje de pérdida de peso. Por otro lado, el plasma de CO₂ produce una curva de distribución de tamaños más estrecha que la producida por el plasma de O₂, ya que tiende a generar ataques primarios que evolucionan más difícilmente, haciendo que la densidad de huecos en la superficie sea mayor que en el caso de la muestra tratada con plasma de O₂ (para igual pérdida de peso), aunque este último sea mas reactivo.

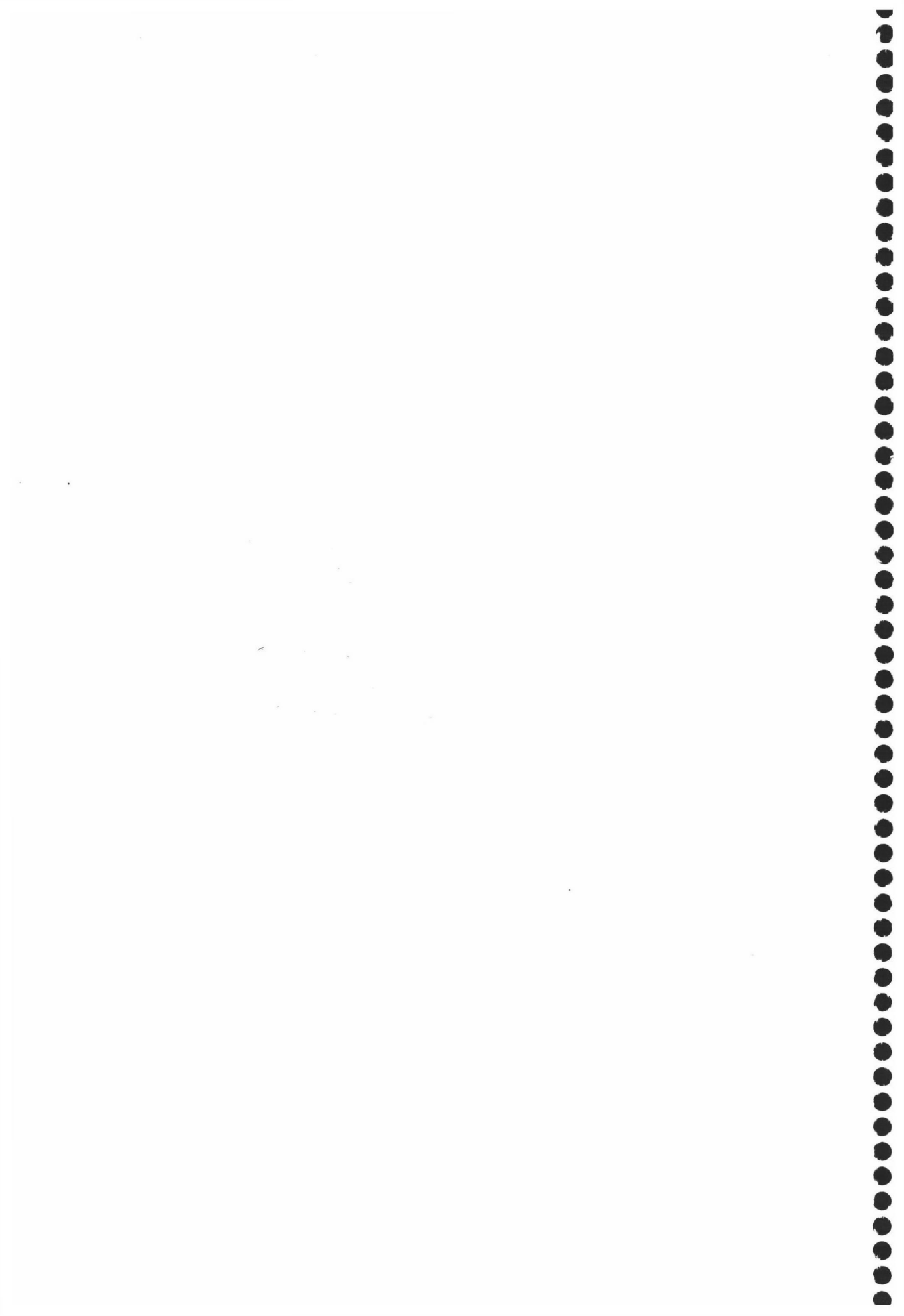
5.- REFERENCIAS

1. V.P. Milántiev; S.V. Temkó, en *Física del Plasma*. Moscú, 1995.
2. M.A. Lieberman; A.J. Lichtenberg, en *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. John Wiley and Sons Inc. New York.
3. F.D. Egitto; E. Emmi; R.S. Horwarth. *J. Vac. Sci. Tech.* **B3**, 893, 1985.
4. G. Gousset. *Plasma Chem. and Plasma Proc.* **7**, 409, 1987.
5. E.M. Liston. *J. Adhesion* **30**, 199, 1989
6. D.T. Clark; A. Dilks. *J. Polym. Sci.* **15**, 2321, 1977.
7. H. Yasuda. *J. Macromol. Sci-Chem.* **A10**, 383, 1976.
8. P.W. Rose; E.M. Liston. *Plastic Engr.* **41**, Oct, 1985.
9. C.U. Pittman, Jr.; W. Jiang; G.R. He; S.D. Gardner. *Carbon* **36**, 25, 1998.
10. C. Jones; E. Sammann. *Carbon* **28**, 509, 1990.
11. C. Jones; E. Sammann. *Carbon* **28**, 515, 1990.
12. I.M.K. Ismail; M.D. Vangness. *Carbon* **26**, 749, 1988.
13. B.S. Jin; K.H. Lee; C.R. Choe. *Polymer Int.* **34**, 181, 1994.
14. L.Y. Yuan; S.S. Shyn; J.V. Lai. *J. Appl. Pol. Sci.* **42**, 2525, 1991.
15. P. Commerçon; J.P. Wightman. *J. Adhesion* **38**, 55, 1992.
16. E. Ochiello; M. Morra; G.L. Guerrini; F. Garbassi. *Composites* **23**, 193, 1992.
17. R.E. Allred; W.C. Schimpf. *J. Adhesion Sci. Technol.* **8**, 383, 1994.
18. M. Otterbein; L. Bonnetain. *Comp. Rend.* **258**, 2563, 1964.
19. I.A. Korobetskii; A.N. Zaostrovskii; N.V. Balabanova; A. Martínez-Alonso; J.M.D. Tascón. *Proc. 1989 Int. Conf. on Coal Science*. NEDO. Tokio, 1989.
20. B.G. Wicke; C. Wang; K.A. Grady. *Combust. Flame* **66**, 37, 1986.
21. P. Pattabiraman; N.M. Rodriguez; B.Z. Jang; R.T. Baker. *Carbon* **28**, 867, 1990.
22. H. Marsh; T.E. O'Hair. *Carbon* **7**, 702, 1969.
23. D.E. Rosner; H.D. Allendorf. *Carbon* **3**, 153, 1965.
24. H. Marsh; T.E. O'Hair; R. Reed; W.F.K. Wynne-Jones. *Trans. Farad. Soc.* **61**, 274, 1965.
25. L.E. Cascarini de Torre; E.J. Bottani; A. Martínez-Alonso; A. Cuesta; A.B. García; J.M.D. Tascón. *Carbon* **36**, 277, 1998.

26. S. Tamada; Y. Torii; T. Nakamura; N. Kawasaki; T. Tokimoto. *Chemistry Letters* 2373, 1994.
27. M. Nakahara; K. Ozawa; Y. Sanada. *J. Materials Science* **29**, 1646, 1994.
28. R.O. Lussow; F.J. Vastola; P.L. Walker. *Carbon* **5**, 591, 1967.
29. P.J. Hart; F.J. Vastola; P.L. Walker. *Carbon* **5**, 363, 1967.
30. R.C. Bansal; F.J. Vastola; P.L. Walker. *Carbon* **8**, 443, 1970.
31. R.C. Bansal; F.J. Vastola; P.L. Walker. *J. Colloid and Interface. Sci.* **32**, 187, 1970.
32. P.L. Walker; J. Janov. *J. Colloid and Interface. Sci.* **28**, 449, 1969.
33. J.N. Ong. *Carbon* **2**, 281, 1964.
34. R. Phillips; F.J. Vastola; P.L. Walker. *Carbon* **8**, 205, 1970.
35. P. Mague; X. Duval; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **7**, 2497, 1971.
36. L.R. Radovic; P.L. Walker; R.G. Jenkins. *Fuel* **62**, 849, 1983.
37. F. Rodríguez-Reinoso; P.A. Thrower; P.L. Walker. *Carbon* **12**, 63, 1974.
38. F. Rodríguez-Reinoso; P.L. Walker. *Carbon* **13**, 7, 1975.
39. E.L. Charsley; J.G. Dunn. *Rubber Chem. Technol.* **55**, 382, 1982.
40. J.M. Skowronski. *J. Thermal Anal.* **16**, 463, 1979.
41. D.D. Chadha; R.G. Barradas; M.J. Dignam. *J. Colloid and Interface. Sci.* **44**, 195, 1973.
42. T.G. Lamond; C.R. Price. *J. Colloid and Interface. Sci.* **31**, 104, 1969.
43. F.A. Heckman; D.F. Harling. *Rubber Chem Technol.* **39**, 1, 1966.
44. J.B. Donnet; J.C. Bouland; C. Jaeger. *Compt. Rend. Acad. Sci.* **256**, 5340, 1963.
45. S. Ergun; M. Mensker, en *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 1. Editado por P.L. Walker. Marcel Dekker Inc. New York, 1965.
46. D.L. Biederman; A.J. Miles; F.J. Vastola; P.L. Walker. *Carbon* **14**, 345, 1976.
47. D.L. Biederman; A.J. Miles; F.J. Vastola; P.L. Walker. *Carbon* **14**, 351, 1976.
48. M.B. Kizling; S.G. Järas. *Applied Catalysis A: General* **147**, 1, 1996.
49. R.C. Bansal; J.B. Donnet; F. Stoeckli, en *Active Carbon*. Marcel Dekker Inc. New York, 1988.
50. F. Rodríguez-Reinoso; A. Lineres-Solano, en *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 21. Editado por P.A. Thrower. Marcel Dekker Inc. New York, 1989.
51. H. Marsh; R. Menéndez, en *Introduction to Carbon Science*, p. 37. Editado por H. Marsh. Butterworth. Londres, 1989.

52. E. Fitzer; K. Mueller; W. Schaefer, en *Chemistry and Physics of Carbon*, vol 7. Editado por P.L. Walker. Marcel Dekker Inc. New York, 1971.
53. K. Kinoshita, en *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*. Wiley Interscience Publications. New York, 1988.
54. A. Oya, en *Introduction to Carbon Technologies*, p. 561. Editado por H. Marsh, E.A. Heintz y F. Rodríguez-Reinoso. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Alicante. Alicante, 1997.
55. J. Zawadzki, en *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 21. P.A. Thrower, ed. Marcel Dekker Inc. New York, 1989.
56. A. Shindo; K. Izumino. *Carbon* **32**, 1233, 1994.
57. P. Painter; M.S. Starsinic; M. Coleman, en *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, vol. 4. Editado por J.R. Ferrero y L.J. Basile. Academic Press. San Diego, 1985.
58. P.E. Fanning; M.A. Vannice. *Carbon* **31**, 721, 1993.
59. C. Moreno-Castilla; M.A. Ferro-García; J.P. Joly; I. Bautista-Toledo; F. Carrasco-Marín; J. Rivera-Utrilla. *Langmuir* **11**, 4386, 1995.
60. M. Domingo-García; I. Fernández-Morales; F.J. López-Garzón; C. Moreno-Castilla. *J. of Colloid and Interface Sci.* **176**, 128, 1995.
61. M. Domingo-García; F.J. López-Garzón; C. Moreno-Castilla; M. Pyda. *J. of Physical Chemistry B* **101**, 8191, 1997.
62. V. Gómez-Serrano; F. Piriz-Almeida; C.J. Durán-Valle; J. Pastor-Villegas. *Carbon* **37**, 1517, 1999.
63. H.V. Boenig, en *Plasma Science and Technology*. Cornell University Press. Ithaca, 1982.
64. O.P. Mahajan; P.L. Walker, en *Analytical Methods for Coal and Coal Products*, vol 2. Editado por C. Karr. Academic Press. New York, 1978.
65. J.M. Thomas, en *Chemistry and Physics of Carbon*, vol 1. P.L. Walker, ed. Marcel Dekker Inc. New York, 1965.
66. A. Cuesta; A. Martínez-Alonso; J.M.D. Tascón. *Extended Abstracts Eurocarbon '98*, vol. II, p. 779. Estrasburgo, 1998.
67. S-J. Park; J.M. Bredle. *J. Colloid and Interface Sci.* **188**, 336, 1997.

68. H. Marsh; K.Kuo, en *Introduction to Carbon Science*, p. 107. Editado por H. Marsh. Butterworths. Londres, 1989.
69. A.B. García; A. Martínez-Alonso; C.A. León y León; J.M.D. Tascón, *Fuel* 77, 613, 1998.
-



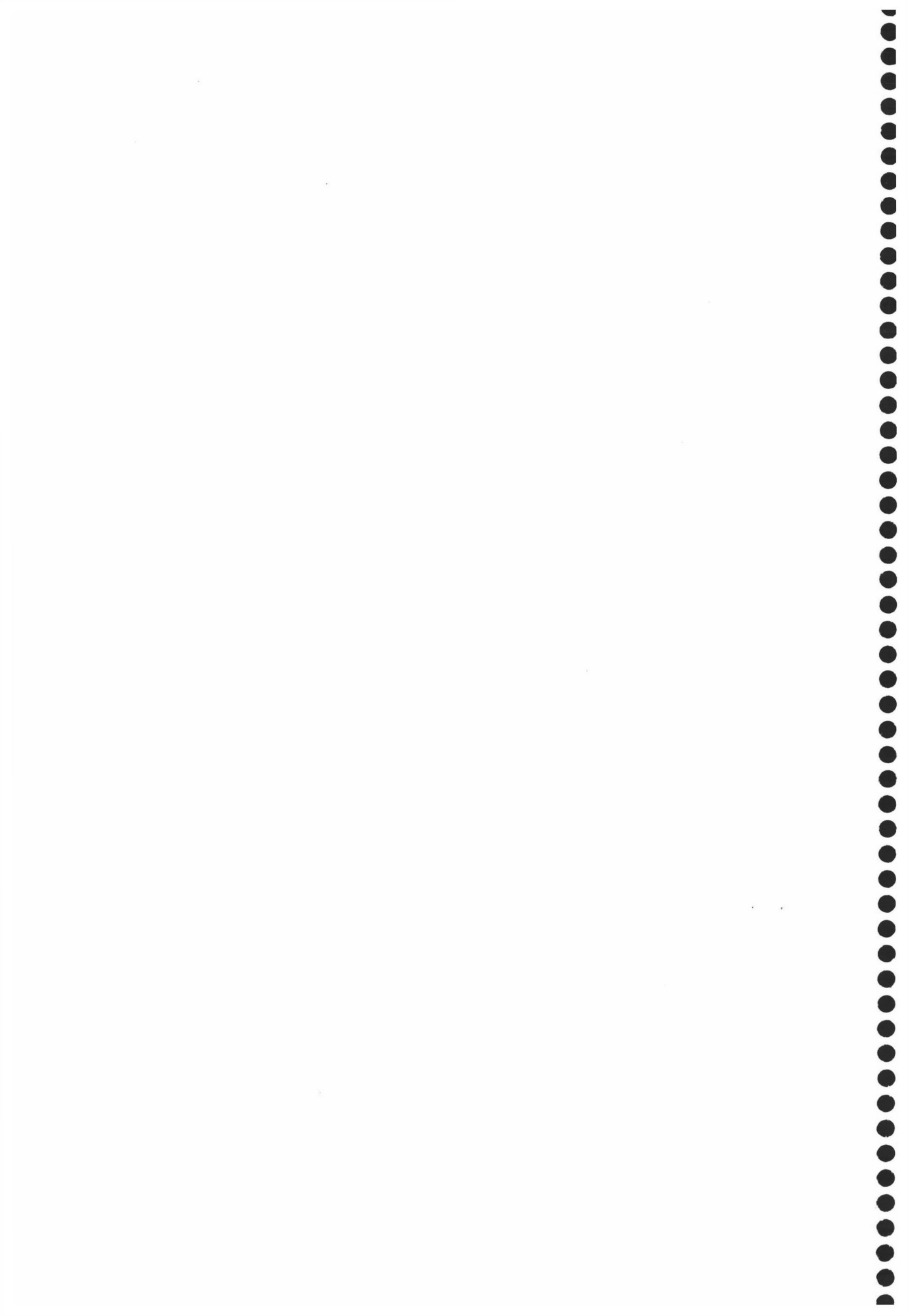
UNIVERSIDAD DE GRANADA

APÉNDICE

27 OCT. 2000

COMISION DE DOCTORADO

CAPÍTULO III



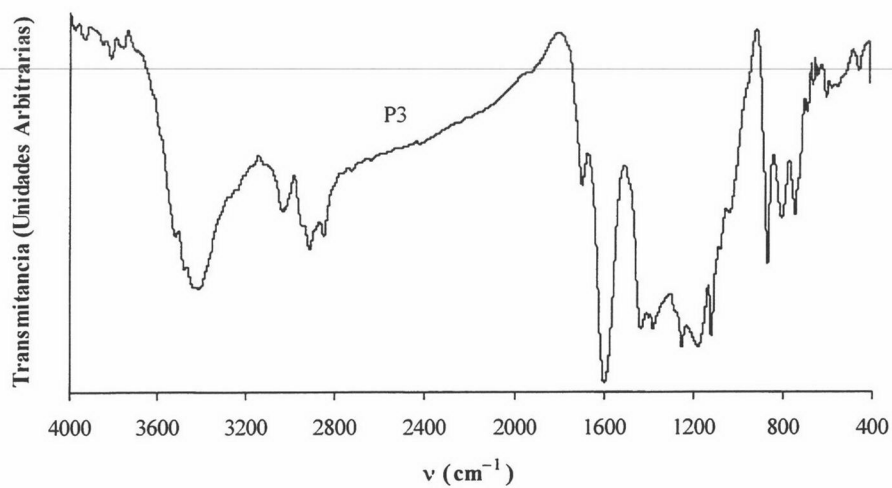
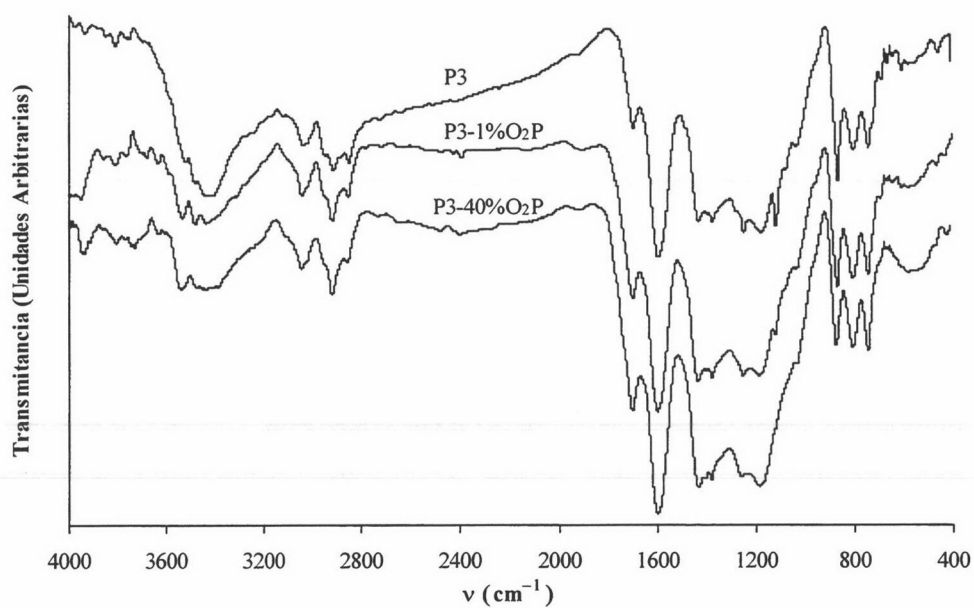


Figura 1 (Apéndice): Espectro de FTIR de la muestra P3.

Figura 2 (Apéndice): Espectros de FTIR de la muestra P3 y de las muestras tratadas con plasma de O₂.

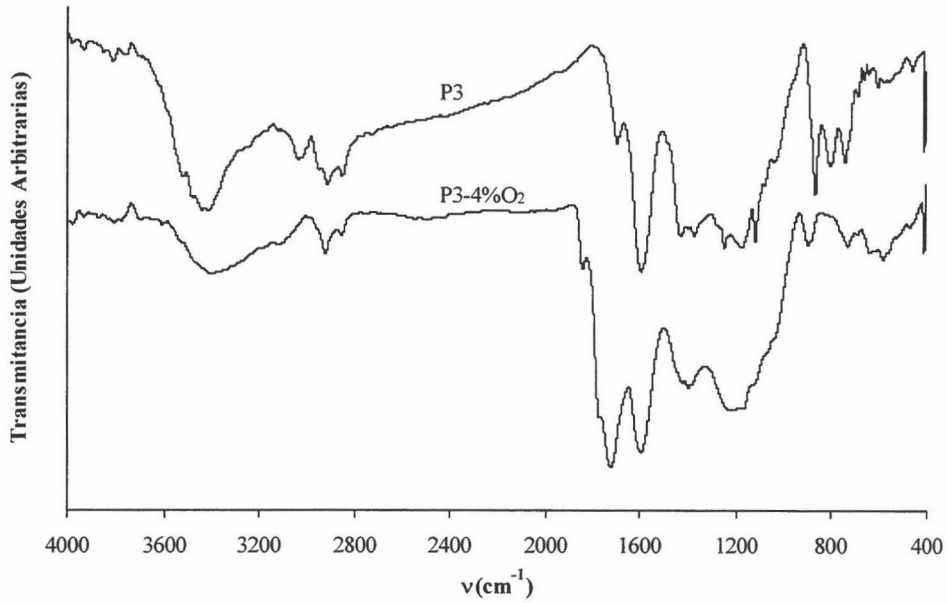


Figura 3 (Apéndice): Espectros de FTIR de la muestras P3 y P3-4%O₂.

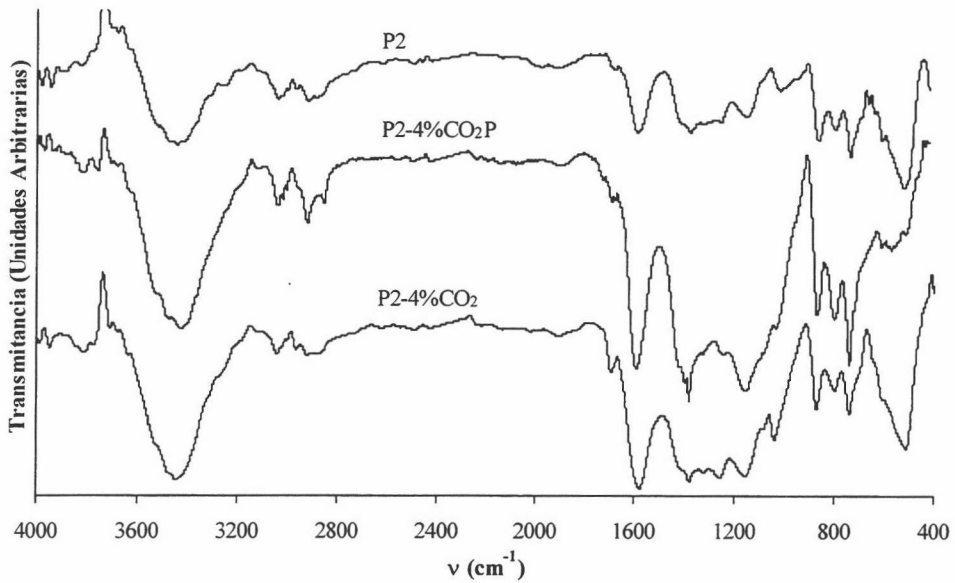


Figura 4 (Apéndice): Espectros de FTIR de las muestras P2, P2-4%CO₂P y P2-4%CO₂.

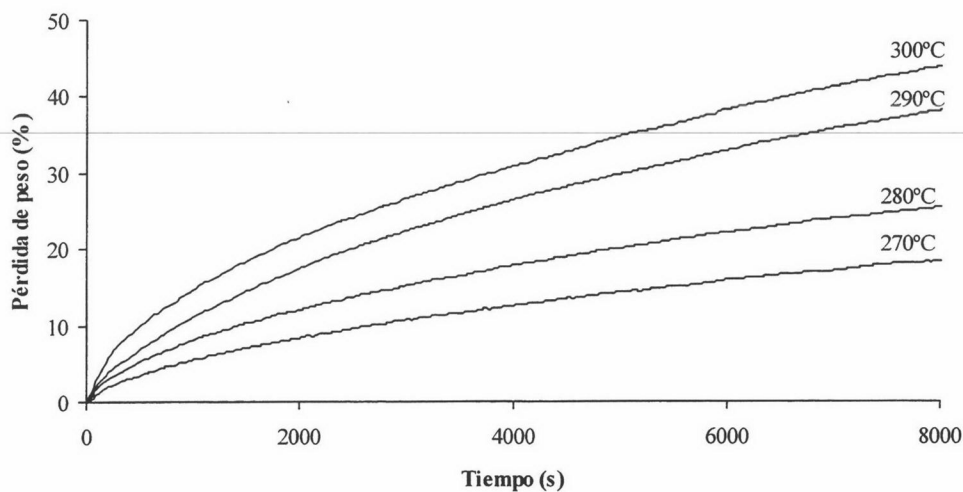


Figura 5 (Apéndice): Curvas cinéticas de oxidación de la muestra P3 con O₂ molecular.

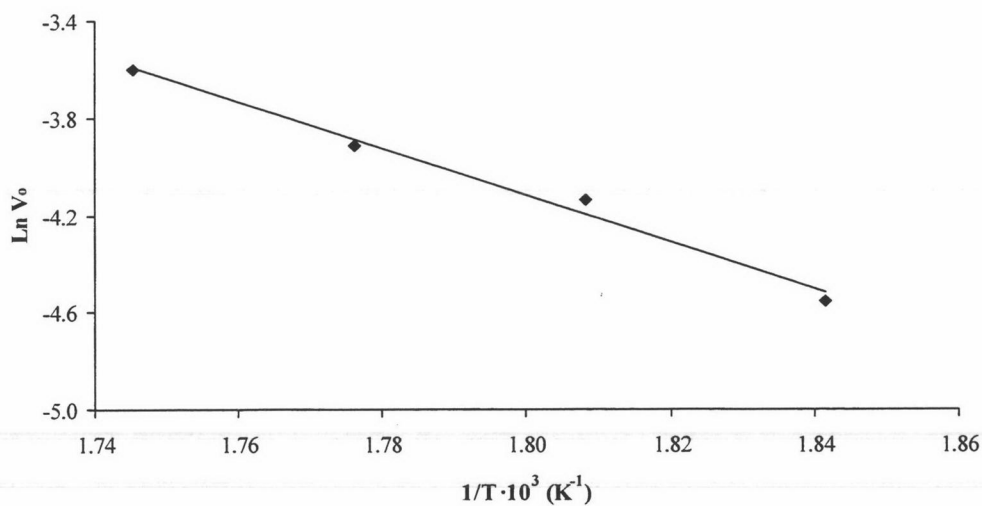


Figura 6 (Apéndice): Representación de Arrhenius para la oxidación con O₂ molecular de la muestra P3.

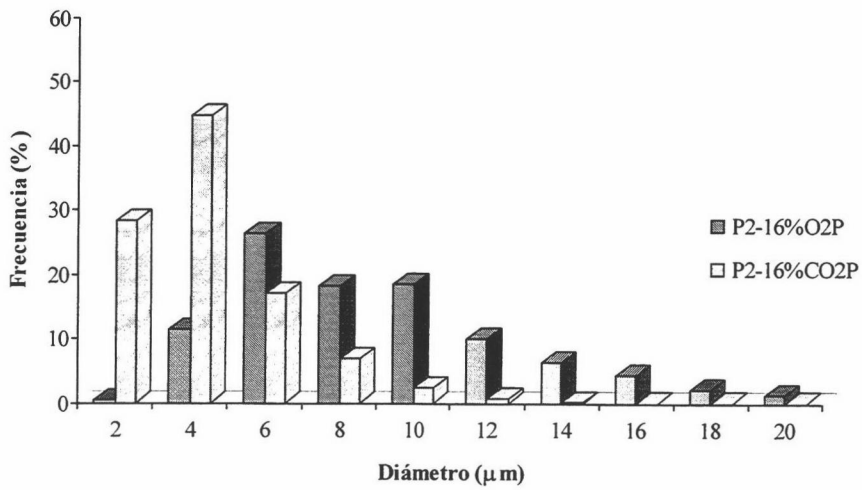
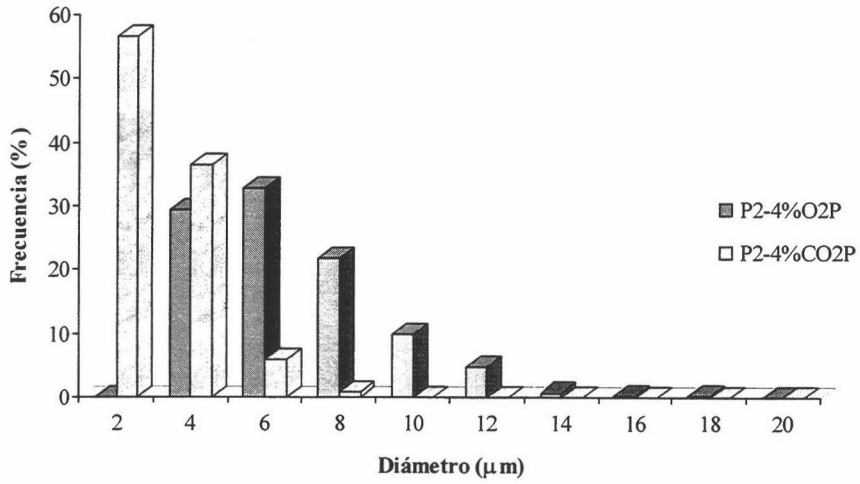
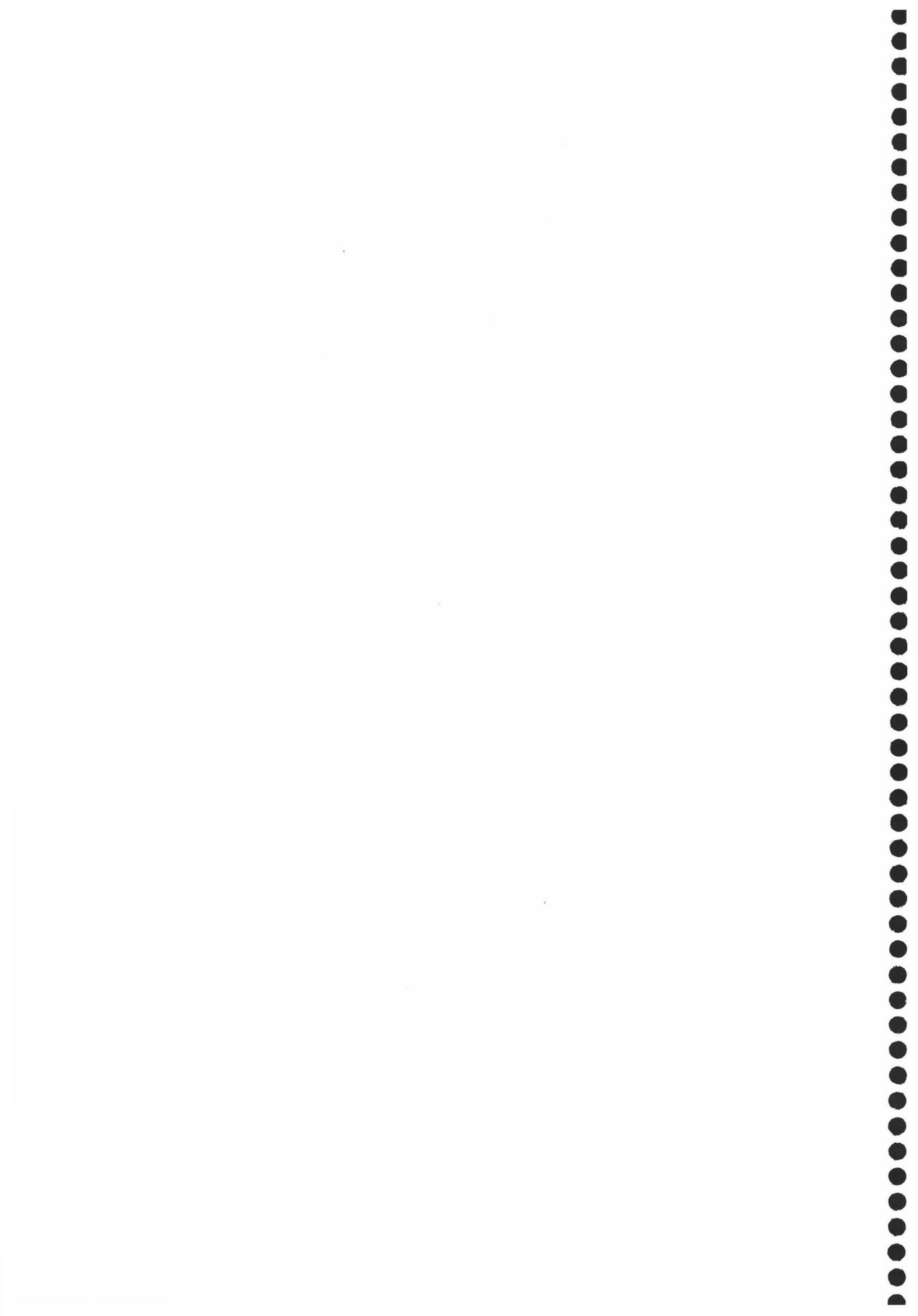


Figura 7 (Apéndice): Comparación de las curvas de distribución de tamaños de hueco producidas por los plasmas de O₂ y CO₂ sobre la muestra P2.

CAPITULO IV

ADSORCIÓN DE METILAMINAS A BAJO CUBRIMIENTO



1.- INTRODUCCIÓN

Este capítulo se dedica al estudio del proceso de adsorción a cubrimiento cero (es decir a muy baja concentración de vapor del adsorbato) de mono, di y trimetilamina (MMA, DMA y TMA) sobre algunos de los materiales carbonosos caracterizados con anterioridad. El interés de este estudio se justifica en el hecho de que las metilaminas son compuestos relevantes desde el punto de vista industrial, ya que son productos intermedios de la síntesis de una amplia variedad de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno en su estructura molecular. Por ello, las metilaminas son sintetizadas a nivel industrial en grandes cantidades mediante aminación de metanol con amoníaco, en un proceso que requiere de la utilización de catalizadores ácidos.¹ Como se verá en el siguiente capítulo de esta Memoria, en este caso se han utilizado algunos de los materiales carbonosos ya caracterizados como catalizadores para esta reacción de síntesis. En los procesos de síntesis catalizados, la interacción entre los productos de reacción y la superficie del catalizador es un factor importante, que puede llegar a ser determinante en la selectividad del proceso^{2,3} cuando las diferencias de comportamiento de los productos de reacción desde el punto de vista cinético o termodinámico sean muy significativas.

Paralelamente a estas consideraciones hay que tener en cuenta que el proceso de adsorción de metilaminas presenta otro aspecto de interés. Este hace referencia a la posibilidad de eliminación de estas sustancias de atmósferas contaminadas, lo que puede ser necesario porque las metilaminas no solo tienen un olor muy desagradable incluso a concentraciones muy bajas (del orden de 0.1 ppm), sino que además atacan a los ojos y a las vías respiratorias.⁴ Tanto la eliminación de estas sustancias mediante adsorción en carbones activados, como el comportamiento de estos como catalizadores en el proceso de síntesis de las metilaminas, deben de estar relacionados con las características texturales y químico superficiales del adsorbente, de modo que su eficiencia en ambos procesos vendrá determinada por la naturaleza de la interacción adsorbato-adsorbente. Es por ello por lo que gran parte del trabajo recogido en este capítulo se centra en el estudio del tipo de interacción que se produce en el sistema metilaminas/material carbonoso.

En un sistema adsorbato-adsorbente de este tipo cabe esperar la existencia de interacciones tanto específicas como no específicas. Las interacciones específicas pueden ser interacciones ácido-base debidas, por un lado, al carácter básico de los adsorbatos, y por el otro, a la presencia en la superficie de los materiales carbonosos utilizados como adsorbentes de grupos químicos de oxígeno de naturaleza ácida.⁵ Las características de los adsorbatos también permiten pensar en que las interacciones específicas pueden ser de tipo dipolo-dipolo o por puentes de hidrógeno. En lo que respecta a las interacciones no específicas, estas son debidas fundamentalmente a fuerzas de dispersión de London y en ellas desempeña un papel muy importante la porosidad de los adsorbentes.

En este capítulo se ha estudiado la influencia que la modificación de las características químicas superficiales de los adsorbentes ejerce en el proceso de adsorción de las metilaminas, así como el efecto que tiene en el mismo la modificación de su textura porosa. En el Capítulo II se describieron los procedimientos^{5,6} seguidos con objeto de modificar las propiedades químicas superficiales y texturales de los materiales carbonosos utilizados.

Desde un punto de vista práctico es necesario considerar, tanto en el hecho de la aplicación de los materiales carbonosos en procesos catalíticos como en su utilización como descontaminantes, que la concentración de adsorbato suele ser pequeña, que la temperatura del proceso es frecuentemente superior a la ambiental y que el adsorbato suele aparecer en corrientes gaseosas. Ello origina que el proceso de adsorción o catálisis a estudiar se deba de producir en condiciones dinámicas y a temperaturas generalmente superiores a la temperatura ambiente. Los sistemas estáticos de adsorción, si bien su utilidad es incuestionable, están en general bastante lejos de estas condiciones experimentales. Por el contrario, la Cromatografía Gas Sólido Inversa (CGSI) es capaz de reproducir muy fielmente a escala de laboratorio las condiciones requeridas, y de ahí su gran utilidad para llevar a cabo este tipo de estudios.⁷⁻¹⁰ Esta técnica es esencialmente análoga a la cromatografía de gases convencional con la exclusiva diferencia, y de ahí el término inversa, de que el objeto de interés es la fase estacionaria. La CGSI se ha utilizado desde largo tiempo atrás para el estudio de las propiedades fisicoquímicas de

distintas sustancias, utilizadas como fase estacionaria, mediante procesos de adsorción a bajos y elevados cubrimientos, es decir, a bajas y elevadas presiones de vapor de adsorbato. Las Referencias 11 y 12 de este capítulo recogen dos obras clásicas y extensas que describen ampliamente las posibilidades y aplicaciones de esta técnica.

2.- EXPERIMENTAL

Para este estudio se seleccionaron como adsorbentes algunas de las muestras cuya textura, porosidad y grupos químicos superficiales habían sido determinados previamente. El proceso de adsorción de las metilaminas (MMA, DMA y TMA) se estudió utilizando un cromatografo de gases equipado con un detector de ionización de llama. El adsorbente se introdujo en una columna de vidrio de 3 mm de diámetro interior y como portador se utilizó nitrógeno. Antes de llevar a cabo las medidas, el adsorbente se acondicionaba a 613 K en flujo del portador durante 12 horas. Los adsorbatos se inyectaban como vapor, para lo cual, se extraían de un bulbo a temperatura constante mediante una jeringa. Las experiencias se llevaron a cabo a temperaturas comprendidas entre 473 y 593 K, y a cada una de ellas se inyectaban al menos tres cantidades diferentes (comprendidas entre 0.1 y 5 μ l) de vapor con el objetivo de comprobar que el tiempo de retención era independiente de la cantidad inyectada. La necesidad de esta comprobación reside en el hecho de asegurar experimentalmente que el proceso de adsorción se produce en la zona de la ley de Henry, para lo cual además se exige que los picos cromatográficos sean simétricos o presenten un pequeño grado de asimetría.¹¹⁻¹⁴ En estas condiciones la cantidad adsorbida depende linealmente de la presión de vapor del adsorbato y, dado que las cantidades inyectadas son muy pequeñas, el proceso de adsorción está controlado exclusivamente por las interacciones adsorbato-adsorbente. Cuando se cumplen estos requisitos, la constante de equilibrio del proceso de adsorción es el volumen de retención por unidad de area, V_s , que se puede determinar^{14,15} mediante la Ecuación 1:

$$V_s = \frac{V_R}{S W} \quad [1]$$

Siendo S la superficie específica determinada mediante adsorción de CO_2 , W es el peso de adsorbente en el interior de la columna y V_R es el volumen de retención, que se determina a partir del tiempo de retención y del flujo del portador, que son los parámetros que directamente se obtienen de las medidas experimentales mediante la Ecuación 2:

$$V_R = F_{\text{corr}} (t_r - t_o) \quad [2]$$

F_{corr} es el flujo del portador corregido para el gradiente de temperatura y para la diferencia de presión entre la entrada y la salida de la columna cromatográfica.¹¹

En las condiciones experimentales anteriormente indicadas, el calor diferencial de adsorción se puede considerar igual¹³⁻¹⁶ a la entalpía estándar de adsorción ΔH_A° . Esta puede ser determinada de la ecuación que relaciona V_s con T , la cual se deduce de la relación de Gibbs-Helmholtz suponiendo que ΔH_A° es independiente de T :

$$\ln V_s = -\frac{\Delta H_A^\circ}{RT} + C \quad [3]$$

Por otra parte, la energía libre de adsorción ΔG_A° se puede determinar¹⁵ mediante la ecuación:

$$\Delta G_A^\circ = -RT \ln(2.99 \times 10^8 V_s) \quad [4]$$

Esta ecuación se refiere a la variación de energía libre estándar que experimenta un mol de adsorbato al pasar de la fase vapor a una presión estándar $P_{s,g}$, hasta un estado estándar adsorbido definido por una presión bidimensional, π . En el proceso de deducción de la Ecuación 4 se acepta¹⁴⁻¹⁷ que el valor de $P_{s,g}$ es 101 kN.m^{-2} y el de π es 0.338 mN.m^{-1} .

Además de la adsorción de metilaminas anteriormente descrita, se estudió el proceso de adsorción de hidrocarburos lineales (desde n-C₄ hasta n-C₇) en el mismo sistema y con iguales condiciones experimentales. La razón que justifica este estudio reside en que la adsorción de hidrocarburos lineales se considera como el sistema de referencia¹⁸ que permite discriminar las contribuciones específicas y no específicas a la energía libre estándar de adsorción, en aquellos casos en que el proceso se produzca mediante ambos tipos de interacción. Este aspecto se comentará detalladamente con posterioridad.

3.- RESULTADOS Y DISCUSION

En términos generales conviene tener presente, a la hora de abordar la discusión de resultados, las condiciones en que se llevaron a cabo las experiencias. Es decir, conviene ser enfático en el hecho de que el proceso de adsorción se estudió a cubrimiento cero (muy baja concentración de adsorbato en la fase vapor), de modo que las moléculas son adsorbidas en los centros más activos del adsorbente.¹⁹ Estos centros son poros en el caso de que las interacciones sean no específicas. Por el contrario, en caso de que la interacción adsorbato-adsorbente sea de tipo específico, los sitios más activos serán los grupos químicos superficiales.

En la Figura 1 se han representado, a modo de ejemplo, los volúmenes netos de retención, V_N , de las tres metilaminas a 553 K frente al área superficial medida mediante adsorción de CO₂. Los valores de este parámetro, que son la medida de la capacidad de adsorción de estas muestras para los tres adsorbatos en condiciones dinámicas, se han determinado dividiendo los de V_R (Ecuación 2) por la masa de adsorbente,. Los valores de V_N para todas las temperaturas están recogidos en el Apéndice (Tablas 1-7). La capacidad de adsorción aumenta de forma clara para valores de superficie superiores a los de la muestra C20 (977 m²/g), lo cual sugiere que en las muestras que presentan valores de S_{CO_2} superiores a este existe una mayor accesibilidad de los adsorbatos a los centros activos constituidos por la microporosidad y/o por los grupos químicos. Esta hipótesis está de acuerdo con las características texturales de

estas muestras, discutidas en el Capítulo II de esta Memoria. Así, se vio que las muestras de la serie GAe presentan una microporosidad más abierta que la muestra C20 (Figura 3 del Capítulo II). A su vez, en el resto de las muestras la microporosidad es muy estrecha, hasta tal punto que no fue posible la determinación de la curva de distribución ya que presentan valores del parámetro “n” superiores a dos, lo que es característico de la existencia de microporosidad estrecha o de la presencia de constricciones.

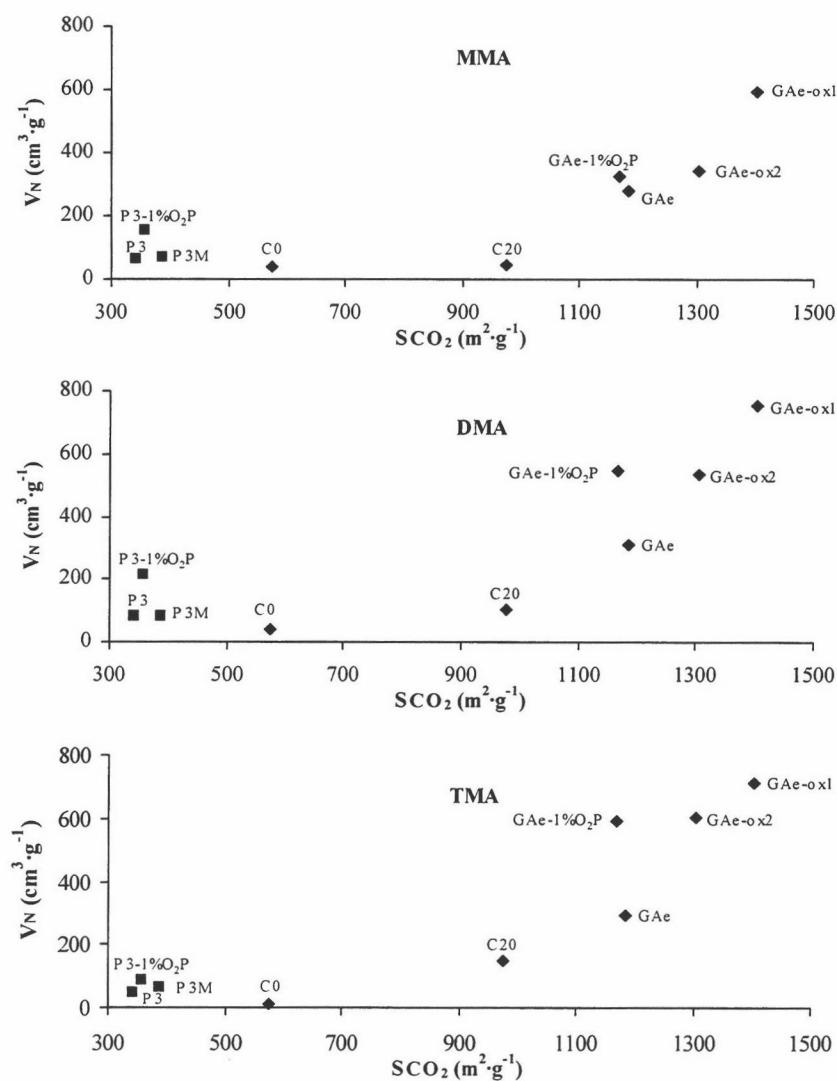


Figura 1: Volúmenes netos de retención frente a CO_2 .

Es interesante observar cómo de la tendencia general de la Figura 1 se desvían, en diferente grado, los datos experimentales correspondientes a las muestras que fueron tratadas mediante plasma (GAe-1%O₂P y P3-1%O₂P). Ello es probablemente debido a que, tal y como se comentó en el Capítulo II, el tratamiento con plasma afecta casi en exclusividad a la parte externa de las muestras de modo que en estas los adsorbatos tienen más fácil acceso a los centros activos. De ahí que la desviación de la tendencia general suponga un aumento en los valores de V_N .

Los valores del parámetro V_s a 553 K, como un ejemplo, se recogen en la Tabla 1. Los valores de dicho parámetro para el resto de temperaturas están recogidos en el Apéndice (Tablas 8-13).

Tabla 1: Constantes de equilibrio del proceso de adsorción de las metilaminas a 553 K.

Muestra	V_s (cm ³ ·m ⁻² ·g ⁻¹)		
	MMA	DMA	TMA
GAe	0.238	0.262	0.248
GAe-ox1	0.425	0.536	0.507
GAe-ox2	0.264	0.409	0.462
GAe-1%O ₂ P	0.279	0.471	0.509
C0	0.037	0.039	0.020
C20	0.045	0.104	0.150
P3M	0.179	0.208	0.165
P3	0.178	0.235	0.129
P3-1%O ₂ P	0.426	0.602	0.234

La tendencia que se observa a esta temperatura se mantiene para las temperaturas restantes, de modo que las muestras C0 y C20 son las que presentan los menores valores, lo cual puede atribuirse en principio a la existencia de las constricciones que ya han sido comentadas, pero el hecho de que V_s sea inferior en la muestra C20 que en las muestras de la serie P debe estar relacionado con los grupos

químicos superficiales ya que, de no ser así, estas muestras deberían presentar menores valores de V_s que la muestra C20, dada su estructura microporosa más estrecha. Sin embargo, mientras que en la muestra C20 los grupos químicos son fundamentalmente de naturaleza básica y los ácidos casi inexistentes, en las muestras de la serie P los grupos ácidos son los predominantes (véase Tabla 2 del Capítulo II). Es interesante destacar que las dos muestras obtenidas mediante tratamientos con plasma presentan, con respecto a las muestras de las que provienen, un aumento muy destacable en los valores de V_s , el cual es más significativo aún en la muestra P3-1%O₂P. Ello es debido, de nuevo, al efecto exclusivamente externo del plasma que facilita el acceso de los adsorbatos a los centros activos en estas muestras.

Los valores de la entalpía estándar de adsorción se han determinado utilizando la Ecuación 3, para lo cual se ha calculado la pendiente de la recta obtenida al representar los valores de $\ln V_s$ frente a $1/T$. En la Figura 2 aparecen algunas de estas gráficas y los valores obtenidos del parámetro ΔH_A^0 se han recogido en la Tabla 2. El resto de las representaciones se encuentran recogidas en el Apéndice (Figuras 1-3).

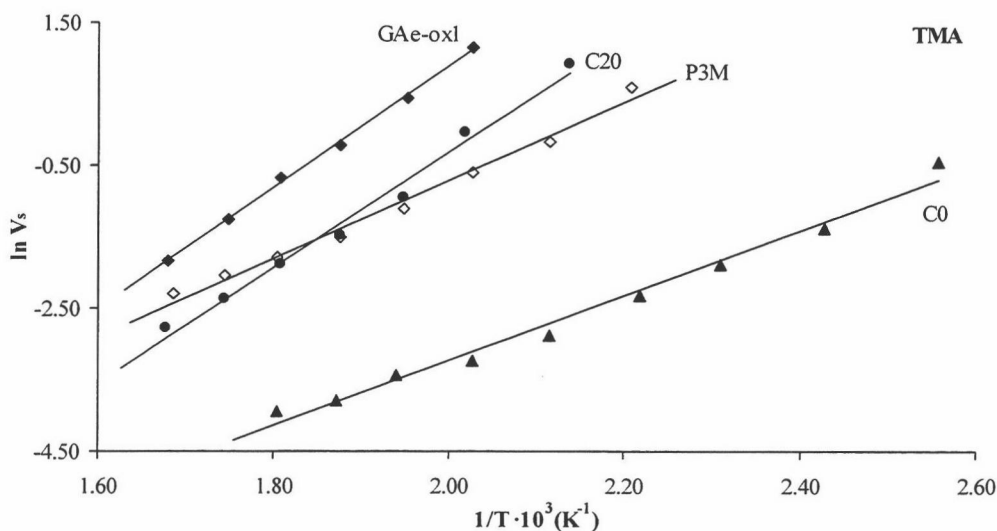


Figura 2: Representaciones del \ln de V_s frente a $1/T$ para algunas de las muestras.

Tabla 2: Entalpía de adsorción de las metilaminas.

Muestra	$-\Delta H_a^0$ (kJ·mol ⁻¹)		
	MMA	DMA	TMA
GAe	44.2	67.8	51.5
GAe-ox1	63.2	77.5	70.3
GAe-ox2	60.2	63.9	59.1
GAe-1%O ₂ P	47.5	79.8	58.5
C0	35.6	46.6	37.8
C20	34.7	50.6	67.4
P3M	31.5	45.9	45.2
P3	45.6	57.5	65.1
P3-1%O ₂ P	42.6	59.4	45.9

La tendencia general de estos datos no es fácilmente explicable a primera vista. Así, si la adsorción se produce mediante interacciones no específicas debería esperarse que el proceso fuera más exotérmico en el orden: MMA<DMA<TMA, ya que esta es la secuencia en que aumenta la polarizabilidad y el tamaño molecular²⁰ (Tabla 14 del Apéndice). A la vista de que no es esta la secuencia, cabría pensar que el proceso está fundamentalmente controlado por interacciones de tipo específico. En este caso, si la interacción fuera de tipo ácido-base, el orden que debería aparecer sería: TMA<MMA<DMA, y en el caso de que la interacción fuera de tipo dipolo-dipolo: TMA<DMA<MMA, ya que esas son las secuencias crecientes de las constantes básicas y los momentos dipolares de los adsorbatos²⁰, respectivamente (Tabla 14 del Apéndice). Ninguna de estas secuencias es la que se observa, y no sólo este hecho es destacable, sino que también la forma en que varía ΔH_A^0 es difícilmente secuenciable de forma unívoca. Todo ello induce a pensar que la adsorción se produce mediante un proceso combinado compuesto tanto de interacciones específicas como de no específicas,²¹⁻²⁵ de modo que el porcentaje de participación de cada una de ellas es variable en cada sistema adsorbato-adsorbente. Se hace, por ello, deseable poder discriminar cuantitativamente entre los dos tipos de interacción con objeto de poder llegar a conclusiones referentes al sistema adsorbato-adsorbente objeto de estudio.

Esta posibilidad de discriminación no es un objetivo fácil en el caso de la entalpía del proceso, si bien, aunque de forma indirecta, se puede obtener a partir de la energía libre estándar, ΔG°_A . Es por ello por lo que se ha determinado mediante la Ecuación 4 el valor de este parámetro. Una vez conocido el parámetro ΔG°_A , la componente específica del mismo, ΔG_{sp} , se puede determinar mediante distintos métodos.^{9,18,26-29} Entre ellos, se ha utilizado el método propuesto por Donnet¹⁸ ya que es relativamente simple y en general da lugar a resultados que pueden ser considerados aceptables.³⁰ El método en cuestión compara la energía libre estándar de adsorción de la molécula cuya componente específica se quiere determinar con la de n-alcános, que son adsorbatos que sólo pueden dar interacción de tipo no específico.^{14,18} Esta es la razón por la que, como se indicó con anterioridad, se ha estudiado el proceso de adsorción de hidrocarburos lineales, desde n-butano hasta n-heptano, mediante cromatografía gas-sólido inversa en las mismas condiciones en que se estudió la adsorción de las metilaminas. Los parámetros de adsorción mas representativos de dichos hidrocarburos lineales están recogidos en el Apéndice (Tablas 15-22). Para comparar las energías libres estándar de moléculas adsorbidas exclusivamente mediante interacciones no específicas (n-alcános) con las de moléculas que lo pueden hacer mediante interacciones específicas y no específicas se utiliza la siguiente ecuación:

$$\Delta G^{\circ}_A = K (h\nu_s)^{1/2} \alpha_s (h\nu_L)^{1/2} \alpha_L \quad [5]$$

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, y α_s y α_L son las polarizabilidades de deformación. La representación gráfica de ΔG°_A frente a $(h\nu_L)^{1/2} \alpha_L$ para los hidrocarburos lineales da lugar a una línea recta que se utiliza como referencia. A partir de ella, se puede obtener la componente específica, ΔG_{sp} , ya que para aquellas moléculas que se adsorben mediante interacciones específicas, al menos parcialmente, los valores de ordenada quedan por encima de la línea de referencia. La diferencia entre el valor de ordenada para cada molécula capaz de interacción específica y el valor correspondiente al n-alcáno (real o imaginario) para un mismo valor de abscisa (es decir a igual valor de $(h\nu_L)^{1/2} \alpha_L$) permite obtener el valor de la componente específica de la

energía libre estándar, ΔG_{sp} . Por tanto, el modo de obtención de ΔG_{sp} es un método gráfico que consiste en trazar desde el valor de ΔG_A^0 de una molécula determinada una línea perpendicular al eje de abscisas hasta que intercepte la línea recta correspondiente a los hidrocarburos lineales. La diferencia entre el valor de ΔG_A^0 de la molécula en cuestión y aquel del punto de intersección da lugar al valor de ΔG_{sp} . En la Figura 3 se recoge a modo de ejemplo una de las representaciones gráficas que resultan al aplicar este método. En todos los casos se obtuvieron representaciones similares a esta que están recogidas en el Apéndice (Figuras 4-6).

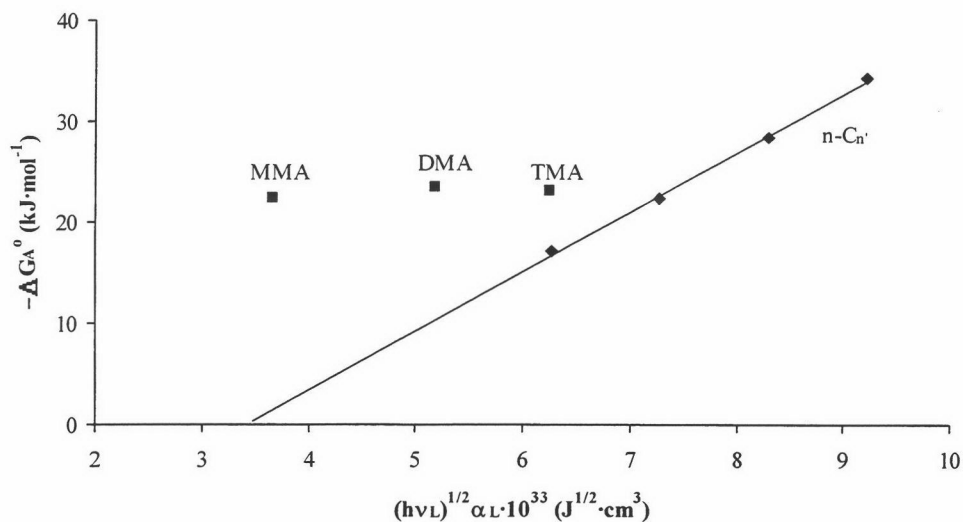


Figura 3: Aplicación del método de Donnet a la muestra GAe-ox1 a 553 K.

En la Tabla 3 están recogidos los datos de la energía libre estándar del proceso a 553 K, obtenidos mediante la Ecuación 4, así como la componente específica de la misma expresada como porcentaje del total. Los datos de la energía libre estándar y el porcentaje de interacción específica a las restantes temperaturas están recogidos en el Apéndice (Tablas 23-28).

Tabla 3: Componente específica de la energía libre (%) y energía libre de adsorción a 553 K.

Muestra	MMA		DMA		TMA	
	%	$-\Delta G_A^0$ (kJ·mol ⁻¹)	%	$-\Delta G_A^0$ (kJ·mol ⁻¹)	%	$-\Delta G_A^0$ (kJ·mol ⁻¹)
GAe	98	19.6	46	20.0	9	19.8
GAe-ox1	93	22.3	55	23.3	28	23.1
GAe-ox2	100	20.1	62	22.1	33	22.7
GAe-1%O ₂ P	88	20.3	48	22.7	20	23.1
C0	86	11.0	44	11.3	4	8.2
C20	94	11.9	24	15.8	-	17.5
P3M	76	18.3	45	19.0	19	17.9
P3	52	18.3	32	19.5	2	16.8
P3-1%O ₂ P	74	22.3	54	23.9	24	19.5

De los datos de esta tabla resulta evidente que, en la gran mayoría de las muestras, la adsorción de MMA se produce fundamentalmente mediante interacciones de tipo específico. Asimismo, este tipo de interacciones son, para este adsorbato, casi exclusivas en las muestras de la serie GAe y en C20, a pesar de que en esta última el contenido en grupos ácidos es muy pequeño (Tabla 2 del Capítulo II). En el resto de las muestras la contribución específica es algo inferior aunque es la predominante, si bien no se puede olvidar que en estas los volúmenes de retención, y por tanto los grados de adsorción, son pequeños (véase Figura 1) como consecuencia de la existencia de constricciones que impiden el acceso de las moléculas a los grupos químicos responsables de la interacción específica. Es necesario tener en cuenta que si estas constricciones no estuvieran presentes en estas muestras se debería esperar que no existieran grandes diferencias en las cantidades adsorbidas, expresadas como V_N , en las muestras de la serie P y C con respecto a las otras muestras. Este razonamiento está basado en el hecho de que el proceso de adsorción se produce a cubrimiento cero y, por tanto, el número de grupos ácidos, incluso en aquellas muestras que tienen una cantidad de ellos muy pequeña, debería ser suficiente para que todas las moléculas de MMA se adsorbieran mediante interacciones específicas.

Un segundo aspecto interesante de los datos de la Tabla 3 es que la contribución específica, ΔG_{sp} , disminuye en el orden MMA>DMA>TMA, el cual coincide con la tendencia que presentan los valores del momento dipolar de los adsorbatos, lo que sugiere que la interacción específica es de tipo dipolo-dipolo. Este tipo de interacción debe tener su origen en la existencia en los adsorbatos de un momento dipolar, que es consecuencia de la existencia de un par de electrones no compartidos sobre el átomo de nitrógeno y de la diferencia de electronegatividad entre los átomos de nitrógeno, carbono e hidrógeno. La carga negativa del dipolo queda situada en las proximidades del nitrógeno mientras que la positiva se sitúa cerca de los átomos de carbono e hidrógeno. La interacción de las moléculas de adsorbato con los grupos de oxígeno superficiales puede tener lugar de diversas formas. Las interacciones más probables con grupos carboxilo puede ocurrir entre la carga negativa situada en el átomo de nitrógeno y la carga positiva situada en el hidrógeno del grupo carboxilo (Diagrama 1a), o bien mediante la carga positiva de la amina al interactuar con la negativa del átomo de oxígeno (Diagrama 1b) del grupo OH o del grupo CO.

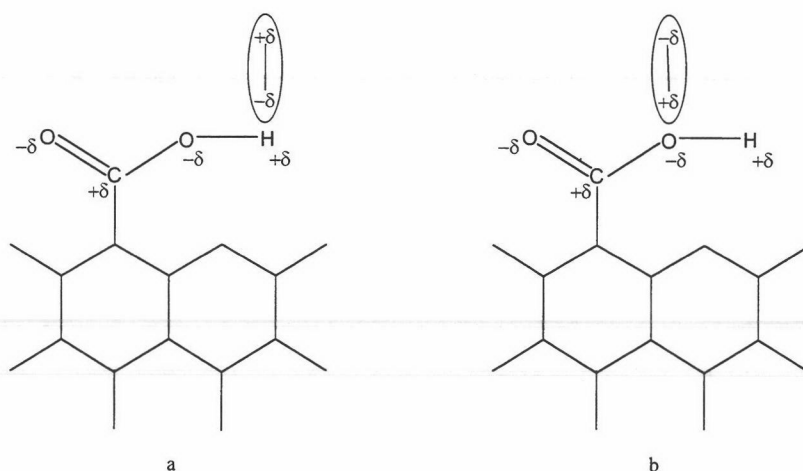


Diagrama 1

Sobre grupos lactónicos, la interacción será más probable en ambos átomos de oxígeno mediante la carga positiva de las metilaminas (Diagrama 2a). Asimismo, parece posible aunque menos probable, en el átomo de carbono del grupo lactónico mediante la carga negativa del nitrógeno de la metilamina (Diagrama 2b).

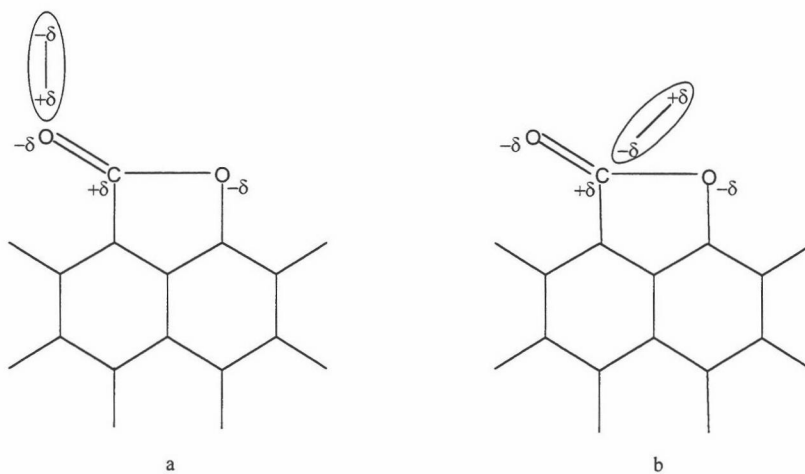


Diagrama 2

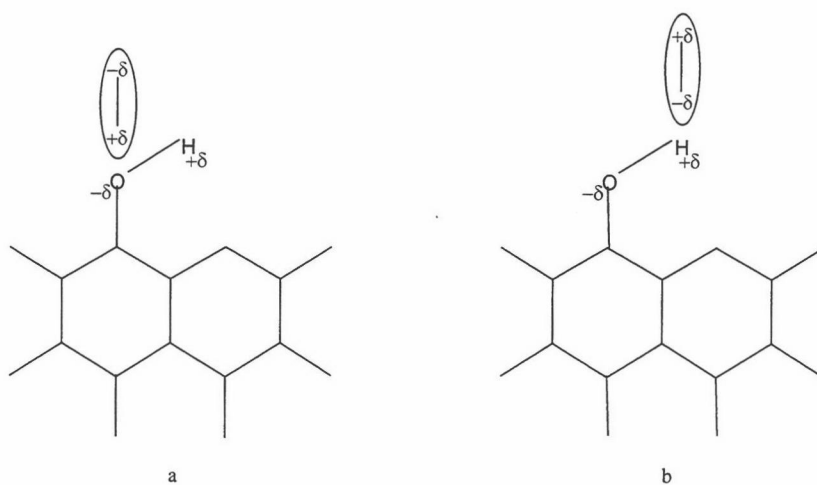


Diagrama 3

Con grupos fenólicos es asimismo probable que se produzcan dos tipos de interacciones: mediante la carga positiva de la amina con la negativa del oxígeno del grupo fenólico (Diagrama 3a) o bien entre la carga positiva del átomo de hidrógeno del grupo fenólico y la negativa situada en el átomo de nitrógeno de la metilamina (Diagrama 3b).

Una interacción de tipo físico como la que se propone debe disminuir conforme aumenta la temperatura. En la Figura 4 se representa la variación de ΔG_{sp} con la temperatura absoluta para la muestra GAe-ox2, a modo de ejemplo. Las representaciones para el resto de las muestras están recogidas en el Apéndice (Figuras 7-14). Se puede observar que la tendencia se mantiene en todo el intervalo de temperaturas, y que, para un mismo adsorbato, la contribución a la interacción específica disminuye en valor absoluto conforme aumenta la temperatura. Estos datos apoyan la idea de que el tipo de interacción adsorbato-adsorbente es de naturaleza física, probablemente de tipo dipolo-dipolo, y no de tipo químico.

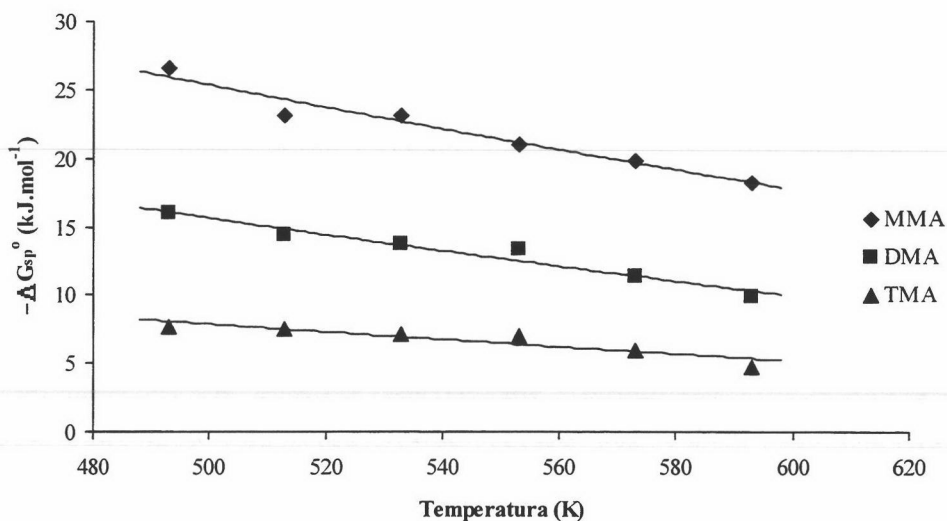


Figura 4: Variación de la componente específica de la energía libre de adsorción con la temperatura para la muestra GAe-ox2.

La comparación de los datos de la Tabla 3 con los de la Tabla 2 permite comprobar que, aunque la MMA se adsorbe fundamentalmente mediante interacciones específicas, el proceso es más exotérmico para la adsorción tanto de DMA como de TMA, a pesar de que en estos últimos adsorbatos el porcentaje de interacción específica es sensiblemente inferior. Este hecho es particularmente evidente si se compara MMA y TMA, pues en el caso de esta última el porcentaje de interacción específica no llega en ningún caso al 30%, a pesar de lo cual la entalpía estándar es más negativa en todos los casos para TMA que para MMA (a excepción de GAe-ox2, para el que ambos adsorbatos dan lugar a valores muy próximos). En otros términos, estos datos significan que, contrariamente a lo que se pudiera esperar, un proceso de adsorción controlado mediante interacciones específicas no tiene que ser necesariamente más exotérmico que otro controlado mediante interacciones no específicas. Esta afirmación puede resultar, a primera vista, un tanto sorprendente por cuanto en un proceso no específico las fuerzas que intervienen son las más débiles. La resolución de esta aparente paradoja se consigue si se tiene en cuenta que el proceso de adsorción se ha estudiado a concentraciones de adsorbato muy bajas (cubrimiento cero) por lo que las moléculas se podrán adsorber en los centros que sean más activos. Desde este punto de vista podría pensarse que estos centros son los grupos químicos superficiales (interacciones específicas) pero también lo pueden ser los poros siempre que sus dimensiones sean próximas a la dimensión molecular. Cuando este hecho ocurre, la entalpía de adsorción se incrementa sensiblemente por efecto de las paredes del poro, a lo cual se denomina efecto de la curvatura superficial.³¹ Teniendo en cuenta este efecto se puede llegar a una relación que liga la variación de las energías de adsorción de tipo van der Waals con el radio de curvatura de la superficie de modo que:

$$\frac{W_c}{W_o} = \left(1 - \frac{d}{2a}\right)^{-3} \quad [6]$$

en donde W_o y W_c son las entalpías de adsorción en una superficie plana y curva, respectivamente, y d y a son los radios molecular y del poro, respectivamente. La energía relativa de adsorción W_c/W_o es una función de d/a en el intervalo $0 < d/a < 1$, de modo que la entalpía relativa de adsorción aumenta monótonicamente para un

determinado tamaño molecular cuando el tamaño del poro disminuye aproximándose al valor de d (Figura 5). Si el radio del poro tiende a un valor infinito, $a \rightarrow \infty$, entonces d/a tiende a 0, por lo que la entalpía de adsorción relativa es igual a la unidad; es decir, $W_c = W_o$, que corresponde a un proceso de adsorción en una superficie ideal completamente plana. Sin embargo, en el caso ideal de que el radio molecular, d , y el radio del poro, a , tiendan a coincidir, el valor de la energía relativa aumenta hasta un valor máximo 8 veces superior a la entalpía de adsorción en una superficie plana.

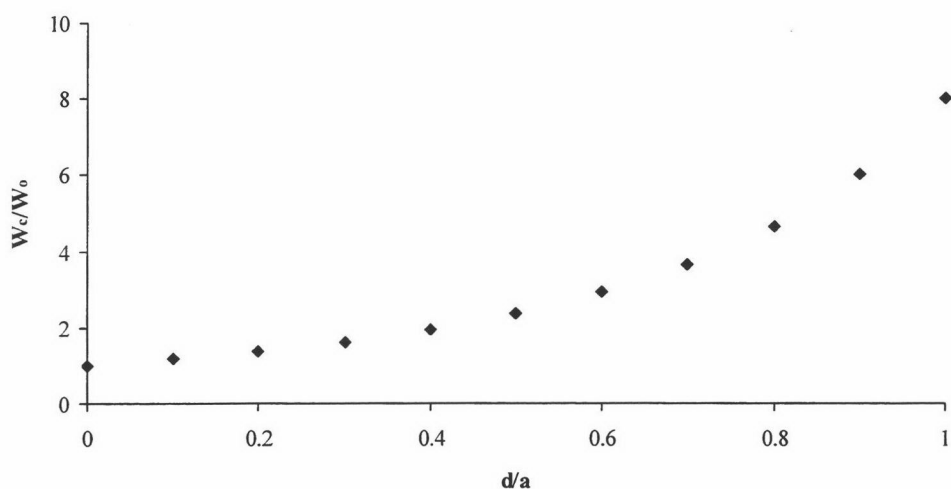


Figura 5: Variación de la energía relativa de adsorción con la relación entre el tamaño molecular y las dimensiones del poro.

De acuerdo con esto, la entalpía del proceso puede alcanzar valores que superan con creces los valores que pudieran ser esperados para un proceso no específico^{14,23,31,32} cuando el tamaño molecular se hace comparable al tamaño del poro. Este es el hecho que justifica el que moléculas que producen interacciones fundamentalmente no específicas, como en este caso ocurre con DMA y TMA, se puedan adsorber más exotérmicamente que otras que se adsorben mediante interacciones predominantemente específicas, como es el caso de la MMA. No debe de perderse de vista en este aspecto que los adsorbentes que se han utilizado presentan una distribución multimodal de microporos por lo que la probabilidad de que los adsorbatos encuentren un poro de

tamaño próximo al molecular debe de ser elevada. La conclusión que finalmente resulta de estos hechos es que, aunque las diferencias son pequeñas, ocurre que en muchas ocasiones el proceso de adsorción de DMA y TMA está más favorecido, desde el punto de vista termodinámico, que el de MMA, a pesar de que esta última se adsorbe fundamentalmente mediante interacciones específicas. Además, por lo indicado con anterioridad con respecto a la entalpía estándar de adsorción, se puede concluir que dicho parámetro no es el criterio adecuado para discernir entre adsorción específica y no específica.

Se ha llegado a la conclusión de que la adsorción de las metilaminas se produce mediante un proceso que consta de interacciones de tipo específico y no específico. Esto significa que los valores de V_s , recogidos en la Tabla 1, constan de dos términos, $(V_s)_{nsp}$, no específico, y $(V_s)_{sp}$, específico, cuya suma es igual al valor total que aparece en la Tabla 1. Dado que las interacciones específicas son consecuencia de la presencia de grupos químicos superficiales en los adsorbentes y de la naturaleza de los adsorbatos, es razonable pensar que debe existir relación entre el contenido en grupos químicos de naturaleza ácida de los adsorbentes y $(V_s)_{sp}$. La determinación de este parámetro es un proceso simple que consiste en transformar los valores de ΔG_{sp} , obtenidos al aplicar el método de Donnet, en $(V_s)_{sp}$ mediante la Ecuación 4, que ahora se escribe como:

$$(V_s)_{sp} = 33.4 \times 10^{-10} e^{-\frac{\Delta G_{sp}^0}{RT}} \quad [7]$$

La representación gráfica de los valores de $(V_s)_{sp}$, que se obtienen de esta ecuación, frente al contenido en grupos ácidos (Tabla 2, Capítulo II) da lugar a las representaciones que aparecen recogidas en la Figura 6. En ella se observa que para los tres adsorbatos la contribución específica $(V_s)_{sp}$ aumenta linealmente conforme lo hace el contenido en grupos químicos de naturaleza ácida. En las tres gráficas, pero particularmente en la correspondiente a la MMA, se observa asimismo que la muestra obtenida mediante tratamiento con plasma se desvía de la tendencia general. Este hecho es consecuencia de que una parte muy significativa de los grupos químicos valorados volumétricamente han sido eliminados previamente en el proceso de acondicionamiento

de la columna en el cromatógrafo. Como se ha discutido en el Capítulo II, esta muestra presenta la mayor cantidad de grupos ácidos, pero estos son relativamente lábiles y se desorben parcialmente en las experiencias de DTP a temperaturas relativamente bajas (véase Figura 6a del Capítulo II). Por esta razón cuando dicha muestra se somete a acondicionamiento en el cromatógrafo a 613 K en flujo de N_2 durante 12 horas, gran parte de dichos grupos se eliminan, quedando en la muestra un contenido en grupos ácidos similar al de la muestra GAe.

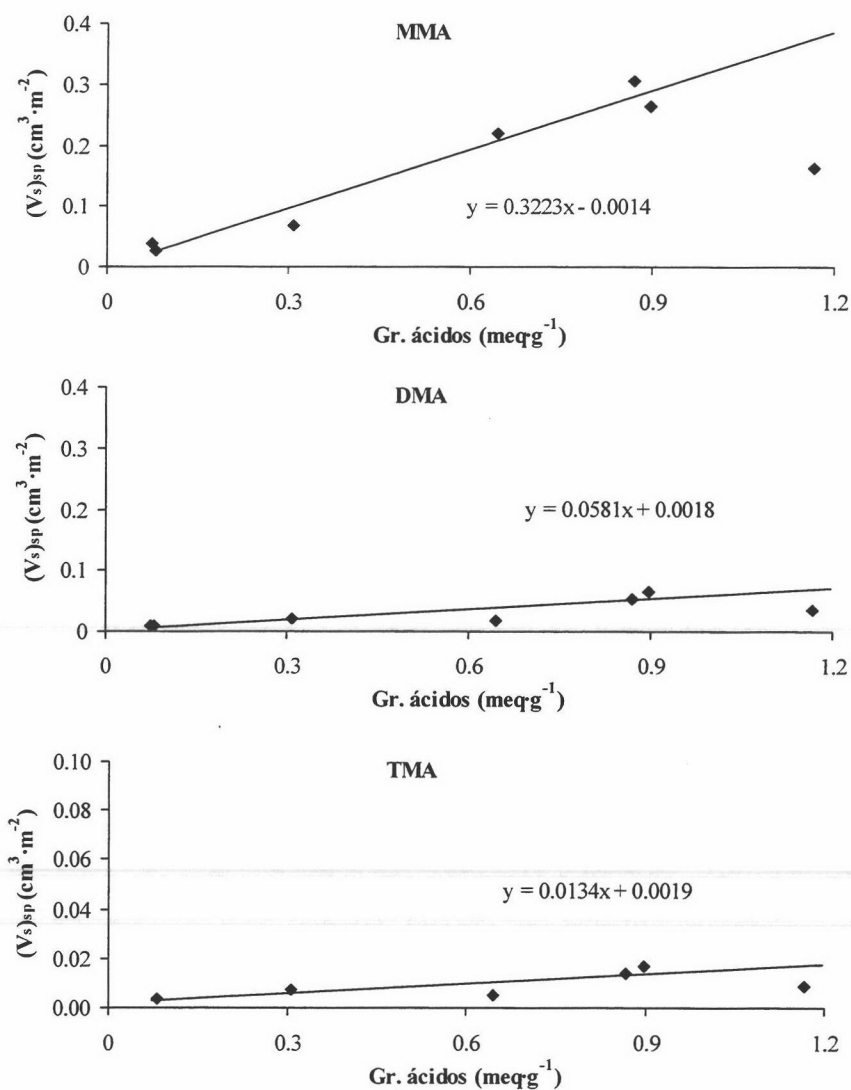


Figura 6: $(V_s)_{sp}$ en función del número de grupos ácidos superficiales.

Por otra parte, si se comparan las tendencias lineales que aparecen para los tres adsorbatos en la Figura 6, se observa que la pendiente disminuye en el orden MMA>DMA>TMA, lo que significa que el calor desprendido por grupo ácido superficial es superior en el proceso de adsorción específica de la MMA. Pero además, se puede observar que la pendiente de estas representaciones varía de igual modo que lo hace la componente específica de la energía libre de adsorción, y, de acuerdo con lo indicado hasta aquí, la secuencia es la misma que siguen los momentos dipolares de los tres adsorbatos. Estos datos refuerzan la hipótesis que anteriormente se estableció, es decir, que la interacción específica adsorbato-adsorbente es fundamentalmente de tipo dipolo-dipolo.

4.- CONCLUSIONES

- La adsorción de metilaminas es un proceso que tiene lugar mediante interacciones tanto de tipo específico (relacionada con la presencia de grupos superficiales ácidos en el adsorbente) como no específico.
- La adsorción de MMA se produce casi en su totalidad mediante interacciones de tipo específico. En el caso de la DMA y TMA existe una participación significativa de interacciones específicas y no específicas, siendo estas últimas las predominantes en el caso de la TMA.
- El valor de ΔH_A^0 no es un criterio adecuado para discernir entre interacciones de tipo específico y no específico, ya que, en las condiciones experimentales en que se ha llevado a cabo el estudio (cubrimiento cero), el proceso de adsorción en poros puede ser más exotérmico que el producido en grupos químicos.
- Los datos experimentales apoyan la hipótesis de que la interacción específica es fundamentalmente de tipo dipolo-dipolo.

5.- REFERENCIAS

1. D. R. Corbin; S. Schwarz; G. C. Sonnichsen. *Catalysis Today* **37**, 71, 1997.
2. M. C. Ilaó; H. Yamamoto; K. Segawa. *J. of Catalysis* **161**, 20, 1996.
3. R. D. Shanon; M. Jr. Keane; L. Abrams; R. H. Staley; T. E. Grier; G. C. Sonnichsen. *J. of Catalysis* **115**, 79, 1989.
4. *Ullmans' s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. VCH Verlagsgesellschaft mbH; Weinheim. Alemania, 1988. Vol A16.
5. F. Rodriguez Reinoso, en *Introduction to Carbon Technologies*, p. 35. Editado por H. Marsh, E. A. Heintz y F. Rodriguez Reinoso. Secretariado de Publicaciones. Universidad de Alicante. Alicante, 1997.
6. S. K. Verma; P. L. Walker, Jr. *Carbon* **30**, 829, 1992.
7. E. Papirer; E. Brendle; F. Ozil; H. Balard. *Carbon* **37**, 1265, 1999.
8. F. Carrasco Marín; M. Domingo García; I. Fernández Morales; F. J. López Garzón. *Carbon* **29**, 629, 1991.
9. J. Jagiello; T. Badosz; J. A. Schwarz. *Carbon* **30**, 63, 1992.
10. E. Papirer; L. Sheng; H. Balard; J. Jagiello. *Carbon* **29**, 1135, 1991.
11. J. R. Conder; C. L. Young, en *Physicochemical Measurements by Gas Chromatography*. Wiley. New York, 1979.
12. A. V. Kiselev; Y. I. Yashin. *Gas Adsorption Chromatography*. Plenum Press. New York, 1969.
13. W. Rudzinski; D. H. Everett en *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*. Academic Press. London. 1992.
14. F. J. López Garzón; M. Domingo García, en *Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents*, p. 517. Editado por A. Dabrowski y V. A. Tertykh. Elsevier. Amsterdam, 1996.
15. M. G. Newman. *J. Chem. Educ.* **53**, 708, 1976.
16. M. Domingo García; I. Fernández Morales; F. J. López Garzón; C. Moreno Castilla; M. J. Prados Ramirez. *J. of Colloid and Interface Sci.* **136**, 160, 1990.
17. F. J. López Garzón; M. Pyda; M. Domingo García. *Langmuir* **9**, 531, 1993.
18. J-B. Donnet; S-J. Park. *Carbon* **29**, 955, 1991.

19. M. Domingo García; I. Fernández Morales; F. J. López Garzón; C. Moreno Castilla; M. Pyda. *J. of Colloid and Interface Sci.* **176**, 128, 1995.
20. *Handbook of Chemistry and Physics, 72nd Edition*. Editado por R.D. Lide. CRC Press. Boca Raton, 1995.
21. E. Brendle; J. Dentzer; E. Papirer. *J. of Colloid and Interface Sci.* **199**, 63, 1998.
22. H. Barthel; L. Rosch; J. Weiss; A. Khalfi; H. Balard; E. Papirer. *Composite Interfaces* **6**, 27, 1999.
23. M. Domingo García; F. J. López Garzón; C. Moreno Castilla; M. Pyda. *J. Phys. Chem. B* **101**, 8191, 1997.
24. H. Balard; E. Papirer; A. Khalfi; H. Barthel. *Composite Interfaces* **6**, 19, 1999.
25. E. Papirer; E. Brendle; H. Balard; C. Vergelati. *J. of Adhesion Sci. and Technology* **14**, 321, 2000.
26. J. Jagiello; T. Badosz; J. A. Schwarz. *J. of Colloid and Interface Sci.* **151**, 433, 1992.
27. S. Dong; M. Brondle; J-B. Donnet. *Chromatographia* **28**, 469, 1989.
28. Voelkel, A, en *Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents*, 465. Editado por A. Dabrowski y V. A. Tertykh. Elsevier. Amsterdam, 1996.
29. C. Saint Flour; E. Papirer. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **21**, 666, 1982.
30. M. A. Montes Morán. *Modificación de fibras de carbono mediante plasma: efecto sobre las propiedades superficiales e interfaciales*. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo, 1997.
31. E. G. Derouanne; J. M. André; A. A. Lucas. *J. Catalysis* **110**, 58, 1988.
32. E. G. Derouanne. *J. of Molecular Catalysis* **134**, 29, 1998.
33. D.R. Corbin; S.S. Schwarz; G.C. Sonnichsen. *Catalysis Today* **37**, 71, 1997.

APÉNDICE

CAPÍTULO IV



Tabla 1 (Apéndice): Volúmenes netos de retención de las metilaminas a 473 K.

Muestra	V_N (cm ³ ·g ⁻¹)		
	MMA	DMA	TMA
GAe	1291	3993	-
GAe-ox1	-	-	-
GAe-ox2	4496	5335	-
GAe-1%O ₂ P	2067	2498	-
C0	73	97	42
C20	144	725	2415
P3M	219	640	329
P3	305	738	374
P3-1%O ₂ P	928	2278	701

Tabla 2 (Apéndice): Volúmenes netos de retención de las metilaminas a 493 K.

Muestra	V_N (cm ³ ·g ⁻¹)		
	MMA	DMA	TMA
GAe	1045	1494	1753
GAe-ox1	3944	6497	4361
GAe-ox2	2097	2704	2523
GAe-1%O ₂ P	1217	-	2626
C0	54	68	36
C20	101	382	941
P3M	150	303	213
P3	200	366	206
P3-1%O ₂ P	462	943	314

Tabla 3 (Apéndice): Volúmenes netos de retención de las metilaminas a 513 K.

Muestra	V_N (cm ³ ·g ⁻¹)		
	MMA	DMA	TMA
GAe	578	875	839
GAe-ox1	2160	3026	2175
GAe-ox2	882	1386	1562
GAe-1%O ₂ P	704	2498	1501
C0	45	54	33
C20	71	234	374
P3M	109	163	130
P3	121	199	95
P3-1%O ₂ P	324	529	198

Tabla 4 (Apéndice): Volúmenes netos de retención de las metilaminas a 533 K.

Muestra	V_N (cm ³ ·g ⁻¹)		
	MMA	DMA	TMA
GAe	366	459	514
GAe-ox1	985	1963	1123
GAe-ox2	647	796	917
GAe-1%O ₂ P	506	1174	819
C0	42	46	30
C20	56	156	218
P3M	81	124	85
P3	86	111	64
P3-1%O ₂ P	200	312	120

Tabla 5 (Apéndice): Volúmenes netos de retención de las metilaminas a 553 K.

Muestra	V_N (cm ³ ·g ⁻¹)		
	MMA	DMA	TMA
GAe	283	311	294
GAe-ox1	597	752	711
GAe-ox2	344	534	603
GAe-1%O ₂ P	326	550	594
C0	39	40	28
C20	44	102	147
P3M	70	81	64
P3	61	81	44
P3-1%O ₂ P	152	215	84

Tabla 6 (Apéndice): Volúmenes netos de retención de las metilaminas a 573 K.

Muestra	V_N (cm ³ ·g ⁻¹)		
	MMA	DMA	TMA
GAe	-	-	221
GAe-ox1	402	432	398
GAe-ox2	256	288	344
GAe-1%O ₂ P	232	377	357
C0	36	37	27
C20	41	79	92
P3M	55	70	50
P3	56	65	34
P3-1%O ₂ P	124	144	77

Tabla 7 (Apéndice): Volúmenes netos de retención de las metilaminas a 593 K.

Muestra	V_N (cm ³ ·g ⁻¹)		
	MMA	DMA	TMA
GAe	-	-	169
GAe-ox1	301	281	220
GAe-ox2	207	196	218
GAe-1%O ₂ P	171	204	229
C0	34	35	27
C20	33	56	60
P3M	50	56	39
P3	31	46	26
P3-1%O ₂ P	94	91	59

Tabla 8 (Apéndice): Constantes de equilibrio del proceso de adsorción de las metilaminas a 473 K.

Muestra	V_s (cm ³ ·m ⁻² ·g ⁻¹)		
	MMA	DMA	TMA
GAe	1.089	3.370	-
GAe-ox1	-	-	-
GAe-ox2	3.448	4.091	-
GAe-1%O ₂ P	1.772	-	-
C0	0.126	0.168	0.073
C20	0.147	0.742	2.472
P3M	0.562	1.646	0.845
P3	0.891	2.151	1.090
P3-1%O ₂ P	2.592	6.362	1.958

Tabla 9 (Apéndice): Constantes de equilibrio del proceso de adsorción de las metilaminas a 493 K.

Muestra	Vs ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$)		
	MMA	DMA	TMA
GAe	0.882	1.261	1.479
GAe-ox1	2.811	4.609	3.108
GAe-ox2	1.608	2.074	1.935
GAe-1%O ₂ P	1.042	-	2.250
C0	0.094	0.117	0.062
C20	0.104	0.391	2.472
P3M	0.385	0.778	0.548
P3	0.584	1.066	0.600
P3-1%O ₂ P	1.292	2.634	0.878

Tabla 10 (Apéndice): Constantes de equilibrio del proceso de adsorción de las metilaminas a 513 K.

Muestra	Vs ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$)		
	MMA	DMA	TMA
GAe	0.487	0.738	0.708
GAe-ox1	1.540	2.157	1.550
GAe-ox2	0.676	1.063	1.198
GAe-1%O ₂ P	0.604	2.140	1.286
C0	0.078	0.095	0.057
C20	0.073	0.240	0.383
P3M	0.280	0.420	0.334
P3	0.352	0.580	0.276
P3-1%O ₂ P	0.905	1.477	0.554

Tabla 11 (Apéndice): Constantes de equilibrio del proceso de adsorción de las metilaminas a 533 K.

Muestra	Vs ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$)		
	MMA	DMA	TMA
GAe	0.309	0.388	0.434
GAe-ox1	0.702	1.399	0.800
GAe-ox2	0.496	0.610	0.703
GAe-1%O ₂ P	0.434	1.006	0.702
C0	0.073	0.080	0.053
C20	0.057	0.160	0.223
P3M	0.209	0.318	0.219
P3	0.252	0.324	0.186
P3-1%O ₂ P	0.559	0.871	0.336

Tabla 12 (Apéndice): Constantes de equilibrio del proceso de adsorción de las metilaminas a 573 K.

Muestra	Vs ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$)		
	MMA	DMA	TMA
GAe	-	-	0.187
GAe-ox1	0.286	0.308	0.284
GAe-ox2	0.196	0.221	0.264
GAe-1%O ₂ P	0.199	0.323	0.306
C0	0.062	0.064	0.048
C20	0.042	0.081	0.094
P3M	0.141	0.181	0.129
P3	0.163	0.189	0.098
P3-1%O ₂ P	0.347	0.401	0.215

Tabla 13 (Apéndice): Constantes de equilibrio del proceso de adsorción de las metilaminas a 593 K.

Muestra	Vs ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$)		
	MMA	DMA	TMA
GAe	-	-	0.143
GAe-ox1	0.215	0.200	0.157
GAe-ox2	0.158	0.150	0.167
GAe-1%O ₂ P	0.147	0.175	0.197
C0	0.060	0.061	0.047
C20	0.033	0.058	0.062
P3M	0.128	0.144	0.101
P3	0.091	0.135	0.077
P3-1%O ₂ P	0.263	0.254	0.165

Tabla 14 (Apéndice): Propiedades físicas y químicas más importantes de las metilaminas.²⁰

	MMA	DMA	TMA
Tamaño* (nm)	0.37 x 0.39 x 0.44	0.39 x 0.47 x 0.60	0.39 x 0.47 x 0.61
α ($\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{V}^{-2}$) $\cdot 10^{40}$	4.46	7.09	9.07
μ (D)	1.31	1.01	0.612
k_b	$3.7 \cdot 10^{-4}$	$5.41 \cdot 10^{-4}$	$6.45 \cdot 10^{-5}$
Punto de ebullición (K)	267	280	276

* Obtenido de Referencia 33.

Tabla 15 (Apéndice): Constantes de equilibrio del proceso de adsorción ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$) y entalpías estándar de adsorción ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) de los hidrocarburos lineales a 473 K.

Muestra	n-C ₄		n-C ₅		n-C ₆		n-C ₇	
	V _S	ΔG_A°	V _S	ΔG_A°	V _S	ΔG_A°	V _S	ΔG_A°
GAe	0.917	22.1	6.520	29.8	-	-	-	-
GAe-ox1	0.580	20.3	4.433	28.3	-	-	-	-
GAe-ox2	0.597	20.4	3.614	27.5	-	-	-	-
GAe-1%O ₂ P	0.798	21.5	8.354	30.8	-	-	-	-
C0	0.093	13.1	0.307	17.8	2.927	26.6	-	-
C20	3.125	26.9	20.092	34.2	-	-	-	-
P3M	0.355	18.3	1.332	23.5	5.781	29.3	-	-
P3	0.414	18.9	1.125	22.9	4.162	28.0	-	-
P3-1%O ₂ P	-	-	1.088	22.7	3.854	27.7	9.160	31.1

Tabla 16 (Apéndice): Constantes de equilibrio del proceso de adsorción ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$) y entalpías estándar de adsorción ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) de los hidrocarburos lineales a 493 K.

Muestra	n-C ₄		n-C ₅		n-C ₆		n-C ₇	
	V _S	ΔG_A°	V _S	ΔG_A°	V _S	ΔG_A°	V _S	ΔG_A°
GAe	0.542	20.8	3.144	28.0	-	-	-	-
GAe-ox1	0.389	19.5	2.170	26.5	12.501	33.7	-	-
GAe-ox2	0.315	18.6	1.791	25.7	13.450	34.0	-	-
GAe-1%O ₂ P	0.485	20.4	4.163	29.2	-	-	-	-
C0	0.071	12.5	0.186	16.5	1.380	24.7	-	-
C20	1.668	25.4	9.425	32.5	-	-	-	-
P3M	0.205	26.9	0.730	22.1	2.748	27.5	-	-
P3	0.282	18.2	0.620	21.4	1.917	26.0	7.167	31.4
P3-1%O ₂ P	-	-	0.633	21.5	1.903	26.0	3.897	28.9

Tabla 17 (Apéndice): Constantes de equilibrio del proceso de adsorción ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$) y entalpías estándar de adsorción ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) de los hidrocarburos lineales a 513 K.

Muestra	n-C ₄		n-C ₅		n-C ₆		n-C ₇	
	V _S	ΔG_A°	V _S	ΔG_A°	V _S	ΔG_A°	V _S	ΔG_A°
GAe	0.346	19.8	1.691	26.5	10.737	34.4	-	-
GAe-ox1	0.248	18.4	1.145	24.9	5.827	31.8	26.627	38.3
GAe-ox2	0.225	17.9	1.025	24.4	6.192	32.1	-	-
GAe-1%O ₂ P	0.339	19.7	2.181	27.6	-	-	-	-
C0	0.060	12.3	0.130	15.6	0.710	22.8	-	-
C20	0.995	24.3	4.554	30.8	-	-	-	-
P3M	0.131	15.6	0.411	20.5	1.325	25.5	3.785	30.0
P3	0.215	17.7	0.405	20.4	1.005	24.3	3.293	29.4
P3-1%O ₂ P	-	-	0.390	20.3	1.054	24.5	1.956	27.2

Tabla 18 (Apéndice): Constantes de equilibrio del proceso de adsorción ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$) y entalpías estándar de adsorción ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) de los hidrocarburos lineales a 533 K.

Muestra	n-C ₄		n-C ₅		n-C ₆		n-C ₇	
	V _S	ΔG_A°	V _S	ΔG_A°	V _S	ΔG_A°	V _S	ΔG_A°
GAe	0.240	17.9	1.055	25.5	5.221	32.6	26.505	39.8
GAe-ox1	0.175	17.5	0.700	23.7	2.994	30.1	11.946	36.2
GAe-ox2	0.151	16.9	0.611	23.1	3.272	30.5	12.748	36.5
GAe-1%O ₂ P	0.258	19.2	1.229	26.2	-	-	-	-
C0	0.056	12.5	0.109	15.4	0.335	20.4	1.252	26.2
C20	0.607	23.0	2.443	29.2	14.779	37.2	-	-
P3M	0.095	14.8	0.282	19.6	0.749	24.0	1.978	28.3
P3	0.164	17.2	0.296	19.9	0.618	23.1	1.647	27.5
P3-1%O ₂ P	-	-	0.285	19.7	0.664	23.4	0.919	24.9

Tabla 19 (Apéndice): Constantes de equilibrio del proceso de adsorción ($\text{cm}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{g}^{-1}$) y entalpías estándar de adsorción ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) de los hidrocarburos lineales a 553 K.

Muestra	n-C ₄		n-C ₅		n-C ₆		n-C ₇	
	V _S	ΔG_A°	V _S	ΔG_A°	V _S	ΔG_A°	V _S	ΔG_A°
GAe	0.166	17.9	0.634	24.1	2.768	30.9	14.211	38.4
GAe-ox1	0.137	17.1	0.424	22.3	1.604	28.4	5.714	34.2
GAe-ox2	0.11	16.1	0.371	21.6	1.867	29.4	6.384	34.7
GAe-1%O ₂ P	0.192	18.6	0.745	24.8	-	-	-	-
C0	0.052	12.7	0.091	15.2	0.213	19.1	0.620	24.0
C20	0.407	22.1	1.386	27.7	7.178	35.3	-	-
P3M	0.078	14.5	0.199	18.8	0.453	22.6	0.959	26.0
P3	0.132	16.9	0.233	19.5	0.403	22.0	0.955	26.0
P3-1%O ₂ P	0.090	15.1	0.229	19.4	0.421	22.2	0.513	23.1

Tabla 20 (Apéndice): Constantes de equilibrio del proceso de adsorción ($\text{cm}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{g}^{-1}$) y entalpías estándar de adsorción ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) de los hidrocarburos lineales a 573 K.

Muestra	n-C ₄		n-C ₅		n-C ₆		n-C ₇	
	V _S	ΔG_A°	V _S	ΔG_A°	V _S	ΔG_A°	V _S	ΔG_A°
GAe	-	-	0.409	22.9	1.426	28.8	6.876	36.3
GAe-ox1	0.099	16.1	0.293	21.3	0.884	26.6	3.093	32.5
GAe-ox2	0.081	15.2	0.250	20.5	0.989	27.1	3.014	32.4
GAe-1%O ₂ P	0.148	18.1	0.519	24.0	-	-	-	-
C0	0.050	12.9	0.080	15.1	0.131	17.5	0.283	21.1
C20	0.251	20.6	0.807	26.1	4.214	34.0	-	-
P3M	0.070	14.5	0.164	18.5	0.285	21.2	0.607	24.8
P3	0.127	17.3	0.178	18.9	0.301	21.4	0.544	24.2
P3-1%O ₂ P	-	-	0.180	19.0	0.333	21.9	0.362	22.3

Tabla 21 (Apéndice): Constantes de equilibrio del proceso de adsorción ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$) y entalpías estándar de adsorción ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) de los hidrocarburos lineales a 593 K.

Muestra	n-C ₄		n-C ₅		n-C ₆		n-C ₇	
	V _S	ΔG_A°	V _S	ΔG_A°	V _S	ΔG_A°	V _S	ΔG_A°
GAe	-	-	0.271	21.7	0.952	27.8	3.711	34.6
GAe-ox1	0.075	15.4	0.201	20.2	0.536	25.0	1.787	31.0
GAe-ox2	0.066	14.7	0.191	19.9	0.591	25.5	1.852	31.1
GAe-1%O ₂ P	0.117	17.5	0.335	22.7	-	-	-	-
C0	0.049	13.2	0.070	15.0	0.107	17.1	0.200	20.2
C20	0.183	19.7	0.509	24.8	2.277	32.1	-	-
P3M	0.056	13.9	0.135	18.2	0.217	20.6	0.375	23.3
P3	0.101	16.8	0.149	18.7	0.236	21.0	0.329	22.6
P3-1%O ₂ P	-	-	0.158	19.0	0.228	20.8	0.199	20.1

Tabla 22 (Apéndice): Entalpía estándar de adsorción de los hidrocarburos lineales.

Muestra	$-\Delta H_A^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)			
	n-C ₄	n-C ₅	n-C ₆	n-C ₇
GAe	51.5	63.5	79.0	90.0
GAe-ox1	43.5	59.3	74.4	87.3
GAe-ox2	48.0	60.8	75.1	86.1
GAe-1%O ₂ P	40.3	62.4	-	-
C0	15.2	52.5	65.2	84.0
C20	55.7	71.0	80.0	-
P3M	39.6	47.4	65.3	75.0
P3	39.1	38.1	54.9	71.9
P3-1%O ₂ P	-	41.1	58.2	73.2

Tabla 23 (Apéndice): Componente específica de la energía libre (%) y energía libre de adsorción a 473 K.

Muestra	MMA		DMA		TMA	
	%	$-\Delta G_A^0$ (kJ·mol ⁻¹)	%	$-\Delta G_A^0$ (kJ·mol ⁻¹)	%	$-\Delta G_A^0$ (kJ·mol ⁻¹)
GAe	97	22.7	52	27.2	18	-
GAe-ox1	-	-	-	-	-	-
GAe-ox2	-	27.3	-	27.9	-	-
GAe-1%O ₂ P	-	24.7	-	-	-	-
C0	100	14.3	69	15.4	0	12.1
C20	51	14.9	12	21.2	-	26.0
P3M	80	20.1	49	24.4	17	21.7
P3	68	22.0	45	25.4	18	22.7
P3-1%O ₂ P	72	26.1	53	29.7	26	25.0

Tabla 24 (Apéndice): Componente específica de la energía libre (%) y energía libre de adsorción a 493 K.

Muestra	MMA		DMA		TMA	
	%	$-\Delta G_A^0$ (kJ·mol ⁻¹)	%	$-\Delta G_A^0$ (kJ·mol ⁻¹)	%	$-\Delta G_A^0$ (kJ·mol ⁻¹)
GAe	100	22.8	51	24.3	19	25.0
GAe-ox1	96	26.1	60	29.6	31	28.0
GAe-ox2	95	25.3	55	26.3	27	26.1
GAe-1%O ₂ P	100	23.5	63	-	25	26.7
C0	100	13.7	67	14.6	4	12.0
C20	57	14.1	11	19.5	-	23.2
P3M	84	19.4	50	22.3	20	20.9
P3	76	21.1	40	23.6	18	21.3
P3-1%O ₂ P	68	24.4	50	27.3	22	22.8

Tabla 25 (Apéndice): Componente específica de la energía libre (%) y energía libre de adsorción a 513 K.

Muestra	MMA		DMA		TMA	
	%	$-\Delta G_A^0$ (kJ·mol ⁻¹)	%	$-\Delta G_A^0$ (kJ·mol ⁻¹)	%	$-\Delta G_A^0$ (kJ·mol ⁻¹)
GAe	100	21.2	52	23.0	16	22.8
GAe-ox1	98	26.1	61	27.6	31	26.2
GAe-ox2	100	22.6	59	24.6	30	25.1
GAe-1%O ₂ P	100	22.1	60	27.5	23	25.4
C0	100	13.4	62	14.3	7	12.1
C20	59	13.2	11	18.2	-	20.2
P3M	85	18.9	50	20.6	21	19.6
P3	65	19.9	42	22.0	10	18.8
P3-1%O ₂ P	68	23.9	50	26.0	23	21.8

Tabla 26 (Apéndice): Componente específica de la energía libre (%) y energía libre de adsorción a 533 K.

Muestra	MMA		DMA		TMA	
	%	$-\Delta G_A^0$ (kJ·mol ⁻¹)	%	$-\Delta G_A^0$ (kJ·mol ⁻¹)	%	$-\Delta G_A^0$ (kJ·mol ⁻¹)
GAe	99	20.0	48	21.0	14	21.5
GAe-ox1	96	23.7	61	26.7	29	24.3
GAe-ox2	97	22.1	55	23.1	28	23.7
GAe-1%O ₂ P	94	21.6	54	25.3	20	23.7
C0	100	13.6	53	14.0	6	12.2
C20	64	12.6	12	17.1	-	18.6
P3M	83	18.3	51	20.2	20	18.5
P3	59	19.1	36	20.3	6	17.8
P3-1%O ₂ P	55	22.7	42	24.6	16	20.4

Tabla 27 (Apéndice): Componente específica de la energía libre (%) y energía libre de adsorción a 573 K.

Muestra	MMA		DMA		TMA	
	%	$-\Delta G_A^0$ (kJ·mol ⁻¹)	%	$-\Delta G_A^0$ (kJ·mol ⁻¹)	%	$-\Delta G_A^0$ (kJ·mol ⁻¹)
GAe	-	-	-	-	-	2619.1
GAe-ox1	93	21.2	54	21.5	26	21.1
GAe-ox2	100	19.4	57	20.0	29	20.8
GAe-1%O ₂ P	87	19.5	47	21.8	17	21.5
C0	61	13.9	32	14.1	2	12.7
C20	76	12.1	15	15.2	-	15.9
P3M	67	17.8	42	19.0	16	17.4
P3	42	18.5	25	19.2	-	16.1
P3-1%O ₂ P	41	22.1	31	22.8	11	19.8

Tabla 28 (Apéndice): Componente específica de la energía libre (%) y energía libre de adsorción a 593 K.

Muestra	MMA		DMA		TMA	
	%	$-\Delta G_A^0$ (kJ·mol ⁻¹)	%	$-\Delta G_A^0$ (kJ·mol ⁻¹)	%	$-\Delta G_A^0$ (kJ·mol ⁻¹)
GAe	-	-	-	-	-	18.5
GAe-ox1	93	20.5	54	20.2	21	19.0
GAe-ox2	96	19.0	53	18.8	25	19.3
GAe-1%O ₂ P	79	18.6	39	19.5	14	20.1
C0	52	14.2	27	14.3	1	13.0
C20	71	11.3	10	14.0	-	14.4
P3M	65	18.0	41	18.5	15	16.8
P3	29	16.3	20	18.2	-	15.4
P3-1%O ₂ P	20	21.5	15	21.3	2	19.2

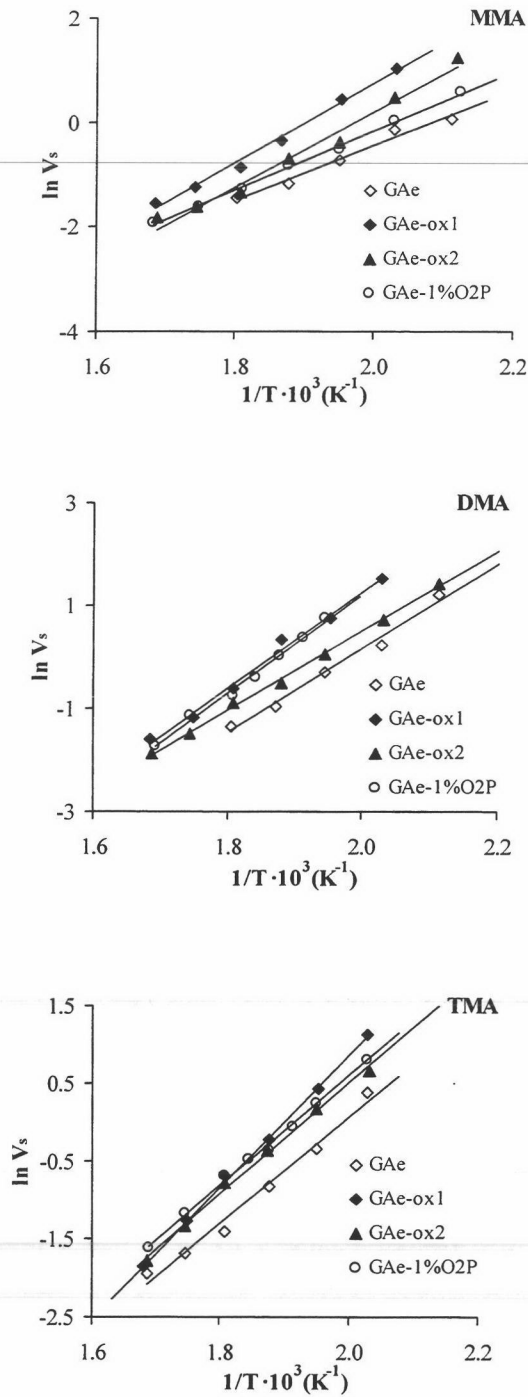


Figura 1 (Apéndice): Representación de $\ln V_s$ frente a $1/T$ para las muestras de la serie GAe.

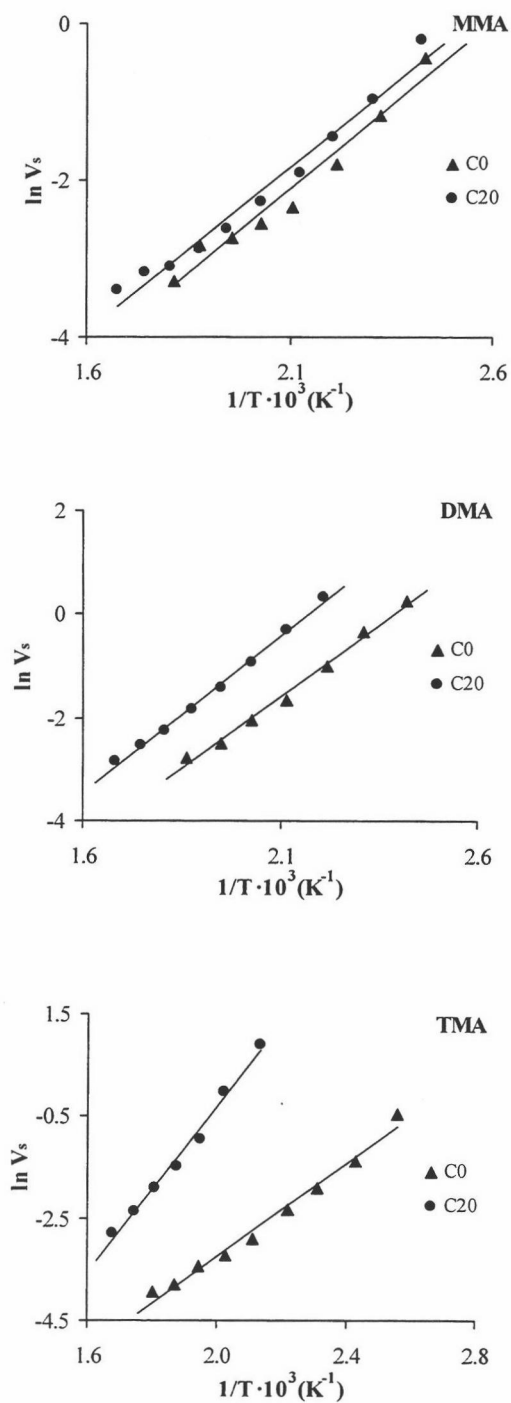


Figura 2 (Apéndice): Representación de $\ln V_s$ frente a $1/T$ para las muestras de la serie C.

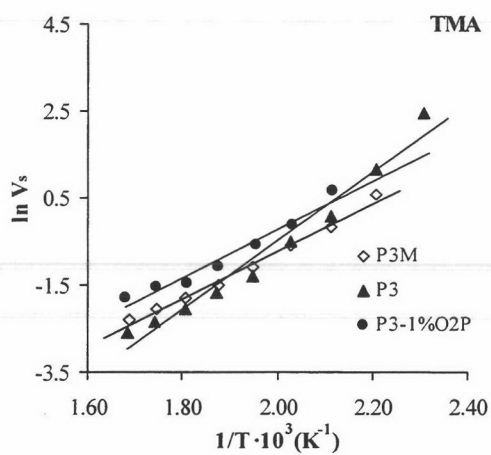
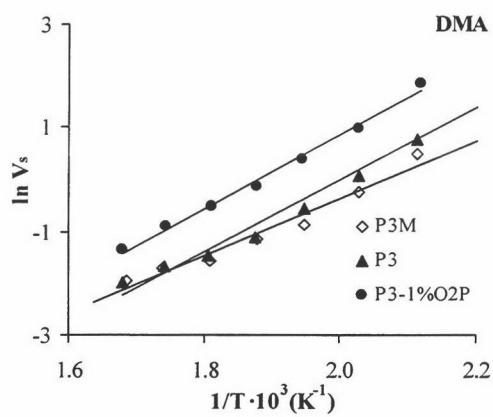
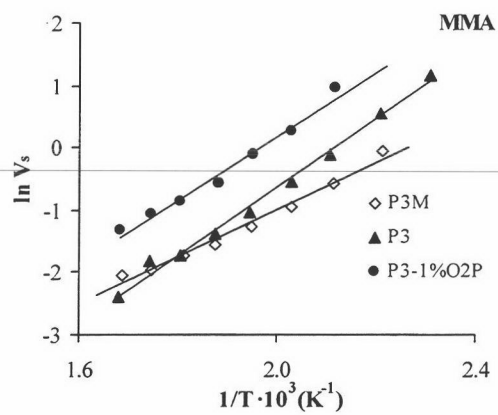


Figura 3 (Apéndice): Representación de $\ln V_s$ frente a $1/T$ para las muestras de la serie P.

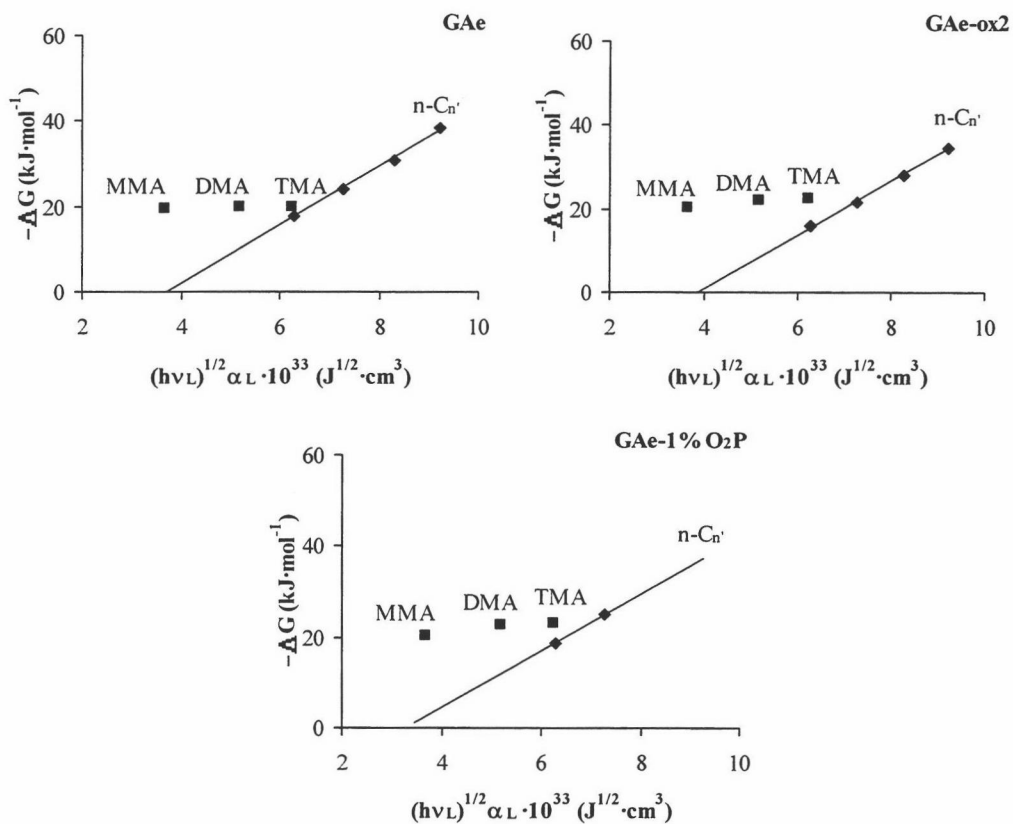


Figura 4 (Apéndice): Aplicación del método de Donnet al resto de las muestras de la serie GAE a 553 K.

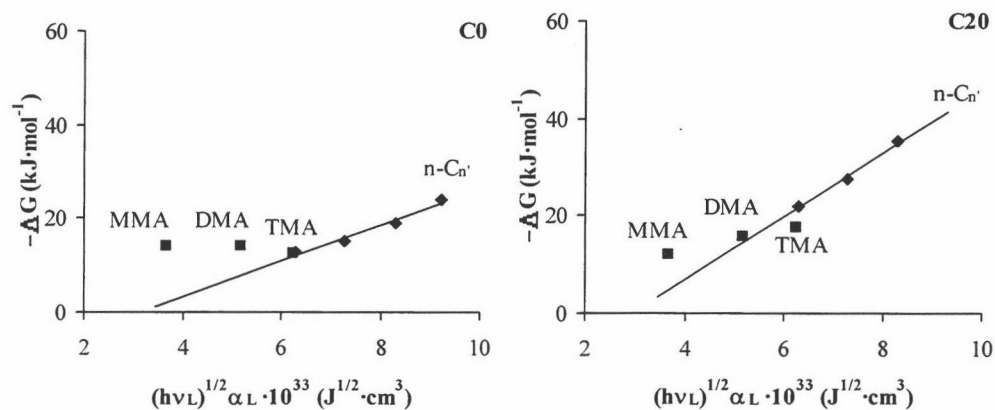


Figura 5 (Apéndice): Aplicación del método de Donnet a las muestras de la serie C a 553 K.

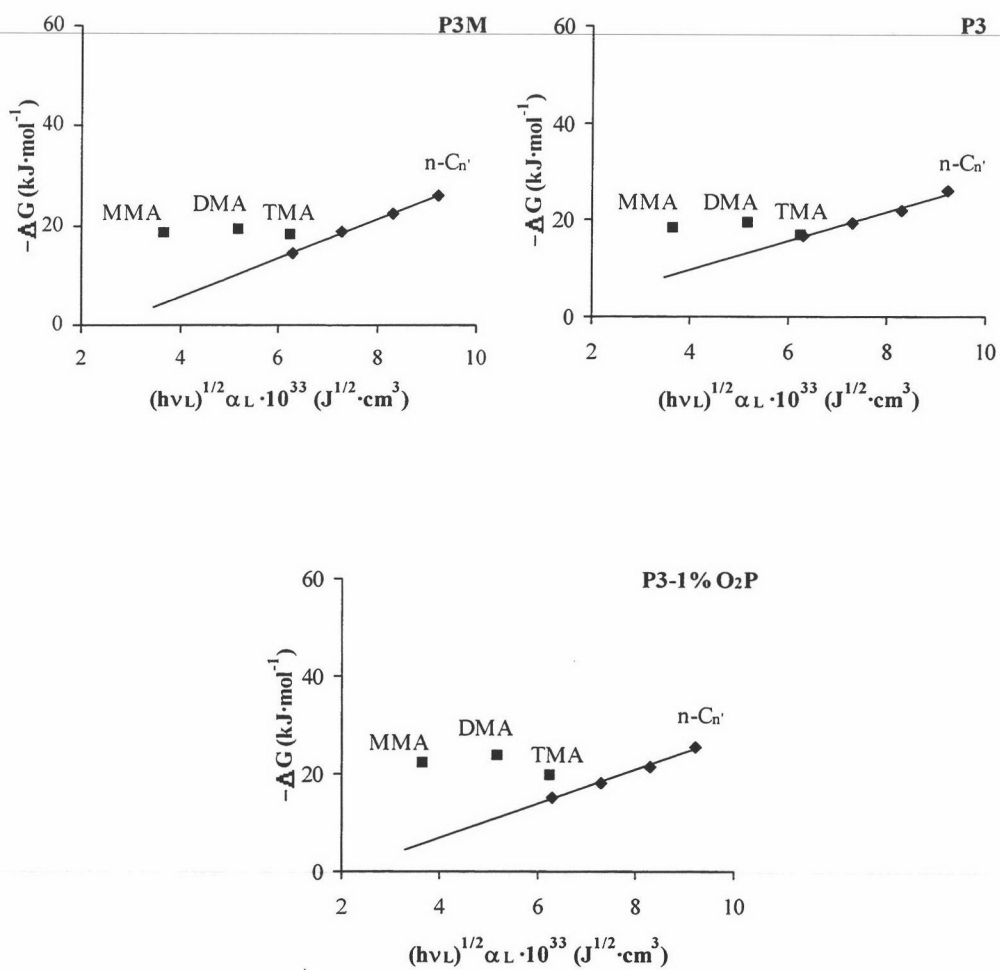


Figura 6 (Apéndice): Aplicación del método de Donnet a las muestras de la serie P a 553 K.

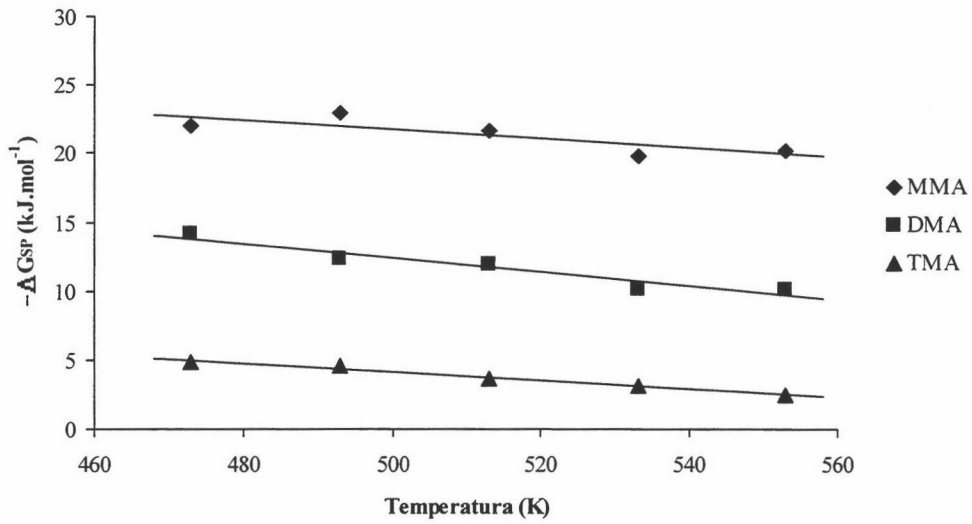


Figura 7 (Apéndice): Variación de la componente específica de la energía libre de adsorción con la temperatura para la muestra GAe.

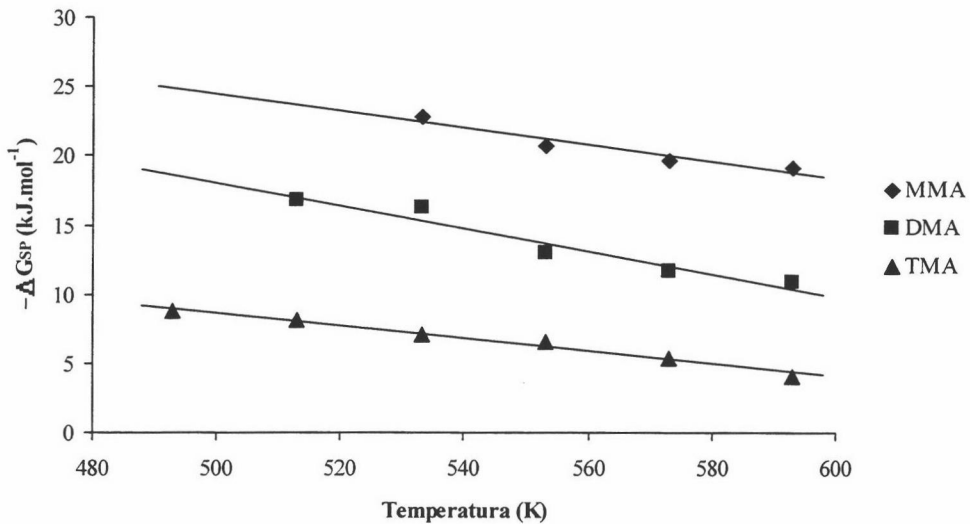


Figura 8 (Apéndice): Variación de la componente específica de la energía libre de adsorción con la temperatura para la muestra GAe-ox1.

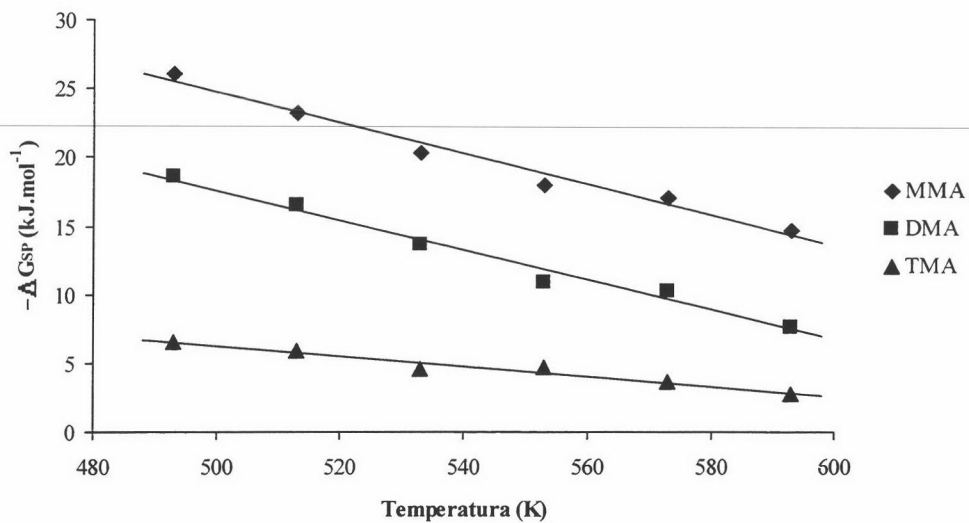


Figura 9 (Apéndice): Variación de la componente específica de la energía libre de adsorción con la temperatura para la muestra GAe-1%O₂P.

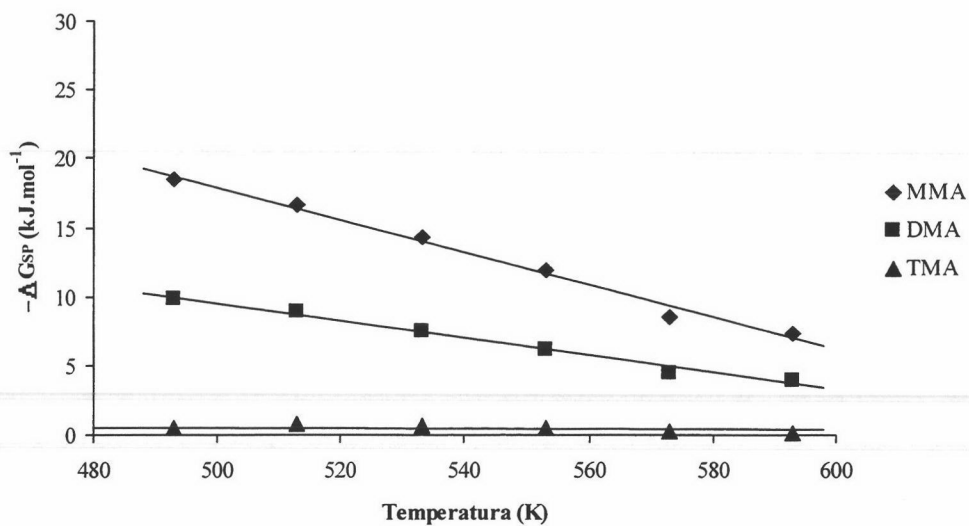


Figura 10 (Apéndice): Variación de la componente específica de la energía libre de adsorción con la temperatura para la muestra C0.

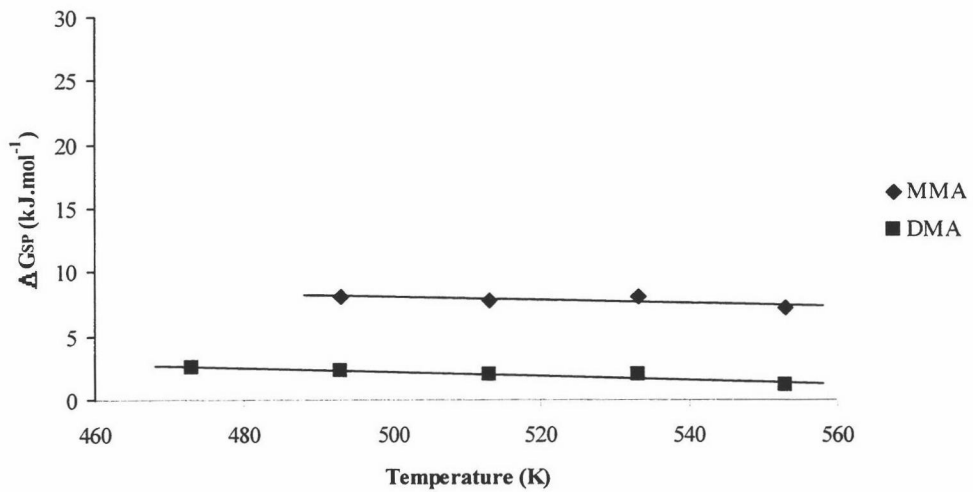


Figura 11 (Apéndice): Variación de la componente específica de la energía libre de adsorción con la temperatura para la muestra C20.

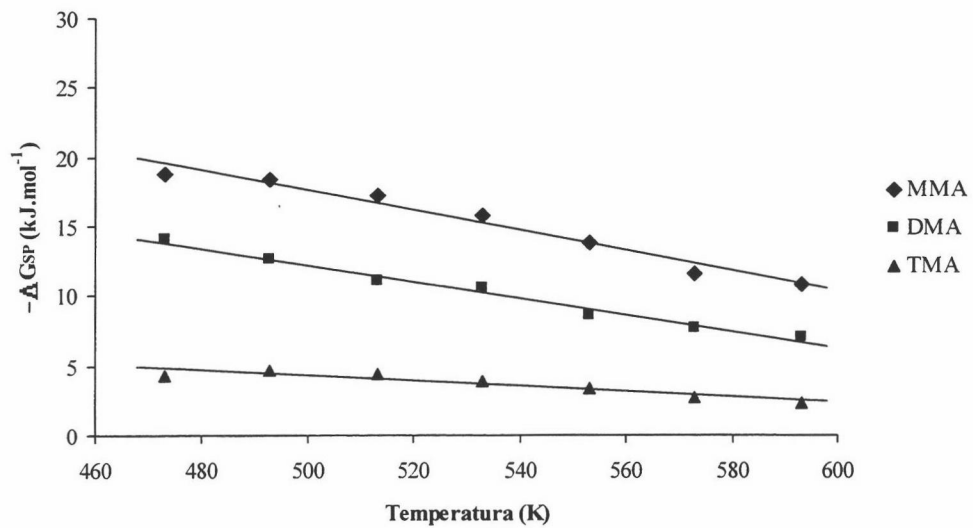


Figura 12 (Apéndice): Variación de la componente específica de la energía libre de adsorción con la temperatura para la muestra P3M.

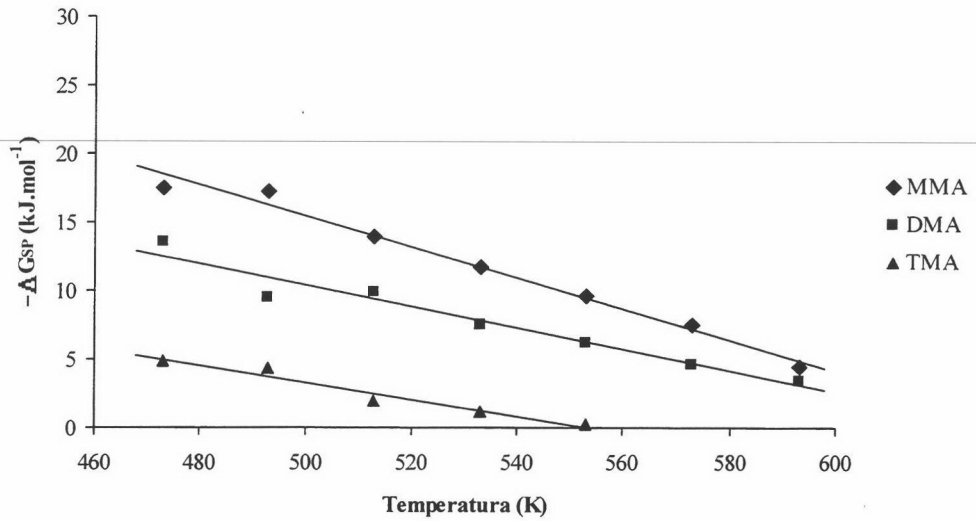


Figura 13 (Apéndice): Variación de la componente específica de la energía libre de adsorción con la temperatura para la muestra P3.

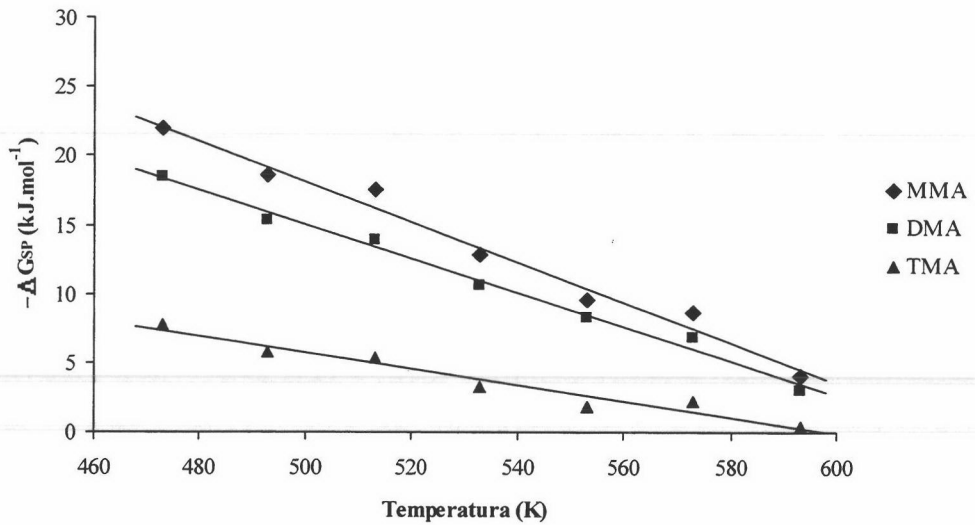


Figura 14 (Apéndice): Variación de la componente específica de la energía libre de adsorción con la temperatura para la muestra P3-1%O₂P.





CAPÍTULO V

**MATERIALES CARBONOSOS COMO CATALIZADORES DE LA
SÍNTESIS DE METILAMINAS**



1.- INTRODUCCIÓN

En este capítulo se exponen y analizan los resultados obtenidos en la reacción de síntesis de metilaminas a partir de amoníaco y metanol catalizada por algunos de los materiales carbonosos que se han venido estudiando en esta Memoria. El comportamiento de estos materiales como catalizadores se relacionará con las características químico-superficiales y texturales de cada material que ya han sido expuestas en los capítulos anteriores, así como con los parámetros de adsorción de las metilaminas obtenidos mediante Cromatografía Gas-Sólido Inversa que se expusieron en el Capítulo IV.

1.1.- Antecedentes

Las metilaminas (monometilamina (MMA), dimetilamina (DMA) y trimetilamina (TMA)) son los compuestos más sencillos de la familia de las aminas y presentan el comportamiento químico típico de las pequeñas aminas alifáticas. Tanto en las propiedades físicas como en las químicas guardan una gran semejanza con el NH_3 , del cual proceden. La importancia de estos compuestos radica en que constituyen una económica fuente de compuestos aminados reactivos, por lo que se utilizan como precursores en la síntesis de un variado número de productos químicos de gran interés industrial como son la dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidina, alquilalcanolaminas, o dimetilaminoetanol, entre otros. Son por tanto sustancias precursoras de otras que presentan una gran aplicación en sectores tan importantes como la medicina, la agricultura o el tratamiento de aguas, y en la producción de pesticidas, disolventes, plásticos, gomas y fibras sintéticas.¹ En los últimos tiempos la producción mundial de metilaminas ha alcanzado² los $8.2 \cdot 10^8 \text{ kg} \cdot \text{año}^{-1}$, lo cual pone de relieve la importancia industrial de estos productos. La síntesis industrial de estos compuestos fue desarrollada por Commercial Solvents Corporation en la primera mitad del siglo XX, y actualmente se sigue usando básicamente el mismo proceso. Este consiste en la reacción en fase gaseosa de metanol (MeOH) y amoníaco sobre un catalizador amorfo de características ácidas como la alúmina o sílice-alúmina a elevadas temperaturas (663-

703 K), seguida de la separación de los productos, ya que se producen las tres aminas y dimetileter (DME), producto lateral no deseado. Los procesos químicos que tienen lugar en el seno del reactor pueden describirse mediante las siguientes reacciones de equilibrio:^{1,2}

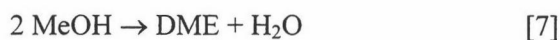
- Aminación:



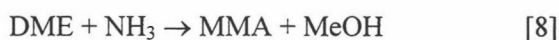
- Desproporción:



- Formación de DME:



- También:



El DME reacciona de igual forma que lo hace el MeOH con el NH₃, MMA y DMA. Con los catalizadores anteriormente comentados, el sistema progresa hacia el equilibrio termodinámico que está gobernado por la temperatura y la razón molar entre NH₃ y MeOH (N/C), siendo la TMA el producto mayoritario de este equilibrio. Por ejemplo, a N/C=1.9, 623 K y 99.8 % de conversión de MeOH, la distribución de productos resulta 15.1, 22.8 y 62.1 % para MMA, DMA y TMA respectivamente,³ y a N/C=1 y 598 K la relación es 17/21/62.⁴ El que la TMA sea el producto mayoritario no es lo más conveniente ya que la distribución de la demanda del mercado es aproximadamente 33, 53 y 14 %. Para aumentar la selectividad hacia la MMA y DMA es necesario recurrir a procesos de recirculación y reequilibrio que resultan costosos y

complicados, ya que la TMA forma complejas mezclas azeotrópicas con el NH_3 , MMA y DMA. Algunos de estos procesos de purificación y los sistemas que llevan aparejados han sido descritos en la bibliografía.^{5,6}

Con el fin de obtener una distribución de productos más acorde con las necesidades del mercado⁷⁻¹³ se ha llevado a cabo un gran esfuerzo investigador encaminado a encontrar y desarrollar catalizadores con elevada actividad y selectividad hacia MMA y DMA. En este sentido, ha sido estudiada una gran variedad de catalizadores como heteropoliácidos, fosfatos, gel de sílice, zeolitas y óxidos de wolframio, torio y circonio, entre otros. Una recopilación de los materiales usados como catalizadores en la síntesis de metilaminas se encuentra recogida en la Referencia 2. Así, y a modo de ejemplo, S.V Gredig *et al.*¹⁰ realizaron estudios de la síntesis de metilaminas a partir de NH_3 , CO_2 y H_2 sobre un catalizador $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ concluyendo que la distribución de productos depende principalmente de la razón NH_3/CO_2 y de la temperatura. A elevadas temperaturas y elevada concentración de NH_3 se consigue suprimir la formación de MeOH y se obtiene buena selectividad hacia MMA, aunque la conversión no es elevada. Si la mezcla reactiva contiene CO en lugar de CO_2 , la selectividad hacia MMA es mayor, aunque la conversión resulta menor. Si se usa MeOH como reactivo la conversión aumenta, pero la TMA resulta el producto mayoritario. Estos mismos autores¹⁴ usaron óxidos mixtos de Cu , Mg y Al como catalizadores y estudiaron el efecto de la relación $\text{M(II)}/\text{M(III)}$ y de la temperatura de calcinación del catalizador en la síntesis de metilaminas a partir de la misma mezcla reactiva anterior. La actividad aumenta al hacerlo la relación $\text{M(III)}/[\text{M(II)}+\text{M(III)}]$ y al aumentar la temperatura de calcinación hasta 773 K.

Otra posibilidad estudiada para alterar la selectividad en la síntesis de metilaminas es usar reactores de membrana. C.M. Sang *et al.*¹⁵ usaron estos reactores en combinación con el catalizador amorfo $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ concluyendo que estos procesos, para ser efectivos, necesitarían de un catalizador que mantuviera una elevada actividad durante la desproporción de las metilaminas, es decir, una vez que todo el MeOH se hubiera consumido.

Los mejores resultados, en cuanto a selectividad hacia las aminas menos sustituidas manteniendo elevadas conversiones de MeOH, se han logrado usando tamices moleculares como catalizadores, algo que fue conceptualmente propuesto hace más de 30 años.¹⁶ Este tipo de catalizadores puede modificar la distribución de productos en base a la forma y el tamaño molecular de los compuestos implicados en la reacción. Se puede hablar así de selectividad hacia reactivos, productos o estados de transición. En la síntesis de metilaminas, la selectividad hacia productos y estados de transición puede resultar determinante.^{1,2,17-20} Así, puede ocurrir que un catalizador sea selectivo hacia los productos²¹ ya que, aunque permita la formación de TMA en su estructura más interna, impida la difusión de esta hacia la corriente de gases debido a su tamaño. Esto forzaría la desproporción en aminas menos sustituidas (Reacciones 5 y 6 en sentido inverso) o en DMA e iones de tetrametilamonio adsorbidos.²² En el caso de la selectividad hacia el estado de transición, el tamaño de poro impediría la formación del complejo de transición que involucra a la amina de mayor tamaño por razones estéricas, con lo cual estaría favorecida la formación de la MMA y DMA que tendrían estados de transición menos voluminosos.¹⁷ El tipo de selectividad que parece tener más importancia para la discriminación entre MMA, DMA y TMA es la selectividad hacia productos, ya que tratamientos encaminados a reducir el tamaño de la boca de los poros en algunos materiales han conseguido suprimir o disminuir la presencia de TMA en gran medida.^{2,18} En cualquier caso, el tamiz molecular que se use como catalizador ha de poseer las características ácidas que presentan los catalizadores tradicionales de esta reacción ya que esta característica parece ser determinante de la actividad para la aminación del metanol.

1.2.- Las zeolitas como catalizadores de la síntesis de metilaminas

Las zeolitas son los materiales que mejores resultados han producido en la selectividad hacia MMA y DMA manteniendo conversiones de MeOH elevadas. Ello es debido, de acuerdo con lo anteriormente expuesto, a su estructura con cavidades y canales de tamaño de poro muy determinado (entre 3 y 9 Å) y a su comportamiento como sólidos ácidos, especialmente en su forma protónica. Es por ello por lo que la

mayor parte del esfuerzo investigador de los últimos años para mejorar el rendimiento de la reacción entre NH_3 y MeOH se ha dirigido a explotar las posibilidades de estos materiales como catalizadores.²

Así, se propuso²³ un método de síntesis que usa una mordenita como catalizador minimizando la formación de TMA debido a selectividad hacia los productos. El tamaño de los microporos de la mordenita se modificó hasta hacerlo de manera efectiva más reducido que la molécula de la TMA, de forma que sólo la MMA y DMA pudieran salir de los canales zeolíticos. Este proceso ha sido comercializado en Japón.²⁴ También se ha patentado una variante de este proceso conjugando, mediante el uso de dos reactores, el catalizador basado en la mordenita modificada y el catalizador convencional $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.^{25,26}

K. Segawa *et al.*^{11,17,18,27,28} también utilizaron zeolitas de tamaño de poro grande (faujasita y mordenita) como catalizadores en la síntesis de metilaminas y compararon su comportamiento con el del catalizador tradicional $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ambas zeolitas en forma protónica consiguieron conversiones de MeOH similares a la del catalizador amorfo, aunque las selectividades hacia la TMA y DME prácticamente no disminuyeron respecto a este, debido al tamaño de poro relativamente grande de estas zeolitas. Sin embargo, el tratamiento con SiCl_4 de la mordenita, que lleva a un estrechamiento a la entrada de los canales zeolíticos, consigue prácticamente suprimir la TMA y el DME incluso a conversiones del 100 % de MeOH ($\text{N/C}=1$). Los autores concluyen que existe selectividad hacia los productos, siendo la estructura porosa solamente accesible a la MMA y DMA. Otra de sus conclusiones es que el DME se ha de formar en los sitios ácidos débiles que están situados en el exterior de la zeolita, al contrario que las metilaminas, que se forman en los sitios más fuertemente ácidos que están situados en el interior de los canales zeolíticos. La supresión de la formación de DME vendría entonces generada porque dichos sitios ácidos débiles externos quedan cubiertos por SiO_2 tras el tratamiento. Estos resultados están de acuerdo con los encontrados por Keane *et al.*⁴ que muestran que la mordenita en forma protónica, sin otro tratamiento adicional, resulta poco selectiva. Asimismo se han estudiado mordenitas modificadas mediante cambio iónico con otros iones, fundamentalmente²⁹ Mg^{+2} , H^+ , y La^{+2} , las

cuales mostraban selectividad hacia la DMA, especialmente a porcentajes de cambio iónico elevados.

También se ha estudiado el efecto que sobre catalizadores zeolíticos producen otros tratamientos en la selectividad y actividad hacia la síntesis de metilaminas. Se puede citar así que el tratamiento con ortosilicato de tetraetilo (TEOS) tiene un efecto similar al anteriormente comentado para el tratamiento con SiCl_4 , obteniéndose selectividades para la TMA inferiores al 5 %^{12,30}. Análogamente, el efecto del tratamiento térmico con vapor de H_2O sobre mordenitas tanto en las formas Na^+, H^+ - y Na^+, K^+ - como en la forma protónica³¹ parece ser positivo, ya que disminuye los niveles de TMA.

El tratamiento con vapor de H_2O de zeolitas Rho (de tamaño de poro más estrecho) ha sido también analizado^{7,27,32} entre otros por L.H. Callanan *et al.*,³² los cuales consiguen aumentar la selectividad hacia la DMA hasta niveles que pueden resultar interesantes desde el punto de vista industrial. Encuentran que el tiempo de tratamiento con vapor de H_2O influye en la actividad del catalizador, de modo que la curva de conversión de MeOH en función del tiempo de tratamiento presenta un máximo. Esto indica que existe un tiempo óptimo de tratamiento y que, por tanto, es aconsejable ser cauto al comparar estos resultados con los de catalizadores tratados a tiempos determinados y temperaturas variables,^{7,27} puesto que los catalizadores pueden no encontrarse en el tiempo óptimo de tratamiento para todas las temperaturas. Otros factores, recogidos en la bibliografía, que afectan al comportamiento como catalizadores en la síntesis de metilaminas de las zeolitas Rho son: el cambio iónico, presencia de impurezas,⁸ condiciones de calcinación,⁷ tratamientos superficiales (generalmente con alcóxidos de Si, Al, P y B)³³⁻³⁷

K. Segawa *et al.*¹⁷ usaron otra zeolita de tamaño de poro estrecho (chabazita) y compararon los resultados con los obtenidos con zeolitas de tamaño de poro grande (mordenita y faujasita) y mediano (ferrierita y ZSM-5). La chabazita cataliza la reacción con una mayor selectividad que las demás hacia MMA y DMA (MMA+DMA=97 % a una conversión de MeOH del 98 %. N/C=6, 613 K), aunque es necesario aumentar

mucho la razón N/C para alcanzar conversiones tan elevadas. Un incremento tan elevado en la cantidad de NH_3 presenta un gran número de inconvenientes técnicos a la hora de su posible utilización en los procesos industriales, debido al enorme volumen de NH_3 que es necesario manejar. Según estos autores, los centros ácidos de Brønsted que existen a lo largo de los canales zeolíticos son los responsables de la actividad catalítica. Mediante adsorción de metilaminas se demuestra que la TMA no puede penetrar en los estrechos canales de la chabazita que sólo son accesibles a los reactivos y a la MMA y DMA y por ello proponen que la selectividad se produce en el estado de transición. Otros estudios con zeolitas de tamaño de poro grande muestran selectividad elevada hacia la TMA (incluso 95 %).^{11,29} La actividad y selectividad de la chabazita puede, asimismo, ser modificada mediante los diferentes tratamientos comentados anteriormente para las zeolitas Rho.³³

Además de los datos descritos con anterioridad, existe otro gran número de zeolitas no comentadas en esta Memoria y que han sido estudiadas como catalizadores en la reacción de aminación del MeOH con resultados muy variables y conclusiones a veces contrapuestas.³⁸⁻⁴⁴

1.3.- Mecanismo de reacción

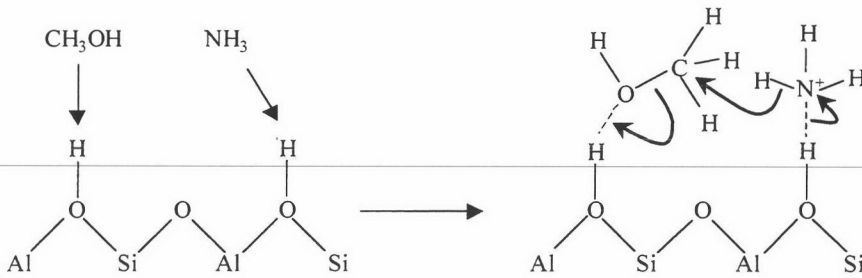
La mayoría de la información recogida en bibliografía hace referencia al uso de diferentes zeolitas como catalizadores, lo cual es probablemente debido a que la investigación se ha centrado fundamentalmente en este tipo de materiales como catalizadores de la síntesis de metilaminas.

Diversos estudios de espectroscopía infrarroja sobre las especies adsorbidas en las condiciones de reacción demuestran que, para la forma protónica de las zeolitas, el NH_3 y las metilaminas se adsorben más fuertemente que el MeOH, cubriendo todos los sitios ácidos de Brønsted.⁴⁴⁻⁵¹ Por otro lado, las entalpías de adsorción de metilaminas y NH_3 medidas mediante microcalorimetría^{51,52} se correlacionan, según Lee *et al.*,⁵² con las afinidades protónicas en fase gaseosa, lo que llevaría a la conclusión de que dichas

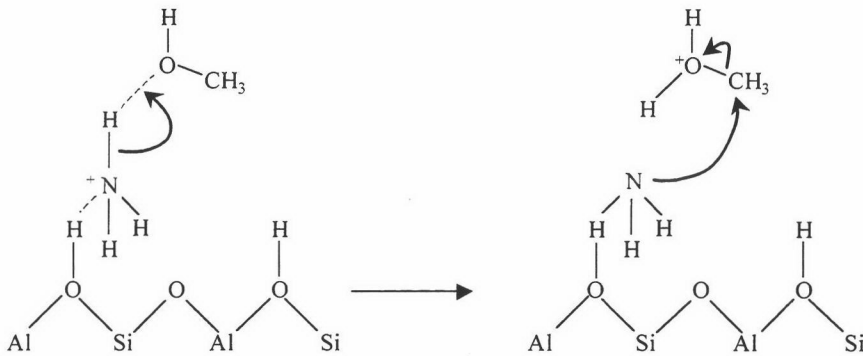
entalpías se deben a interacciones mediante transferencia de protones. El menor valor de ΔH_{ads} (en valor absoluto) encontrado para la TMA se atribuye a la ausencia de enlace de hidrógeno de este compuesto con la red y a la desproporción anteriormente comentada.²² La existencia de estos puentes de hidrógeno en los otros compuestos ha sido puesta de manifiesto mediante estudios de RMN y cálculos teóricos.^{53,54}

Teniendo esto en cuenta, el mecanismo de formación de las aminas parece transcurrir en dos etapas principales que involucran a ambas moléculas de reactivos y a los sitios ácidos de Brønsted:²² por un lado la formación de las aminas en la forma de iones de metilamonio adsorbidos, y por otro, la posterior desorción de estos como aminas propiamente dichas.

Parece haber un total acuerdo en cuanto a que la formación de los iones metilamonio adsorbidos se produce via ataque nucleofílico a una molécula de metanol protonada. K. Segawa y cols.¹⁷ proponen que dicho ataque tiene lugar mediante un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood en el que tanto el metanol como el NH_3 están adsorbidos en su forma protonada en sitios adyacentes (Esquema 1). Por tanto, en este caso es la zeolita el agente que protona al metanol. El ion metilamonio formado necesita adsorberse sobre la superficie para estabilizarse, y la transferencia de un protón al oxígeno de la zeolita regenera el catalizador. Otros autores^{22,29,44} proponen que la reacción se produce mediante un mecanismo tipo Eley-Rideal, en donde sólo el NH_3 se encuentra directamente unido a la zeolita en forma de ion amonio y el metanol se fija débilmente sobre dicho ion amonio mediante un puente de hidrógeno. La formación del ion metilamonio implica la transferencia de un proton por parte del ion amonio adsorbido hacia la molécula de metanol (ahora el agente que protona el metanol es, por tanto, el ion amonio) y el posterior ataque nucleofílico del ion metoxonio por parte del N del amonio, generando agua y el ion de metilamonio adsorbido (Esquema 2). También existe la posibilidad de que el grupo atacante via ataque nucleofílico sea un ion amonio o NH_3 distinto al que produce la protonación de la molécula de MeOH y se ha llegado a proponer incluso un estado de transición de 6 miembros, que no llevaría aparejado tanta separación de carga.²



Esquema 1



Esquema 2

Las aminas se forman cuando el grupo atacante es NH_3 , MMA o DMA, mientras que si el grupo atacante es MeOH se producirá DME. Dado que el grupo amino es mucho más nucleofílico que el hidroxilo, es lógico que la formación de aminas esté más favorecida que la de DME. Las desproporciones ocurrirán de manera análoga cuando una metilamina sea protonada y el grupo atacante sea NH_3 u otra metilamina.

La segunda etapa de la reacción, una vez formado el ion metilamonio adsorbido, es la desorción de este como alguna de las metilaminas. Es importante destacar que C.H. Gründling *et al.*²² concluyen que esta desorción es el paso determinante de la velocidad del proceso. Según estos autores, la desorción no se produce en ausencia de

NH₃ o de otras metilaminas en la corriente gaseosa. Es decir, la presencia de NH₃ o de metilaminas es necesaria para la desorción de estas y, en caso contrario, la velocidad de desorción a la temperatura de reacción resulta despreciable debido a la fuerte interacción con los grupos ácidos de Brønsted de las zeolitas. Gründling *et al.*²² proponen dos formas diferentes por las que el NH₃ (o las metilaminas) ayudan a la desorción:

- i. La metilamina protonada es directamente desplazada por el NH₃ en fase gas, generando un ion amonio adsorbido y una amina en fase gas (“adsorption-assisted desorption mechanism”)
- ii. El NH₃ gaseoso reacciona con la amina adsorbida dando MMA (en fase gaseosa) y una amina menos sustituida en la superficie (el NH₃ “roba” un grupo CH₃- a la amina adsorbida: “methyl scavenging mechanism”)

De las dos opciones, los autores parecen inclinarse¹² por la segunda, debido a que observan que la velocidad de metilación del NH₃ parece ser proporcional a la concentración total de grupos metilo de los iones metilamonio adsorbidos. La hipótesis que supone que el NH₃ y las metilaminas “ayudan” a la desorción de las especies superficiales formadas está de acuerdo con el hecho recogido en bibliografía de que las selectividades dependen fuertemente de la conversión total.^{4,29,55}

1.3.- Materiales carbonosos como catalizadores de la síntesis de metilaminas

Los materiales carbonosos se han venido usando desde tiempo atrás en procesos de catálisis heterogénea ya que no sólo reúnen los requisitos necesarios para comportarse como buenos soportes, sino que también pueden actuar como catalizadores por sí mismos. El futuro crecimiento en la utilización de estos materiales en procesos catalíticos depende en gran medida de un más adecuado conocimiento y control de la química superficial de los mismos, y no sólo de su área superficial y porosidad.⁵⁶ Estas características químicas superficiales son susceptibles de modificarse mediante diferentes tratamientos, como ya se ha expuesto en el Capítulo II de esta Memoria,

aunque la introducción selectiva de grupos químicos superficiales es aún un objetivo por alcanzar

Como ya se ha comentado, los materiales carbonosos resultan adecuados para actuar como soportes de catalizadores en muchos procesos industriales y además se continúa investigando el uso de los mismos para otro gran número de estos. Análogamente, se continúa proponiendo catalizadores soportados sobre distintas matrices carbonosas como los materiales que mejor resuelven diferentes problemas en procesos catalizados, si bien han sido carbones activados de elevada superficie específica y negros de carbón los materiales más utilizados.⁵⁶ La bibliografía sobre este tema resulta muy amplia y escapa del objetivo de esta Memoria el hacer una revisión exhaustiva sobre todos los progresos que se han llevado a cabo en la aplicación de los materiales carbonosos en catálisis heterogénea (tanto en el papel de soportes como en el de catalizadores por sí mismos). Al final del capítulo se recogen algunas referencias que describen el uso de diferentes materiales carbonosos como soportes de catalizadores en distintos tipos de reacciones.⁵⁷⁻⁶³ El uso de materiales carbonosos como catalizadores no se encuentra, sin embargo, tan desarrollado ni ha sido investigado con tanta extensión, aunque existen varios procesos industriales que los utilizan, como es el caso de la síntesis de fosgeno. La bibliografía de este capítulo recoge algunas de las investigaciones más significativas que se han llevado a cabo sobre el uso de materiales carbonosos como catalizadores.^{56,64-69} Frecuentemente los resultados obtenidos de los procesos catalizados por materiales carbonosos son difícilmente explicables exclusivamente en base a las características texturales, por lo que se hace necesario un conocimiento adicional de la química superficial que permita explicar los resultados experimentales. Así, resulta frecuente encontrar en la bibliografía ejemplos en los que la actividad del material carbonoso está más relacionada con la química superficial que con la textura porosa.⁷⁰⁻⁷³

A pesar de que a los tamices moleculares carbonosos (TMC) se les ha prestado mucha atención en los últimos años en su faceta como catalizadores^{64,74,75} por su capacidad para discriminar molecularmente en base a la forma y tamaño (lo que en este sentido los haría comparable a las zeolitas), sólo H.C. Foley *et al.*¹⁹ los han usado para

la síntesis de metilaminas. No hay recogido en bibliografía el uso de ningún otro material carbonoso como catalizador en la reacción de aminación del metanol. Realmente, el catalizador utilizado por H.C. Foley no es un material carbonoso propiamente dicho, ya que usa un TMC obtenido mediante pirólisis de alcohol polifurfurílico que, combinado con el catalizador convencional $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, da lugar a un material compuesto. El objetivo de conjugar la acidez de la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con el control basado en el tamaño de poro que ofrece el TMC dio como resultado que la dispersión de la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la matriz del TMC disminuyó la acidez original en 2/3. Aun así, dicho material se mostró efectivo en la discriminación entre MMA, DMA y TMA en los experimentos de adsorción en cromatografía gas-sólido inversa. Al usarlo como catalizador se consiguió elevar la razón $(\text{MMA}+\text{DMA})/\text{TMA}$ de 1 (a 85 % de conversión de MeOH) para el catalizador convencional a 2.3 (a 88 % de conversión de MeOH) con el material compuesto, aunque para ello se requirieron elevados tiempos de contacto y se produjo una cantidad de DME bastante considerable. La actividad del nuevo catalizador también resultó más baja que la del catalizador standard.

Lo anteriormente expuesto sugiere la posibilidad de utilizar materiales carbonosos como catalizadores de la síntesis de metilaminas a partir de NH_3 y MeOH, dado que estos materiales presentan tanto una gran variedad de características texturales (area superficial y porosidad) como una gran versatilidad de propiedades químico-superficiales. Es esperable, además, que el comportamiento de los materiales que se utilicen esté relacionado con dichas características. En este capítulo se describen y discuten los resultados obtenidos en la utilización como catalizadores, en la mencionada reacción de síntesis de metilaminas a partir de NH_3 y MeOH, de parte de los materiales carbonosos estudiados en capítulos anteriores de esta Memoria.

2.- EXPERIMENTAL

Para el estudio del comportamiento de los materiales carbonosos como catalizadores de la reacción ya mencionada se han usado las muestras de la serie C (C0 y C20), de la serie GAe (GAe, GAe-ox1, GAe-ox2 y GAe-1%O₂P) y de la serie P3M

(P3M, P3M-ox1, P3M-ox2 y P3M-1%O₂P). Todos los detalles concernientes al sistema experimental utilizado, así como las condiciones en que se llevó a cabo el estudio de la reacción, están recogidos en el Apartado 7 del Capítulo I de esta Memoria.

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.- Efecto de la temperatura de reacción

Se ha estudiado el efecto de la temperatura de reacción sobre los niveles de conversión, la distribución de productos y la actividad para la reacción de aminación del MeOH a una relación NH₃/MeOH (N/C) de 2. Como productos de la reacción se detectaron las tres metilaminas (MMA, DMA y TMA) y el dimetileter (DME), producto de deshidratación del metanol. Los resultados se recogen en las Tablas 1 a 10 del Apéndice. Dentro de cada serie de materiales, el comportamiento es análogo al de los catalizadores GAe-ox1, C0 y P3M-ox1, que se han tomado como ejemplo. En la Figura 1 se recoge la variación de la conversión con la temperatura para estos catalizadores y las Figuras 2a, 2b y 2c recogen las distribuciones de productos en función de la temperatura obtenidas con los mismos.

Como se puede observar, un incremento de la temperatura de reacción conduce a un aumento de la conversión alcanzada con la muestra de porosidad más abierta (GAe-ox1), mientras que, con los materiales de porosidad más cerrada, la conversión permanece prácticamente invariable con la temperatura. Por otro lado, el efecto sobre la distribución de productos también es desigual y así, en el caso del catalizador GAe-ox1 (Figura 2a), un aumento de la temperatura de reacción lleva a una distribución de productos cada vez más rica en aminas, ocasionada en gran parte por el crecimiento en la producción de MMA.

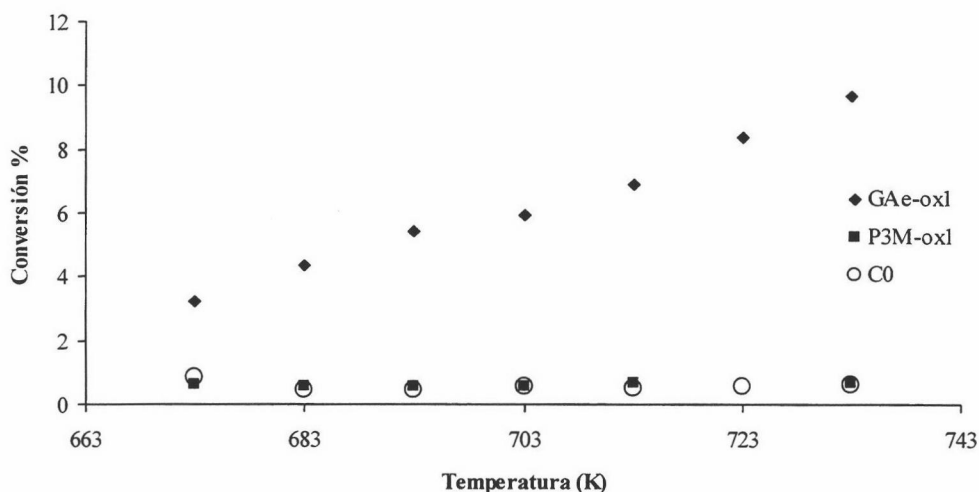


Figura 1: Conversión en función de la temperatura de reacción para las muestras GAe-ox1, P3M-ox1 y C0 (733 K y N/C=2).

Por el contrario el catalizador P3M-ox1 (Figura 2b) produce más DME y menos MMA a medida que la temperatura de reacción se hace más alta. El catalizador C0 (Figura 2c), tiene un comportamiento similar al de la muestra P3M-ox1, disminuyendo el porcentaje de MMA en la distribución de productos a favor del DME al aumentar la temperatura.

Las energías de activación aparentes para la producción de metilaminas y DME se han calculado para las muestras de la serie GAe en el intervalo de temperaturas comprendido entre 673 y 733 K y los resultados se recogen en la Tabla 1. La menor energía de activación para la producción de DME (E_{DME}) justifica el hecho de que esté favorecida su formación en las muestras de la serie GAe a bajas temperaturas, mientras la formación de las aminas lo está cuando la temperatura se incrementa (Figura 2a).

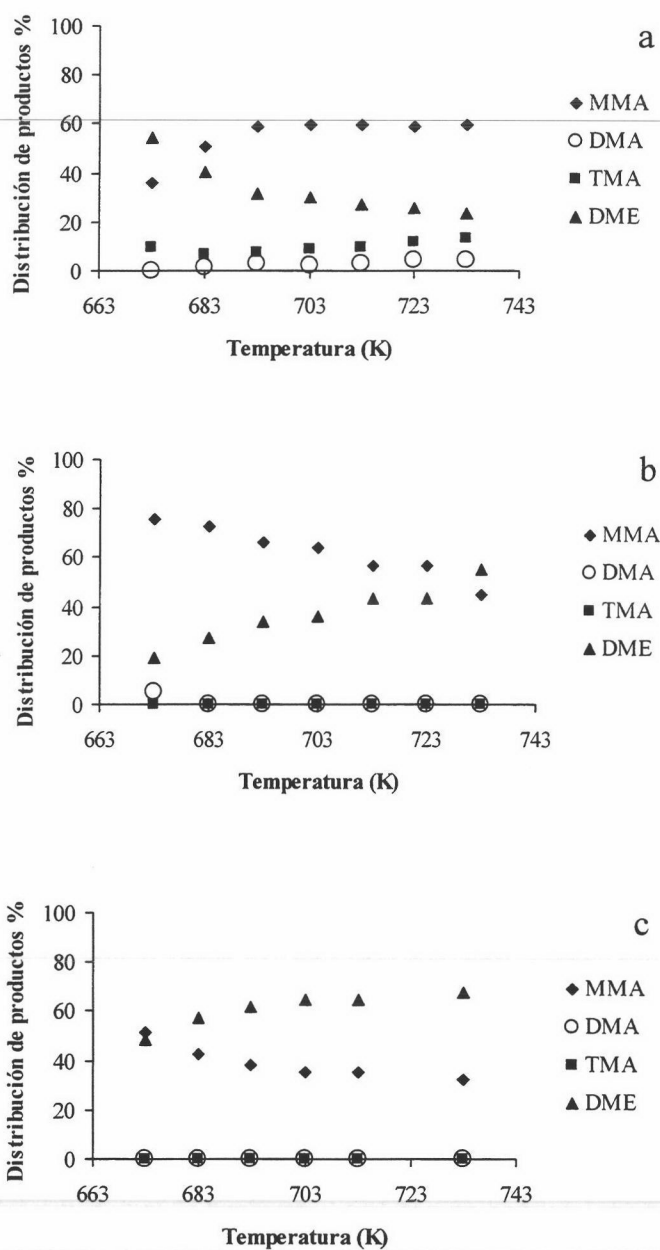


Figura 2: Variación de las distribuciones de productos con la temperatura para las muestras GAe-ox1 (a), C0 (b) y P3M-ox1 (c) (N/C=2).

Tabla 1: Valores de la energía de activación ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) para la formación de los diferentes productos.

Muestra	E_{MMA}	E_{DMA}	E_{TMA}	E_{DME}
	$(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$			
GAe	100	-	114	51
GAe-ox1	105	119	121	24
GAe-ox2	100	80	132	50
GAe-1%O ₂ P	101	-	135	53

Además de este hecho hay que tener en cuenta la textura porosa abierta de estas muestras, en las que un aumento de la temperatura favorece el acceso de los reactivos a los centros más activos y como consecuencia se incrementa la producción de MMA. En las muestras con una porosidad más cerrada, series C y P3M, el aumento de temperatura no consigue superar las restricciones al acceso a los centros más activos y de ahí que solo se incremente la producción de DME, lo que además, si se tiene en cuenta que la conversión de MeOH prácticamente no se modifica, impedirá parcialmente la formación de MMA. La importancia que la textura porosa presenta en el comportamiento de los catalizadores será analizada más detalladamente en el siguiente apartado de este capítulo.

3.2.- Estudio de la reacción a 733 K

Una vez completado el estudio anterior, se abordó un análisis más profundo del comportamiento de los catalizadores a 733 K, ya que a esta temperatura las diferencias entre ellos son más evidentes.

La Tabla 2 recoge, para cada muestra y a 733K, la conversión total de metanol (calculada según la Ecuación 6 recogida en el Capítulo I) y la distribución de productos obtenida manteniendo, al igual que se hizo en el estudio de la influencia de temperatura, una relación molar N/C=2.

Tabla 2: Conversión total y distribución de productos (%) obtenidas para la reacción entre NH_3 y MeOH a 733 K (N/C=2).

Muestra	% C	% MMA	% DMA	% TMA	% DME
GAe	3.8	56.1	3.8	9.2	30.9
GAe-ox1	9.7	59.4	4.1	13.2	23.3
GAe-ox2	8.5	63.9	1.9	13.5	20.7
GAe-1%O ₂ P	3.1	53.7	3.0	11.3	32.0
C0	0.6	44.9	0.0	0.0	55.1
C20	0.4	60.2	0.0	0.0	39.8
P3M	0.5	56.3	0.0	0.0	43.7
P3M-ox1	0.7	32.2	0.0	0.0	67.8
P3M-ox2	1.6	29.4	0.0	15.4	55.2
P3M-1%O ₂ P	0.5	45.1	0.0	0.0	56.0

Las muestras de la serie GAe alcanzan conversiones de MeOH sensiblemente superiores a las de las restantes muestras. Esta conversión aumenta con las muestras obtenidas mediante tratamiento con disoluciones acuosas de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (GAe-ox1) y H_2O_2 (GAe-ox2) a más del doble del valor que presenta para la muestra original. Sin embargo, la conversión obtenida con la muestra oxidada mediante tratamiento con plasma de oxígeno (GAe-1%O₂P) se mantiene en un valor muy próximo al de la muestra de partida. Con las muestras de la serie C y P3M, las conversiones de MeOH obtenidas son muy bajas. En la serie C, la activación de la muestra C0, disminuye la conversión alcanzada, mientras que las muestras de la serie P3M presentan, dentro de los bajos valores de conversión, un comportamiento similar al comentado para las muestras de la serie GAe, es decir, las muestras obtenidas mediante oxidación en disolución acuosa producen conversiones de MeOH superiores a las de la muestra original, siendo este aumento del mismo orden de magnitud que el observado con las muestras de la serie GAe. Finalmente, se observa de nuevo que la conversión producida por la muestra tratada con plasma de oxígeno es similar a la alcanzada con la muestra

original, P3M, lo cual podría ser esperable en este caso, dadas las escasas diferencias texturales y químico-superficiales detectadas entre ambas muestras.

En lo que respecta a la distribución de productos, cabe destacar que solamente las muestras de la serie GAe generaron los cuatro productos de reacción mencionados con anterioridad. Las restantes sólo producían MMA y DME, si bien la muestra P3M-ox2 también produjo una pequeña cantidad de TMA. Se puede observar que las muestras de la serie GAe presentan una mayor efectividad para la producción de aminas que para la producción de DME, lo que se acentúa en las muestras de esta serie que han sido obtenidas mediante tratamiento con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y H_2O_2 . Las restantes muestras, tanto las de la serie C como las de la serie P3M, no presentan una tendencia tan pronunciada a producir aminas, siendo incluso en algunos casos el DME el producto mayoritario.

Se han determinado también los valores de actividad (Ecuación 7, Capítulo I) para producir MMA, DMA, TMA y DME a los mismos valores de la relación N/C y temperatura. Los resultados se recogen en la Tabla 3 y en la Figura 3.

Tabla 3: Valores de actividad ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) obtenidos para la reacción entre NH_3 y MeOH a 733 K (N/C=2).

Muestra	r_{MMA}	r_{DMA}	r_{TMA}	r_{DME}
	$(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})\cdot 10^2$			
GAe	5.76	0.78	2.83	6.34
GAe-ox1	15.27	2.12	10.14	11.97
GAe-ox2	14.80	0.90	9.37	9.58
GAe-1%O ₂ P	4.40	0.49	2.78	5.25
C0	0.71	0.00	0.00	1.74
C20	0.62	0.00	0.00	0.83
P3M	0.82	0.00	0.00	1.27
P3M-ox1	0.54	0.00	0.00	2.28
P3M-ox2	1.00	0.00	1.58	3.77
P3M-1%O ₂ P	0.51	0.00	0.00	1.31

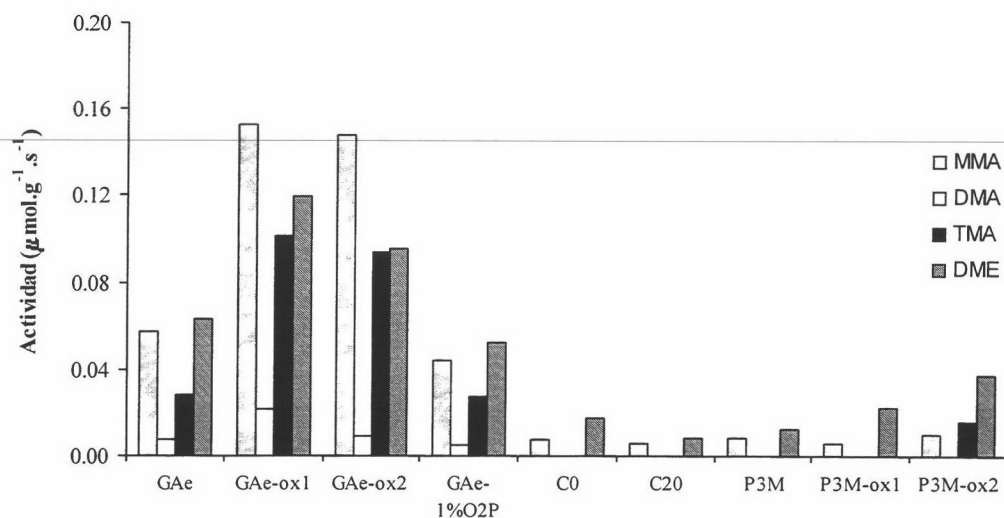


Figura 3: Valores de actividad a 733 K (N/C=2).

De acuerdo con lo que se ha comentado anteriormente, las muestras de la serie GAe presentan una mayor actividad para la producción de aminas, especialmente MMA. Las muestras obtenidas mediante tratamiento con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (GAe-ox1) y H_2O_2 (GAe-ox2) producen un aumento de la actividad tanto para la producción de aminas como de DME, siendo especialmente significativo el aumento en el caso de las actividades para producir MMA y TMA. Las muestras de la serie C son menos activas para la producción de aminas que para la de DME. Algo similar ocurre con las muestras procedentes del carbón vítreo, que presentan una mayor actividad para la producción de DME. Los tratamientos de oxidación con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y H_2O_2 en este caso prácticamente no modifican la actividad para la formación de MMA con respecto a la muestra original, pero aumentan de forma significativa la producción de DME. Finalmente queda por señalar el comportamiento de las dos muestras obtenidas mediante tratamientos con plasma de oxígeno (GAe-1%O₂P y P3M-1%O₂P), que resulta análogo al de las muestras originales.

Este análisis inicial de los resultados pone de manifiesto que los carbones de la serie GAe muestran comportamientos más interesantes que las demás muestras, ya que las conversiones son sensiblemente más elevadas y la actividad para la formación de MMA es superior a la que se consigue con los catalizadores $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.²

El comportamiento de los catalizadores utilizados puede relacionarse, en cuanto a la conversión se refiere y como se ha hecho anteriormente, con la textura porosa de los mismos. Así, la porosidad más abierta de las muestras GAe facilita el acceso de los reactivos a los centros activos necesarios para la producción de aminas. Por el contrario, en las muestras con una estructura porosa más cerrada la accesibilidad a los centros activos (si los hubiere) puede verse dificultada y las conversiones de MeOH alcanzadas son menores (muestras de las series C y P3M).

En lo que respecta a la distribución de productos, el mayor porcentaje en MMA en los productos de las muestras de la serie GAe puede estar relacionado con el hecho de que esta molécula es la que presenta, en todas las muestras de la serie GAe, un menor valor de la constante de equilibrio del proceso de adsorción, V_s (Tabla 1, Capítulo IV), lo cual le permitiría desorberse fácilmente una vez producida. Los valores de este parámetro indican que la desorción de DMA estaría sensiblemente menos favorecida y permitiría que fuera transformada en TMA y H_2O (Equilibrio [3]) o en TMA y MMA (Equilibrio [6]). Este hecho justificaría asimismo el mayor porcentaje de producción de TMA que de DMA. Por otro lado, en las muestras con una porosidad más cerrada el DME aparece como producto mayoritario. Ello puede ser debido a que en estas muestras, dado que su porosidad presenta constricciones, sólo son accesibles a los reactivos los sitios activos más externos, que son poco numerosos, de ahí las bajas conversiones de MeOH alcanzadas, y sólo una fracción minoritaria de ellos es adecuada para la producción de aminas. Los sitios externos menos energéticos son proporcionalmente más numerosos y son capaces de catalizar la transformación de MeOH en DME, por lo que se incrementa la proporción de este último entre los productos de reacción. Este comportamiento concuerda con lo recogido en la bibliografía sobre la formación de éteres sobre diferentes materiales catalíticos,^{17,18,66}

Sin embargo, hay que señalar en este punto el particular comportamiento de las muestras de la serie C. La activación de C0 para producir C20 lleva asociada un desarrollo notable de la superficie específica y de la porosidad de la muestra (Tabla 1, Capítulo II), a pesar de lo cual, esta última muestra no mejora la conversión de MeOH, lo que lleva a pensar que aunque la porosidad puede gobernar el proceso de difusión de los reactivos al interior de las muestras hay otras características de las mismas, que se discutirán posteriormente, que han de ser tenidas en cuenta al estudiar su comportamiento catalítico.

Se deduce, en base a los datos que aparecen en la bibliografía,^{2,12,17-19} que la actividad catalítica para la producción de metilaminas está asociada a los grupos químicos superficiales de naturaleza ácida, por lo que es deseable encontrar la relación que liga ambos parámetros. La Figura 4 recoge la variación de la conversión frente a los grupos ácidos totales determinados mediante el método de Boehm (Tabla 2, Capítulo II).

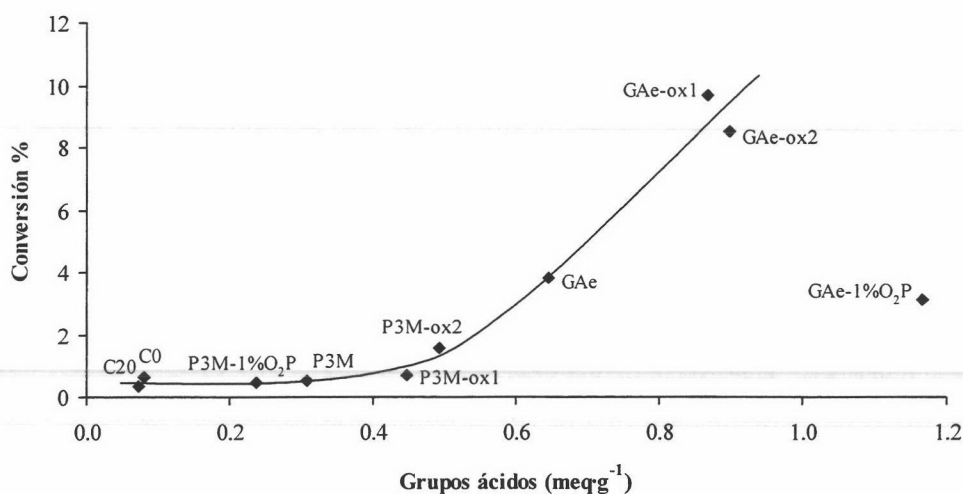


Figura 4: Conversión en función del contenido de grupos ácidos (733 K y N/C=2).

Como cabía esperar, la conversión de MeOH aumenta conforme lo hace el número de grupos ácidos, apreciándose una discrepancia de la tendencia general para la muestra GAe-1%O₂P, obtenida mediante tratamiento con plasma de oxígeno. Una razón para este comportamiento puede ser que los grupos químicos que introduce el tratamiento con plasma, aunque muy numerosos, son térmicamente poco estables, según puede deducirse de los espectros de desorción de CO₂ y CO determinados mediante DTP y recogidos en las Figuras 6a y 6b del Capítulo II de esta Memoria. El perfil de desorción de CO para la muestra GAe-1%O₂P es análogo al de la muestra original, y los perfiles de desorción de CO₂ a temperaturas superiores a la temperatura de acondicionamiento también resultan coincidentes. Por tanto, la mayoría de los grupos químicos introducidos mediante este tratamiento son eliminados de la superficie de la muestra durante el periodo de acondicionamiento, previo a su utilización en la reacción. De esta manera se justifica el hecho de que ambas muestras, GAe y GAe-1%O₂P, presenten valores similares de conversión, a pesar de que la segunda posee un contenido superior de grupos ácidos medido mediante valoraciones selectivas. Así, si en lugar de representar la conversión en función del contenido en grupos superficiales ácidos, se representa en función de la cantidad (en μmol) de oxígeno desorbido como CO y CO₂ por gramo de muestra a temperaturas superiores a la de acondicionamiento, se obtiene la Figura 5a, en la que la muestra GAe-1%O₂P mantiene la tendencia general.

En la Figura 5a no se han incluido las muestras de la serie P3M, debido a que, como ya se ha indicado en el Capítulo II de esta Memoria, a temperaturas superiores a 773 K estas muestras desorben CO y CO₂, procedentes en gran parte del oxígeno de la matriz carbonosa (véase Capítulo II) y, por tanto, la cantidad de oxígeno desorbida es muy superior a la que correspondería a los grupos oxigenados presentes en la superficie. En cualquier caso, puesto que la matriz carbonosa es la misma para todas las muestras de esta serie, la variación observada en la cantidad de oxígeno desorbida por encima de la temperatura de acondicionamiento debe ser debida a los grupos oxigenados, térmicamente más estables, introducidos por los tratamientos. La conversión de MeOH frente a la cantidad de oxígeno desorbida por encima de la temperatura de acondicionamiento (Figura 5b) varía de forma análoga a la observada anteriormente para el resto de las muestras en la gráfica de la Figura 5a.

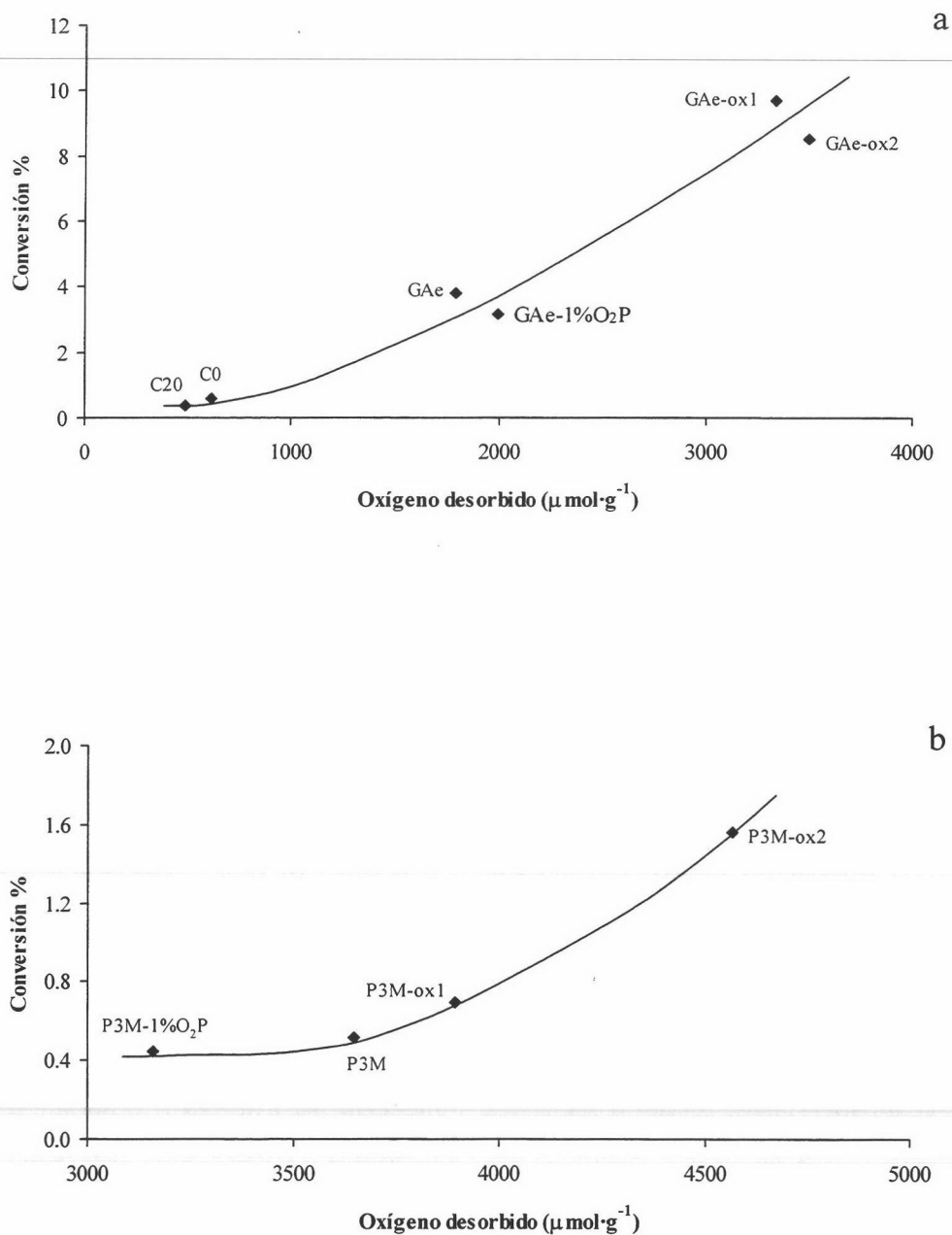


Figura 5: Conversión en función de la cantidad de oxígeno desorbido a temperaturas superiores a la de acondicionamiento para las muestras de las series GAe y C (a) y P3M (b).

Los materiales utilizados como catalizadores presentan (Tabla 2, Capítulo II) grupos superficiales de oxígeno tanto de naturaleza ácida como de naturaleza básica. En la Figura 6 se encuentra recogida la representación gráfica de la conversión en función del contenido en grupos básicos.

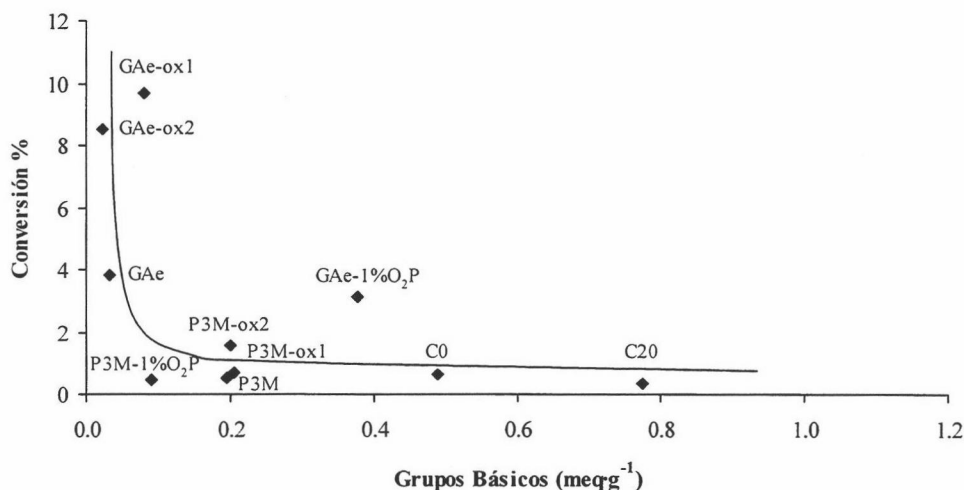


Figura 6: Conversión en función del contenido de grupos básicos (733 K y N/C=2).

Las muestras que presentan un mayor contenido en grupos básicos y ausencia casi total de grupos ácidos, C0 y C20, casi no presentan actividad catalítica, por lo que el aumento de actividad detectado al disminuir el contenido en centros básicos debe relacionarse con el contenido en centros ácidos de las otras muestras. Estos datos concuerdan con lo expuesto anteriormente, y con lo recogido en la bibliografía acerca de la importancia de los centros ácidos en el proceso de catálisis objeto de estudio. A la vista de los resultados obtenidos, el particular comportamiento observado para las muestras de la serie C permite afirmar que es la naturaleza química de la superficie la responsable de la actividad catalítica. Así, en estas muestras en las que los centros ácidos están prácticamente ausentes, un desarrollo notable de la porosidad no se traduce en un aumento de la conversión, pero sí puede citarse la porosidad más abierta de la muestra C20, que facilita el acceso de los reactivos a los escasos centros ácidos de esta

muestra, como la causa de que produzca mayoritariamente MMA, mientras que el material de partida C0 produce por encima de un 50% de DME.

En la Figura 7 (a y b) están representadas las actividades para la formación de metilaminas y DME frente al contenido en grupos ácidos superficiales.

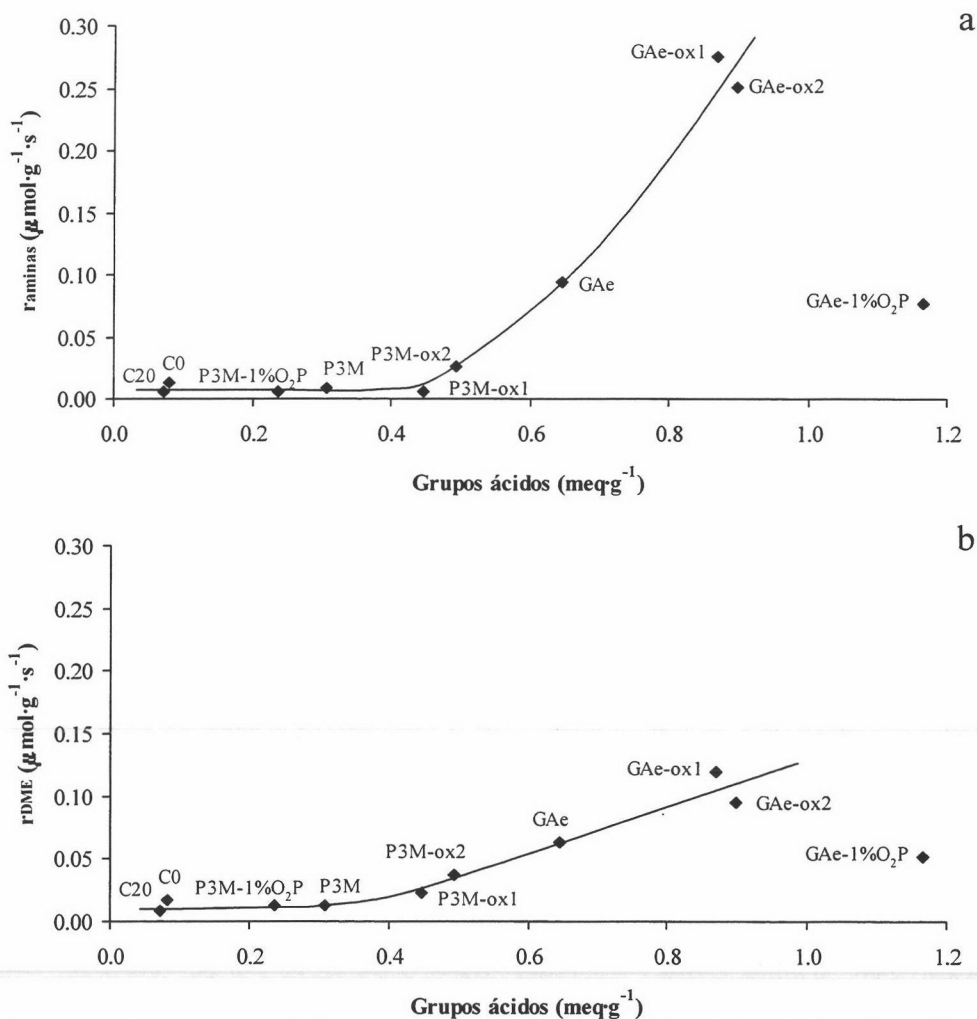


Figura 7: Actividad para la producción de aminas (a) y DME (b) en función del contenido en grupos ácidos (733 K y N/C=2)

Las tendencias observadas en ambas curvas son similares entre sí y a la obtenida con la conversión total (Figura 4). Se aprecia un aumento claro de la actividad al incrementarse la cantidad de grupos superficiales de naturaleza ácida a partir de un contenido en estos grupos de $0.4 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$. Las muestras con un bajo contenido en grupos ácidos son algo activas para la producción de DME, pero parecen incapaces de producir aminas, lo que pone de manifiesto que existe un cierto número de grupos ácidos que no participan en la producción de aminas. Una explicación a este comportamiento, que está de acuerdo con lo expuesto hasta aquí acerca de la importancia que tiene la porosidad de los materiales en su comportamiento catalítico, es que dichos grupos no resultan accesibles a los reactivos.^{12, 66} Dadas las características texturales de los materiales, estos grupos ácidos no accesibles son los presentes en mayor cantidad en las muestras con una estructura porosa más cerrada. Otra posible causa de que determinado número de centros ácidos no participen en la reacción es el hecho, ya comentado, de que algunos grupos químicos ácidos no son estables a la temperatura a la que se llevó a cabo el acondicionamiento de las muestras.

Es lógico asumir que los grupos ácidos responsables de la actividad catalítica han de ser grupos estables a la temperatura de acondicionamiento. Esto sugiere que los grupos carboxílicos deben de tener poca influencia en la reactividad ya que, a la temperatura de acondicionamiento, dichos grupos en su mayoría se han desorbido como CO_2 (Figuras 6a y 7a del Capítulo II). Además, el que las muestras obtenidas mediante la oxidación en disolución acuosa (-ox1 y -ox2) presenten una capacidad catalítica para la transformación de MeOH superiores a los de las muestras originales, GAe y P3M, a pesar de que el contenido en grupos carboxílicos es similar (Tabla 2, Capítulo II), indica también que las diferencias de reactividad han de residir en otro tipo de grupos ácidos. La actividad catalítica de estos materiales en esta reacción debe recaer en los grupos que desorben como CO_2 entre 900 y 1050 K, principalmente grupos lactónicos y anhídridos, y en los que desorben como CO entre 950 y 1150 K, principalmente grupos fenólicos (ver Figuras 6 y 7, Capítulo II). Es precisamente en el contenido en estos tipos de grupos en los que existen las mayores diferencias entre las muestras oxidadas en disolución acuosa y las muestras originales, tal y como ocurre con la actividad de los catalizadores.

Con objeto de comprobar la sugerencia hecha anteriormente acerca de la estabilidad térmica de los grupos químicos que participan más activamente en el proceso de catálisis, se sometió la muestra GAe-ox2 a tratamientos previos a distintas temperaturas: a 733 K (temperatura habitual de acondicionamiento, en flujo de N₂), 850, 1050 y 1223 K (en flujo de He). Se suponía que el catalizador tratado a 850 K debería haber perdido los grupos carboxílicos, el tratado a 1050 K debería haber perdido además lactónicos y anhídridos, y el tratado a 1223 K debería haber perdido también gran parte de los fenólicos. Los valores de conversión obtenidos se encuentran en la Figura 8.

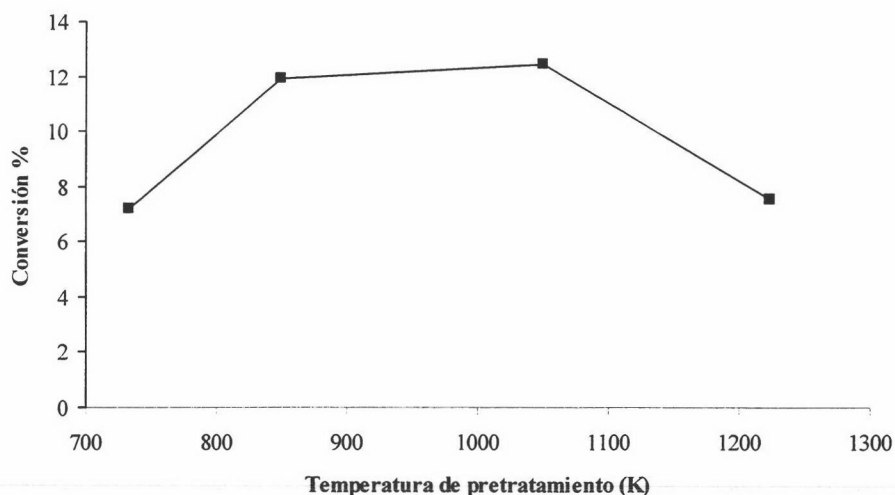


Figura 8: Conversión en función de la temperatura de pretratamiento para la muestra GAe-ox2 (723 K y N/C=2).

Se observa un aumento de conversión cuando el pretratamiento se lleva a cabo a 850 y 1050 K, disminuyendo dicho parámetro cuando el pretratamiento tiene lugar a 1223 K. El aumento de conversión observado al elevar la temperatura entre 850 y 1050 K ha sido observado en otras reacciones⁷⁶ y se ha atribuido a la formación, durante este tratamiento, de nuevos centros activos para la catálisis procedentes de la

descomposición de los grupos superficiales de oxígeno. La disminución de conversión observada por encima de 1050 K sería debida a la eliminación de centros activos, entre los cuales estarían parte de los grupos fenólicos, los cuales son unos de los que se han sugerido anteriormente como grupos implicados en el proceso de catálisis. En cualquier caso, las altas temperaturas a las que se han llevado a cabo los pretratamientos deben producir modificaciones en la textura porosa, de ahí que el comportamiento encontrado no sea fácilmente explicable en base exclusivamente a las transformaciones químico superficiales presupuestas inicialmente.

3.3.- Influencia de la relación N/C

Un parámetro que tiene gran influencia en esta reacción es la razón molar² existente entre el NH_3 y el MeOH en la mezcla reactiva (N/C). En la Figura 9 está representada la variación de la conversión total de MeOH con la relación N/C a 723 K para una de las muestras con mayor actividad (GAe-ox1), pudiéndose observar que al aumentar la relación N/C, es decir, al incrementar la presión parcial de amoníaco en la mezcla reactiva, se produce una disminución de la conversión de MeOH.

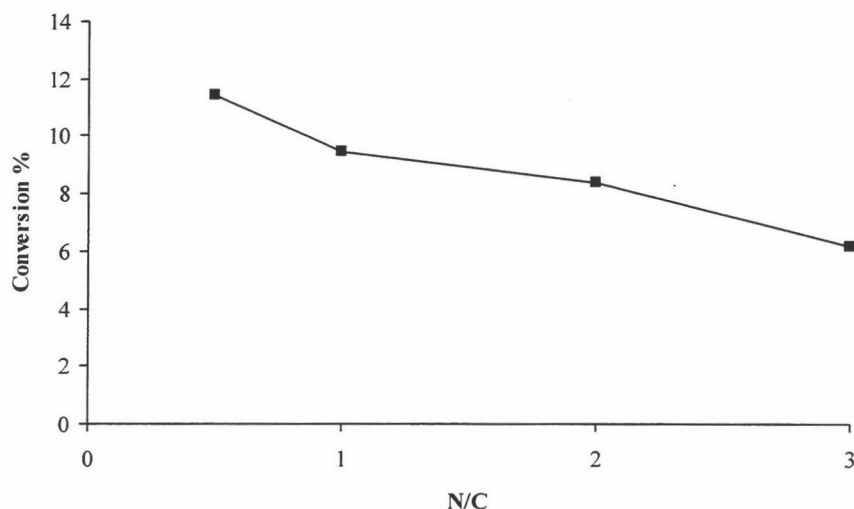


Figura 9: Variación de la conversión con la relación N/C para la muestra GAe-ox1 a 723 K.

Esta disminución de la conversión con el aumento de la relación N/C resulta opuesta a lo recogido en la bibliografía para materiales zeolíticos, para los que, en general, parece haber acuerdo respecto a que la conversión de MeOH aumenta al incrementar la presión parcial de amoníaco.^{2,17,18}

Si se estudia la forma en que dicha relación N/C afecta a la distribución de productos (Figura 10), se llega a la conclusión de que un incremento en la proporción de NH_3 en la mezcla reactiva favorece la formación de la amina menos sustituida (MMA), mientras que disminuye la proporción de TMA y DME en los productos, y la DMA parece verse poco afectada por la variación de la relación N/C. A partir de la relación N/C=2 la distribución de productos parece mantenerse casi constante. Esta variación en la distribución de productos coincide con la descrita en bibliografía.^{17,18}

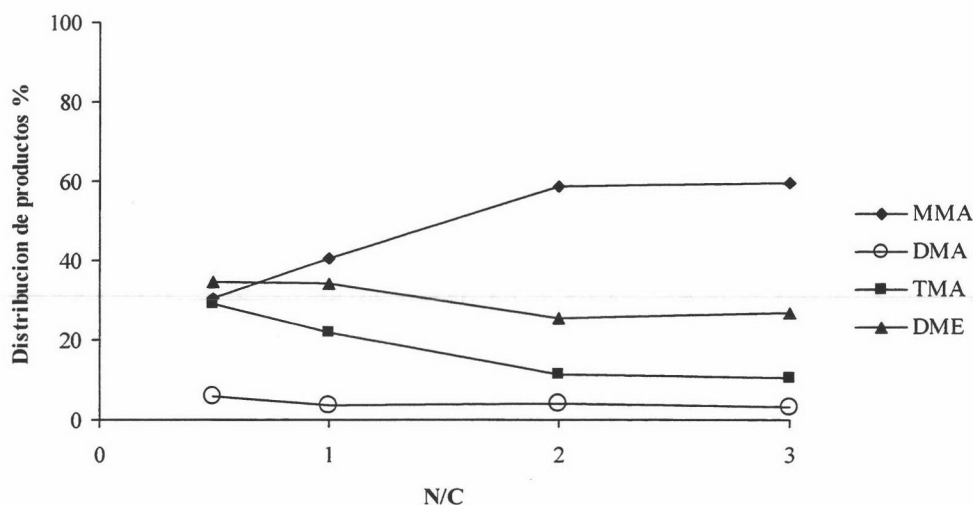


Figura 10: Variación de la distribución de productos con la relación N/C para la muestra GAe-ox1 a 723 K.

Los resultados anteriormente expuestos parecen sugerir un mecanismo de reacción tipo Langmuir-Hinshelwood, en el que ambas especies (NH_3 y MeOH) han de estar adsorbidas (en su forma protonada) en sitios ácidos adyacentes,¹⁷ pudiéndose descartar uno de tipo Eley-Rideal, en el que sólo el NH_3 interaccionaría directamente con el sitio ácido del catalizador, adsorbiéndose débilmente el MeOH sobre el amoníaco fijado.^{12,22} Esta misma conclusión ya fue encontrada por Segawa *et al.* en el estudio de esta reacción catalizada por chabazita. Según estos autores, la reacción tiene lugar entre el ion amonio y la molécula de metanol adsorbidos en sitios adyacentes vía reacción intramolecular tipo $\text{S}_{\text{N}}2$ para producir H_2O y la amina protonada. La transferencia de un protón regeneraría el catalizador. Este mecanismo explicaría la anteriormente comentada disminución de la conversión al aumentar la relación N/C (Figura 9), ya que si, como es aceptable suponer y está recogido en la bibliografía,⁴⁴⁻⁵¹ el NH_3 se adsorbe más fuertemente en los sitios ácidos que el MeOH , el aumento de la presión parcial de amoníaco provocaría un aumento de la adsorción de este en la superficie, dificultando la fijación del MeOH . Esto no ocurriría si el mecanismo fuese de tipo Eley-Rideal, ya que en ese caso, un mayor cubrimiento de la superficie por parte del amoníaco siempre incrementaría la conversión de MeOH , que tendría más posibilidades de interaccionar con los iones amonio adsorbidos.

De acuerdo con el mecanismo propuesto, un aumento de la cantidad de NH_3 adsorbida al aumentar la relación N/C ha de llevar aparejado, tal y como se ha observado en la distribución de productos de la Figura 10, un aumento en la proporción de MMA, así como una disminución en el porcentaje de TMA, ya que para que se produzcan alquilaciones sucesivas para formar la TMA es necesario que un ion amonio adsorbido “encuentre” tres moléculas de MeOH ocupando sitios adyacentes, lo cual se dificulta al aumentar la relación N/C. Análogamente, con el mecanismo propuesto debe de producirse una disminución en el porcentaje de DME al aumentar la relación N/C, tal y como se observa en la Figura 10. Ello se debería a que la formación de DME necesita dos moléculas de metanol adsorbidas en posiciones adyacentes, lo cual se hace más difícil al aumentar la relación N/C. En cualquier caso, es lógico que el DME se vea afectado en menor medida por la variación de la relación N/C, ya que la energía de activación aparente para la formación de DME es muy inferior a la de formación de las

aminas, tal y como recogen los valores de la Tabla 1 para las muestras de mayor actividad.

Según el mecanismo propuesto, cabría esperar que se produjera una disminución de la conversión si antes de llevar a cabo la reacción se produce la preadsorción de amoníaco. Esta experiencia se llevó a cabo, recogiéndose en la Figura 11 los resultados de la misma, que confirman la suposición previa y, por tanto, refuerzan la hipótesis de un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood.

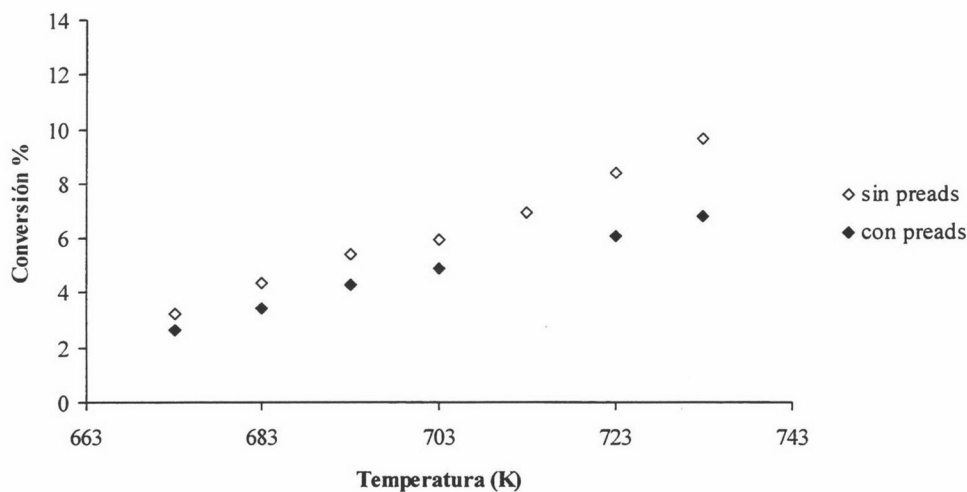


Figura 11: Variación de la conversión en función de la temperatura con y sin adsorción previa de NH_3 para la muestra GAe-ox1 ($\text{N/C}=2$).

Se ha estudiado también el efecto de la presión parcial de amoníaco en la mezcla de reacción en función de la temperatura. Los valores de conversión y distribución de productos obtenidos a distintas temperaturas de reacción y con una relación $\text{N/C}=1$ para la muestra GAe-ox1 se encuentran recogidos en las Tabla 21 del Apéndice. La Figura 12 recoge la variación de los valores de conversión en función de la temperatura para las relaciones $\text{N/C}=1$ y $\text{N/C}=2$. A bajas temperaturas, a las que la conversión de MeOH es igual o inferior al 6%, no se aprecian diferencias entre los resultados obtenidos con

las dos mezclas reactivas implicadas. Sin embargo, cuando la conversión se hace superior debido al incremento de la temperatura de reacción, se observa que la relación $N/C=1$ en la mezcla reactiva conduce a conversiones ligeramente superiores a las obtenidas para una relación $N/C=2$.

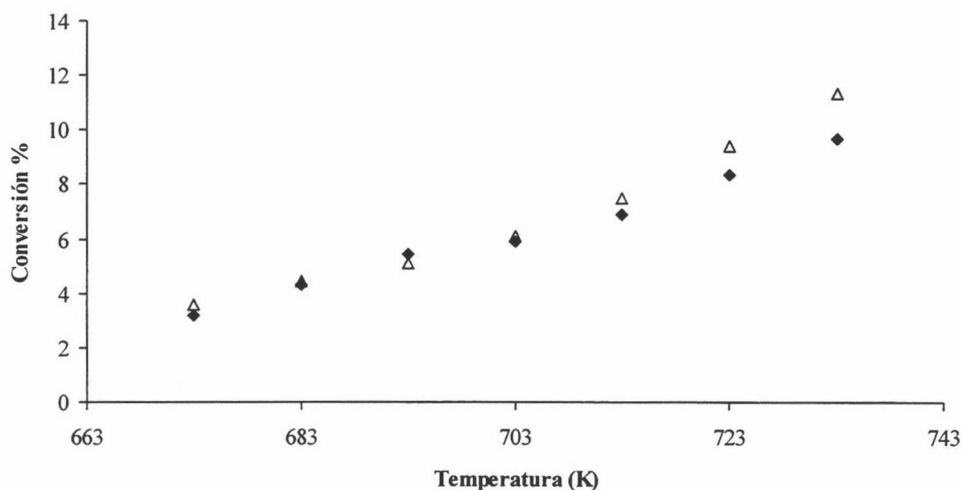


Figura 12: Variación de la conversión en función de la temperatura a relaciones $N/C=1$ (símbolos sin fondo) y $N/C=2$ (símbolos negros) para la muestra GAe-ox1.

Las Figuras 13a, 13b, 13c y 13d recogen los valores de actividad para la formación de los cuatro productos de reacción en función de la temperatura para los dos valores de la relación N/C ensayados. Se puede ver que la actividad para la formación de MMA es superior en todo el intervalo de temperaturas para la relación $N/C=2$, mientras que ocurre lo contrario en el caso de la TMA y el DME. Estos hechos están de acuerdo con el mecanismo de reacción que se ha propuesto y parecen indicar que no existe modificación del mismo en todo el intervalo de temperatura.

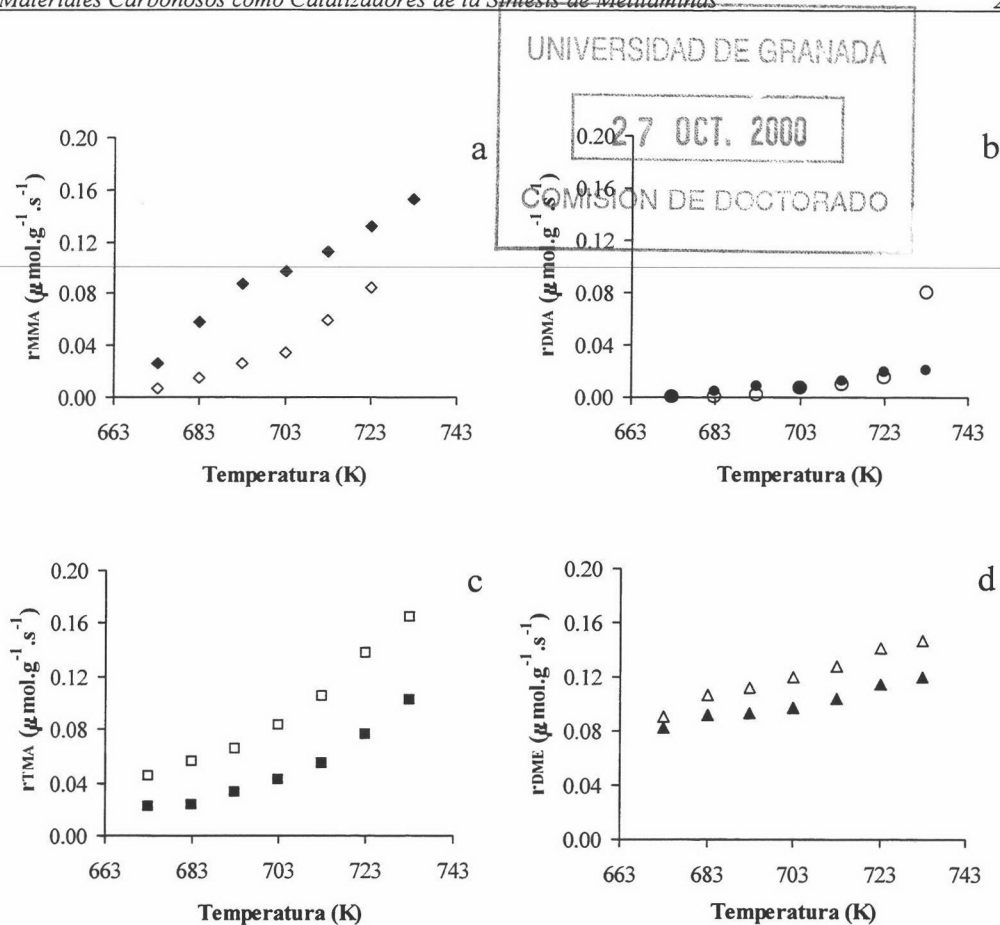


Figura 13: Variación de las actividades para la producción de MMA (a), DMA (b), TMA (c) y DME (d) en función de la temperatura a relaciones N/C=1 (símbolos sin fondo) y N/C=2 (símbolos negros) para la muestra GAe-ox1.

3.4.- Desorción de los productos de reacción

De acuerdo con C.H. Gründling *et al.*,²² el papel del amoníaco es múltiple en esta reacción ya que, según estos autores, los iones de metilamonio formados sobre la superficie no son capaces de desorberse si no es en presencia de amoníaco o de otras aminas en fase gas, incluso llegan a la conclusión de que dicha desorción es el paso determinante en la velocidad de la reacción. Para la desorción de las metilaminas

asistida por otra molécula de amoníaco (o de cualquier otra metilamina) estos autores proponen dos mecanismos que han sido descritos en la Introducción de este capítulo.

Con objeto de comprobar el efecto del amoníaco en el proceso de desorción, se realizó el siguiente experimento sobre una de las muestras que presentaba actividad: tras un ciclo de reacción en las condiciones habituales (733 K, N/C=2), se cambió la mezcla reactiva por gas portador que se mantuvo durante 30 minutos (a 733 K), para posteriormente pasar mezcla de portador+NH₃ durante otros 30 minutos, tras lo cual se analizaron los componentes de la corriente gaseosa. Se volvió a sustituir la mezcla portador+NH₃ por portador sólo durante otros 20 minutos, y nuevamente se analizaron los productos. Por último, se volvió a pasar una mezcla portador+NH₃ durante 20 minutos más y se analizaron de nuevo los productos.

En el primer análisis de los productos (tras pasar portador durante 30 minutos y portador+NH₃ durante otros 30) se detectó sólo la presencia de MMA y DMA, ambas en una concentración tres veces inferior, aproximadamente, a la detectada tras el ciclo de reacción a la misma temperatura en las condiciones habituales. En el segundo análisis no se detectó ninguno de los productos. En el tercer análisis, 100 minutos después de haber realizado el ciclo de reacción, vuelve a detectarse de nuevo la presencia de MMA y DMA en proporción 6 veces inferior a la inicial. Estos datos ponen de manifiesto que la desorción de las aminas, al menos parcialmente, necesita de la presencia de NH₃. Esto, como ya se ha indicado, coincide con lo observado por Gründling *et al.*, que tampoco detectaron la presencia de TMA tras la desorción con NH₃. Es llamativo el hecho de que sólo aparezcan MMA y DMA y no aparezca TMA. En particular, la presencia de DMA, que es la menos abundante en la distribución de productos, podría justificarse ya que es la que mayor constante de equilibrio de adsorción presenta (Tabla 1, Capítulo IV). Por el contrario, la MMA, si bien su constante de equilibrio de adsorción es la menor, sin embargo su concentración es la mayor en la distribución de productos y de ahí que parte quede adsorbida. Según este razonamiento, la TMA no aparece ya que su concentración es sensiblemente menor que la de MMA y su constante de equilibrio del proceso de adsorción inferior a la de la DMA.

En cuanto al mecanismo de desorción, el inclinarse por uno de los dos mecanismos propuestos por estos autores sin conocer la distribución de las especies adsorbidas sobre la superficie, es aventurado. Hay que tener en cuenta asimismo que bajo las condiciones de reacción, las metilaminas pueden actuar de igual forma que el NH_3 , ayudando a la desorción y provocando una variación compleja de la distribución de productos con la conversión. En cualquier caso, lo más lógico será aceptar que ambos mecanismos están presentes en mayor o menor medida. En este caso pudiera ocurrir que, mientras para la MMA (para la que ambos mecanismos son indistinguibles) y DMA los dos mecanismos son importantes, para la TMA adsorbida y los iones de tetrametilamonio adsorbidos pudiera predominar el mecanismo de “sustracción” de un grupo metilo por la molécula en la fase gas, lo que asimismo explicaría que dicho producto no se detectara en la corriente gaseosa.

3.5.- Desactivación

Se ha estudiado la pérdida de actividad del catalizador con el tiempo de reacción, para lo cual se mantuvo la mezcla de reacción ($\text{N/C}=2$) pasando de manera continua sobre el catalizador a 733 K durante al menos 250 minutos, analizando periódicamente la composición de la mezcla gaseosa a la salida del reactor. Posteriormente, dicha muestra se acondicionó en flujo de N_2 durante 2 horas a la misma temperatura y se repitió la experiencia. En la Figura 14 se muestra, a modo de ejemplo, la variación de la conversión con el tiempo de reacción que produce la muestra GAe-ox1 en ambas experiencias. Resultados análogos se obtienen para las demás muestras que presentan actividad. Se puede observar que se produce una disminución de la conversión desde valores inicialmente más elevados hasta un valor constante tras 150 minutos de reacción. En ambos ciclos se alcanza el mismo valor constante, aunque los valores iniciales de conversión para el segundo ciclo son menores, alcanzándose para este ciclo el valor constante en menor tiempo. Parece, por tanto, que existe un conjunto de grupos químicos más reactivos que se desactivan rápidamente hasta generar un valor constante de la conversión. No parece que dichos grupos se recuperen en su totalidad tras el acondicionamiento a 733 K en gas portador, previo al segundo ciclo de medidas.

Dichos grupos parecen ser, principalmente, los responsables de la síntesis de TMA, ya que la actividad para la formación de dicho producto disminuye inicialmente mucho más rápidamente que las del resto, para igualarse posteriormente a la tendencia general. De esta forma, el porcentaje de MMA, DMA y DME en la distribución de productos es constante a lo largo de casi todo el tiempo de reacción, mientras que el de TMA disminuye claramente en los primeros minutos, como puede verse en las Figuras 1 y 2 del Apéndice donde están recogidas la variación de la distribución de productos y de las actividades con el tiempo para la primera de las dos experiencias, presentando la segunda una distribución de productos muy similar. Este comportamiento se observa para todas las muestras que producen TMA, y no sólo para las de la serie GAe.

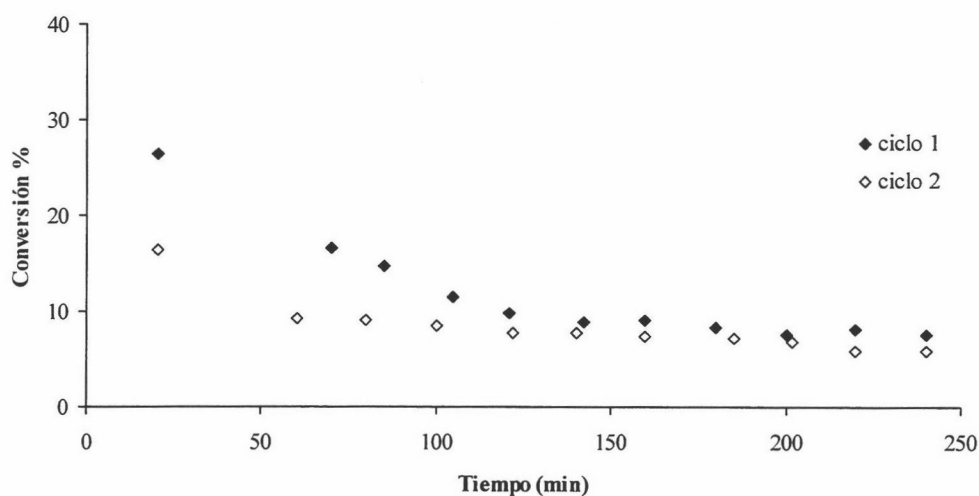


Figura 14: Variación de la conversión en función del tiempo en reacción para la muestra GAe-ox1 (733 K y N/C=2).

A la vista de la parcial desactivación del catalizador en función del tiempo, se ha comprobado la reproducibilidad de los datos obtenidos. Para ello, se tomaron las dos muestras que presentaban una mayor conversión a 733 K y se sometieron a 2 series de experiencias a temperatura variable, manteniéndose las muestras entre ambas series de experimentos en flujo de N_2 y acondicionándose de nuevo a 733 K durante dos horas. La conversión total de MeOH frente a la temperatura de reacción para las dos series está

representada en la Figura 15 para la muestra GAe-ox1. Las curvas obtenidas con la muestra GAe-ox2 son análogas, no apreciándose prácticamente variación de la conversión de una serie a otra, de modo que las distribuciones de productos que se generan en las dos series de experimentos consecutivas resultan muy similares.

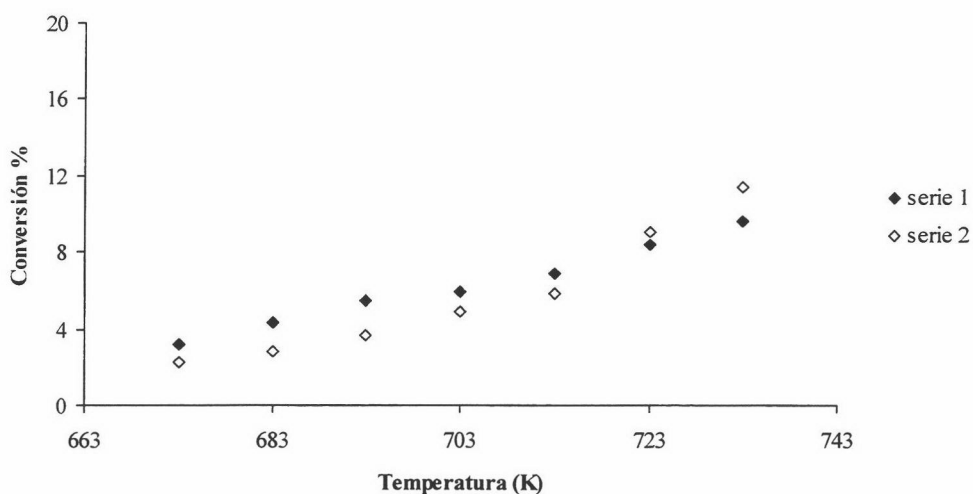


Figura 15: Variación de la conversión en función de la temperatura en dos series consecutivas de ciclos de reacción para la muestra GAe-ox1 (733 K y N/C=2).

4.- CONCLUSIONES

- Las muestras de la serie GAe presentan la mayor actividad para la síntesis de metilaminas. La estructura porosa relativamente abierta de estos materiales, que facilita el acceso de los reactivos a los centros activos, se señala como la causa de su comportamiento.
- A pesar de lo anteriormente establecido, una estructura porosa abierta no es condición suficiente para que los materiales carbonosos presenten actividad catalítica en la reacción estudiada. Por el contrario, se ha establecido que la

presencia de grupos químicos superficiales de naturaleza ácida (fundamentalmente láctónicos y fenólicos) es necesaria para que se produzca dicha actividad.

- Los resultados experimentales permiten sugerir que, con los catalizadores utilizados, la síntesis de metilaminas transcurre mediante un mecanismo de tipo Langmuir-Hinshelwood. Se ha puesto de manifiesto que la etapa final del mismo, que consiste en la desorción de los productos de los centros activos, requiere de la presencia de amoníaco.
- El estudio de la reacción en función del tiempo indica que existen ciertos grupos químicos, relacionados con la producción de TMA, que se desactivan en los instantes iniciales de la reacción.

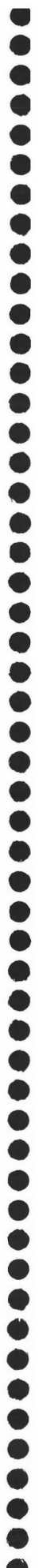
REFERENCIAS

1. A.B. van Geysel; W. Musin, en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. A16, p. 535. Editado por S. Elvers, S. Hawkins y G. Schulz. VCH Verlagsgesellschaft mbH. Weinheim, 1988.
2. D.R. Corbin; S.S. Schwarz; G.C. Sonnichsen. *Catalysis Today* **37**, 71, 1997.
3. Y. Ashina; T. Fujita; M. Fukatsu; J. Yagi. *Eur. Patent Appl.* **130**, 407, 1984.
4. M. Keane; G.C. Sonnichsen; L. Abrams; D.R. Corbin; T.E. Gier; R.D. Shannon. *Appl. Catal.* **32**, 361, 1987.
5. J. Ramiouille; A. David. *Hydrocarbon Process. Int. Ed.* **60**, 113, 1981.
6. Leonard Process Co. *Hydrocarbon Process.* **52**, 150, 1973.
7. R.D. Shannon; M. Keane; L. Abrams; R.H. Staley; T.E. Gier; D.R. Corbin; G.C. Sonnichsen. *J. Catal.* **113**, 367, 1988.
8. R.D. Shannon; M. Keane; L. Abrams; R.H. Staley; T.E. Gier; D.R. Corbin; G.C. Sonnichsen. *J. Catal.* **114**, 8, 1988.
9. L. Abrams; M. Keane; G.C. Sonnichsen. *J. Catal* **115**, 410, 1989.
10. S.V. Gredig; R.A. Koeppel; A. Baiker. *Catalysis Today* **29**, 339, 1996.
11. K. Segawa; H. Tachibana. *J. Catal.* **131**, 482, 1991.

12. V.A. Veeffkind; C. Gründling; J.A. Lercher. *J. Molecular Catal. A: Chemical* **134**, 111, 1998.
13. R.D. Shannon; M. Keane; L. Abrams; R.H. Staley; T.E. Gier; G.C. Sonnichsen. *J. Catal.* **115**, 79, 1989.
14. S.M. Auer; S.V. Gredig; R.A. Koeppl; A. Baiker. *J. Molecular Catal. A: Chemical* **141**, 193, 1999.
15. C.M. Sang; C.C. Chang; C.R.F. Lund. *Ind Eng. Chem. Res.* **38**, 4552, 1999.
16. L.D. Pesce; W.R. Jenks, en *Riegel's Handbook of Industrial Chemistry*, 9ª Edición. Editado por J.A. Kent. Van Nostrand Reinhold. New York, 1992.
17. M.C. Ilao; H. Yamamoto; K. Segawa. *J. Catal.* **161**, 20, 1996.
18. K. Segawa; H. Tachibana. *New Frontiers in Catalysis. Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis*, Budapest, 1992. Editado por L. Guzzi et al. Elsevier Science Publishers, 1993.
19. H.C. Foley; D.S. Lafyatis; R.K. Mariwala; G.C. Sonnichsen; L.D. Brake. *Chem. Eng. Science* **49**, 4771, 1994.
20. S.M. Csicsery. *Zeolites* **4**, 202, 1984.
21. P.B. Weisz. *Pure Appl. Chem.* **52**, 2091, 1980.
22. C.H. Gründling; G. Eder-Mirth; J.A. Lercher. *Res. Chem. Intermed.* **23**, 25, 1997.
23. W.S. Fong. *PEP Review*, 89-3-4, 1991.
24. *Jpn. Chem. Week* **33**, 2, 1992.
25. Y. Ashina. NL Patent 8 201 523, 1982.
26. Y. Ashina; M. Fukatsu. US Patent 4 485 261, 1984.
27. K. Segawa; H. Tachibana. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **75**, 1273, 1993.
28. K. Segawa; A. Sugiyama; H. Tachibana; Y. Kurusu. US Patent 5 210 308, 1993.
29. I. Mochida; A. Yasutake; H. Fujitsu; K. Takeshita. *J. Catal.* **82**, 213, 1983.
30. C.H. Gründling; G. Eder-Mirth; J.A. Lercher. *J. Catal.* **160**, 299, 1996.
31. Y.Z. Zhang; Z.L. Xu; J. Wang; Y.Y. Ke. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84**, 1927, 1994.
32. L.H. Callanan; E. van Steen; C.T. O'Connor. *Catalysis Today* **49**, 229, 1999.
33. H.E. Bergna; M. Keane; R.H. Ralston; G.C. Sonnichsen; L. Abrams; R.D. Shannon. *J. Catal.* **115**, 148, 1989.
34. D.R. Corbin; M. Keane; L. Abrams; R.D. Farlee; P.E. Bierstedt; T. Bein. *J. Catal.* **124**, 268, 1990.

35. L. Abrams; D.R. Corbin. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **21**, 1, 1995.
36. L. Abrams; D.R. Corbin; M. Keane. *J. Catal.* **126**, 610, 1990.
37. D.R. Corbin; L. Abrams; C.A. Jones; M.M. Eddy; W.T.A. Harrison; G.D. Stucky; D.E. Cox. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 4821, 1990.
38. R. Szostak, en *Handbook of Molecular Sieves*. Van Nostrand Reinhold. New York, 1992.
39. J. Deming; F. Pierce; A. Stewart. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **5**, 39, 1980.
40. D.G. Parker. *Appl. Catal.* **9**, 53, 1984.
41. C. Herrmann; F. Fetting; C. Plog. *Appl. Catal.* **39**, 213, 1988.
42. A. Martin; B. Luecke; W. Wiecker; K. Becker. *Catal. Lett.* **9**, 451, 1991.
43. A. Martin; H. Berndt; V. Wolf; B. Luecke. *Catal. Lett.* **13**, 359, 1992.
44. F. Fetting; U. Dingerdissen. *Chem. Eng. Technol.* **15**, 202, 1992.
45. D.T. Chen; L. Zhang; J.M. Kobe; C. Yi; J.A. Dumesic. *J. Molecular Cat.* **93**, 337, 1994.
46. C. Herrmann; E. Nagy; F. Fetting. *Chem. Ing. Tech.* **59**, 227, 1987.
47. U. Dingerdissen; E. Nagy; F. Fetting. *Chem. Ing. Tech.* **63**, 625, 1991.
48. A. Kogelbauer; C.H. Gründling; J.A. Lercher. *J. Phys. Chem.* **100**, 1852, 1996.
49. A. Kogelbauer; C.H. Gründling; J.A. Lercher. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84**, 1475, 1994.
50. A. Kogelbauer; J.A. Lercher. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 2283, 1992.
51. D.T. Chang; L.Z. Zhang; C. Yi; J.A. Dumesic. *J. Catal.* **146**, 257, 1994.
52. C. Lee; D.J. Parrillo; R.J. Garte; W.E. Farreth. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 3262, 1996.
53. E.H. Teunissen; F.B. van Duijnereldt; R.A. van Santen. *J. Phys. Chem.* **96**, 366, 1992.
54. E.H. Teunissen; R.A. van Santen; A.P.J. Jansen. *J. Phys. Chem.* **97**, 203, 1993.
55. F.J. Weigert. *J. Catal.* **103**, 20, 1987.
56. F. Rodríguez-Reinoso. *Carbon* **36**, 159, 1998.
57. C. Moreno-Castilla; M.A. Salas-Peregrín; F.J. López-Garzón. *J. Molecular Catal. A: General* **95**, 223, 1995.
58. L.R. Radovic; F. Rodríguez-Reinoso, en *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 25. Editado por P.A. Thrower. Marcel Dekker. New York, 1997.
59. C.A. León y León; L.R. Radovic, en *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 24. Editado por P.A. Thrower. Marcel Dekker. New York, 1994.

60. C.A. León y León; J.M. Solar; V. Calemma; L.R. Radovic. *Carbon* **30**, 797, 1992.
61. F. Coloma; A. Sepúlveda-Escribano; J.L.G. Fierro; F. Rodríguez-Reinoso. *Langmuir* **10**, 750, 1994.
62. A. Guerrero-Ruiz; I. Rodríguez-Ramos; F. Rodríguez-Reinoso; C. Moreno-Castilla; J.D. López-González. *Carbon* **26**, 417, 1988.
63. C. Moreno-Castilla; O.P. Mahajan; P.L. Walker Jr. *Carbon* **18**, 271, 1980.
64. G.S. Szymansky; G. Rychlicki; A.P. Terzyk. *Carbon* **32**, 265, 1994.
65. G.C. Grunewald; R.S. Drago. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1636, 1991.
66. F. Carrasco-Marín; A. Mueden; C. Moreno-Castilla. *J. Phys. Chem. B* **102**, 9239, 1998.
67. A. Guerrero-Ruiz; I. Rodríguez-Ramos. *Carbon* **32**, 23, 1994.
68. D.L. Trimm, en *Catalysis*, vol. 4. The Royal Society of Chemistry. London, 1981.
69. H. Jüntgen; H. Kohl, en *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 22. Editado por P.A. Thrower. Marcel Dekker. New York, 1989.
70. A.E. Lisovskii; C. Aharoni. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **36**, 25, 1994.
71. S.C. Petrosius; R.S. Drago; V. Yang; G.C. Grunewald. *J. Am Chem. Soc.* **115**, 6131, 1993.
72. G.S. Szymanski; G. Rychlicki. *Carbon* **29**, 489, 1991.
73. A. Tomita; Y. Tamai. *J. Colloid Interf. Sci.* **36**, 153, 1971.
74. C.G. Grunewald; R.S. Drago. *J. Molecular Catal.* **58**, 227, 1990.
75. R.S. Drago; K. Jurczyk. *Appl. Catal.* **112**, 117, 1994.
76. A. Mueden. *Preparación y caracterización de carbones activados ácidos para su utilización como catalizadores en las reacciones de transformación de etanol*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada, 1998.



APÉNDICE

CAPÍTULO V



Tabla 1 (Apéndice): Conversión total y distribución de productos a diferentes temperaturas en la reacción entre NH_3 y MeOH para la muestra GAe (N/C=2).

Temperatura (K)	Conversión	MMA	DMA (%)	TMA	DME
673	1.2	50.0	0.0	0.0	50.0
683	1.5	51.5	0.0	0.0	48.5
693	1.9	62.0	0.0	0.0	38.0
703	2.6	52.6	6.4	6.0	35.0
713	2.9	56.7	2.1	7.9	33.4
723	3.6	57.7	2.7	8.1	31.5
733	3.8	56.1	3.8	9.2	30.9

Tabla 2 (Apéndice): Conversión total y distribución de productos a diferentes temperaturas en la reacción entre NH_3 y MeOH para la muestra GAe-ox1 (N/C=2).

Temperatura (K)	Conversión	MMA	DMA (%)	TMA	DME
673	3.2	35.7	0.0	9.7	54.6
683	4.3	51.0	1.7	6.7	40.5
693	5.4	58.6	2.7	7.4	31.3
703	5.9	59.4	2.1	8.7	29.8
713	6.9	59.6	3.3	9.6	27.5
723	8.4	58.8	4.3	11.4	25.5
733	9.7	59.4	4.1	13.2	23.3

Tabla 3 (Apéndice): Conversión total y distribución de productos a diferentes temperaturas en la reacción entre NH_3 y MeOH para la muestra GAe-ox2 (N/C=2).

Temperatura (K)	Conversión	MMA	DMA (%)	TMA	DME
673	1.9	53.1	2.4	4.2	40.4
683	-	-	-	-	-
693	3.9	58.0	2.4	8.5	31.1
703	-	-	-	-	-
713	5.9	61.6	2.3	10.7	25.3
723	-	-	-	-	-
733	8.5	63.9	1.9	13.5	20.7

Tabla 4 (Apéndice): Conversión total y distribución de productos a diferentes temperaturas en la reacción entre NH_3 y MeOH para la muestra GAe-1%O₂P (N/C=2).

Temperatura (K)	Conversión	MMA	DMA (%)	TMA	DME
673	0.9	40.2	4.7	0.0	55.0
683	1.0	49.6	0.0	0.0	50.4
693	1.4	50.0	0.0	6.4	43.5
703	1.7	48.6	0.0	10.3	41.1
713	2.2	46.6	0.0	10.4	43.0
723	2.7	53.4	2.4	10.3	34.0
733	3.1	53.7	3.0	11.3	32.0

Tabla 5 (Apéndice): Conversión total y distribución de productos a diferentes temperaturas en la reacción entre NH_3 y MeOH para la muestra C0 (N/C=2).

Temperatura (K)	Conversión	MMA	DMA (%)	TMA	DME
673	0.9	75.9	4.9	0.0	19.2
683	0.4	72.9	0.0	0.0	27.1
693	0.5	66.1	0.0	0.0	33.9
703	0.6	64.0	0.0	0.0	36.0
713	0.5	56.9	0.0	0.0	43.1
723	0.5	56.4	0.0	0.0	43.6
733	0.6	44.9	0.0	0.0	55.1

Tabla 6 (Apéndice): Conversión total y distribución de productos a diferentes temperaturas en la reacción entre NH_3 y MeOH para la muestra C20 (N/C=2).

Temperatura (K)	Conversión	MMA	DMA (%)	TMA	DME
673	0.4	74.1	0.0	0.0	25.9
683	0.3	69.3	0.0	0.0	30.7
693	0.3	69.2	0.0	0.0	30.8
703	0.5	61.0	0.0	0.0	39.0
713	0.4	62.4	0.0	0.0	37.6
723	0.4	55.0	0.0	0.0	45.0
733	0.4	60.2	0.0	0.0	39.8

Tabla 7 (Apéndice): Conversión total y distribución de productos a diferentes temperaturas en la reacción entre NH_3 y MeOH para la muestra P3M (N/C=2).

Temperatura (K)	Conversión	MMA	DMA (%)	TMA	DME
673	0.6	66.4	5.1	0.0	28.5
683	0.7	58.5	7.4	0.0	34.0
693	0.5	63.4	0.0	0.0	36.6
703	0.5	56.3	0.0	0.0	43.7
713	0.5	55.6	0.0	0.0	44.4
723	0.5	52.0	0.0	0.0	48.0
733	0.5	56.3	0.0	0.0	43.7

Tabla 8 (Apéndice): Conversión total y distribución de productos a diferentes temperaturas en la reacción entre NH_3 y MeOH para la muestra P3M-ox1 (N/C=2).

Temperatura (K)	Conversión	MMA	DMA (%)	TMA	DME
673	0.6	51.4	0.0	0.0	48.6
683	0.6	42.8	0.0	0.0	57.2
693	0.6	38.1	0.0	0.0	61.9
703	0.6	35.1	0.0	0.0	64.9
713	0.7	35.2	0.0	0.0	64.8
723	-	-	-	-	-
733	0.7	32.2	0.0	0.0	67.8

Tabla 9 (Apéndice): Conversión total y distribución de productos a diferentes temperaturas en la reacción entre NH_3 y MeOH para la muestra P3M-ox2 (N/C=2).

Temperatura (K)	Conversión	MMA	DMA (%)	TMA	DME
673	0.6	41.3	0.0	0.0	58.7
683	0.7	31.9	0.0	0.0	68.1
693	0.8	33.1	0.0	0.0	66.9
703	0.8	30.7	0.0	0.0	69.3
713	1.1	27.1	0.0	8.1	64.8
723	1.5	34.3	0.0	9.1	56.7
733	1.6	29.4	0.0	15.4	55.2

Tabla 10 (Apéndice): Conversión total y distribución de productos a diferentes temperaturas en la reacción entre NH_3 y MeOH para la muestra P3M-1%O₂P (N/C=2).

Temperatura (K)	Conversión	MMA	DMA (%)	TMA	DME
673	0.4	54.6	0.0	0.0	45.4
683	0.3	47.9	0.0	0.0	52.1
693	0.5	46.8	0.0	0.0	53.2
703	0.4	43.7	0.0	0.0	56.3
713	0.5	45.4	0.0	0.0	54.6
723	0.6	45.1	0.0	0.0	54.9
733	0.5	44.0	0.0	0.0	56.0

Tabla 11 (Apéndice): Valores de actividad ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) a diferentes temperaturas en la reacción entre NH_3 y MeOH para la muestra GAe (N/C=2).

Temperatura (K)	Γ_{MMA}	Γ_{DMA}	Γ_{TMA}	Γ_{DME}
	$(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) \cdot 10^2$			
673	1.61	0.00	0.00	3.22
683	2.06	0.00	0.00	3.89
693	3.43	0.00	0.00	4.21
703	3.69	0.91	1.27	4.91
713	4.48	0.33	1.86	5.27
723	5.64	0.52	2.38	6.16
733	5.76	0.78	2.83	6.34

Tabla 12 (Apéndice): Valores de actividad ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) a diferentes temperaturas en la reacción entre NH_3 y MeOH para la muestra GAe-ox1 (N/C=2).

Temperatura (K)	Γ_{MMA}	Γ_{DMA}	Γ_{TMA}	Γ_{DME}
	$(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) \cdot 10^2$			
673	2.70	0.00	2.19	8.26
683	5.80	0.40	2.30	9.21
693	8.77	0.80	3.30	9.37
703	9.66	0.67	4.24	9.69
713	11.26	1.23	5.45	10.40
723	13.17	1.91	7.68	11.45
733	15.27	2.12	10.14	11.97

Tabla 13 (Apéndice): Valores de actividad ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) a diferentes temperaturas en la reacción entre NH_3 y MeOH para la muestra GAe-ox2 (N/C=2).

Temperatura (K)	Γ_{MMA}	Γ_{DMA}	Γ_{TMA}	Γ_{DME}
$(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) \cdot 10^2$				
673	2.76	0.25	0.66	4.20
683	-	-	-	-
693	6.12	0.52	2.69	6.57
703	-	-	-	-
713	9.91	0.75	5.17	8.13
723	-	-	-	-
733	14.80	0.90	9.37	9.58

Tabla 14 (Apéndice): Valores de actividad ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) a diferentes temperaturas en la reacción entre NH_3 y MeOH para la muestra GAe-1%O₂P (N/C=2).

Temperatura (K)	Γ_{MMA}	Γ_{DMA}	Γ_{TMA}	Γ_{DME}
$(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) \cdot 10^2$				
673	0.96	0.22	0.00	2.62
683	1.34	0.00	0.00	2.73
693	1.89	0.00	0.73	3.28
703	2.04	0.00	1.30	3.45
713	2.51	0.00	1.69	4.64
723	3.73	0.33	2.16	4.75
733	4.40	0.49	2.78	5.25

Tabla 15 (Apéndice): Valores de actividad ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) a diferentes temperaturas en la reacción entre NH_3 y MeOH para la muestra C0 (N/C=2).

Temperatura (K)	r_{MMA}	r_{DMA}	r_{TMA}	r_{DME}
	$(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) \cdot 10^2$			
673	2.15	0.28	0.00	1.09
683	0.99	0.00	0.00	0.73
693	0.92	0.00	0.00	0.95
703	1.10	0.00	0.00	1.24
713	0.81	0.00	0.00	1.23
723	0.87	0.00	0.00	1.34
733	0.71	0.00	0.00	1.74

Tabla 16 (Apéndice): Valores de actividad ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) a diferentes temperaturas en la reacción entre NH_3 y MeOH para la muestra C20 (N/C=2).

Temperatura (K)	r_{MMA}	r_{DMA}	r_{TMA}	r_{DME}
	$(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) \cdot 10^2$			
673	1.05	0.00	0.00	0.73
683	0.64	0.00	0.00	0.56
693	0.61	0.00	0.00	0.55
703	0.86	0.00	0.00	1.10
713	0.69	0.00	0.00	0.83
723	0.56	0.00	0.00	0.92
733	0.62	0.00	0.00	0.83

Tabla 17 (Apéndice): Valores de actividad ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) a diferentes temperaturas en la reacción entre NH_3 y MeOH para la muestra P3M (N/C=2).

Temperatura (K)	r_{MMA}	r_{DMA}	r_{TMA}	r_{DME}
$(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) \cdot 10^2$				
673	1.23	0.19	0.00	1.05
683	1.10	0.28	0.00	1.28
693	0.94	0.00	0.00	1.08
703	0.72	0.00	0.00	1.11
713	0.77	0.00	0.00	1.23
723	0.64	0.00	0.00	1.18
733	0.82	0.00	0.00	1.27

Tabla 18 (Apéndice): Valores de actividad ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) a diferentes temperaturas en la reacción entre NH_3 y MeOH para la muestra P3M-ox1 (N/C=2).

Temperatura (K)	r_{MMA}	r_{DMA}	r_{TMA}	r_{DME}
$(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) \cdot 10^2$				
673	0.91	0.00	0.00	1.72
683	0.65	0.00	0.00	1.75
693	0.54	0.00	0.00	1.76
703	0.48	0.00	0.00	1.78
713	0.60	0.00	0.00	2.21
723	-	-	-	-
733	0.54	0.00	0.00	2.28

Tabla 19 (Apéndice): Valores de actividad ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) a diferentes temperaturas en la reacción entre NH_3 y MeOH para la muestra P3M-ox2 (N/C=2).

Temperatura (K)	r_{MMA}	r_{DMA}	r_{TMA}	r_{DME}
	$(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) \cdot 10^2$			
673	0.68	0.0	0.00	1.94
683	0.53	0.0	0.00	2.27
693	0.62	0.00	0.00	2.50
703	0.61	0.00	0.00	2.73
713	0.64	0.00	0.58	3.09
723	1.17	0.00	0.93	3.87
733	1.00	0.00	1.58	3.77

Tabla 20 (Apéndice): Valores de actividad ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) a diferentes temperaturas en la reacción entre NH_3 y MeOH para la muestra P3M-1%O₂P (N/C=2).

Temperatura (K)	r_{MMA}	r_{DMA}	r_{TMA}	r_{DME}
	$(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) \cdot 10^2$			
673	0.54	0.00	0.00	0.90
683	0.43	0.00	0.00	0.93
693	0.56	0.00	0.00	1.28
703	0.41	0.00	0.00	1.05
713	0.65	0.00	0.00	1.55
723	0.75	0.00	0.00	1.82
733	0.52	0.00	0.00	1.32

Tabla 21 (Apéndice): Conversión total y distribución de productos a diferentes temperaturas en la reacción entre NH_3 y MeOH para la muestra GAe-ox1 (N/C=1).

Temperatura (K)	Conversión	MMA	DMA (%)	TMA	DME
673	3.4	11.1	0.0	22.1	66.7
683	4.4	17.0	0.0	21.5	61.5
693	5.1	25.2	0.8	20.7	53.3
703	6.1	28.0	2.5	21.9	47.5
713	7.5	36.4	2.9	21.4	39.3
723	9.4	40.4	3.7	22.0	34.0
733	11.3	27.7	17.1	23.7	31.5

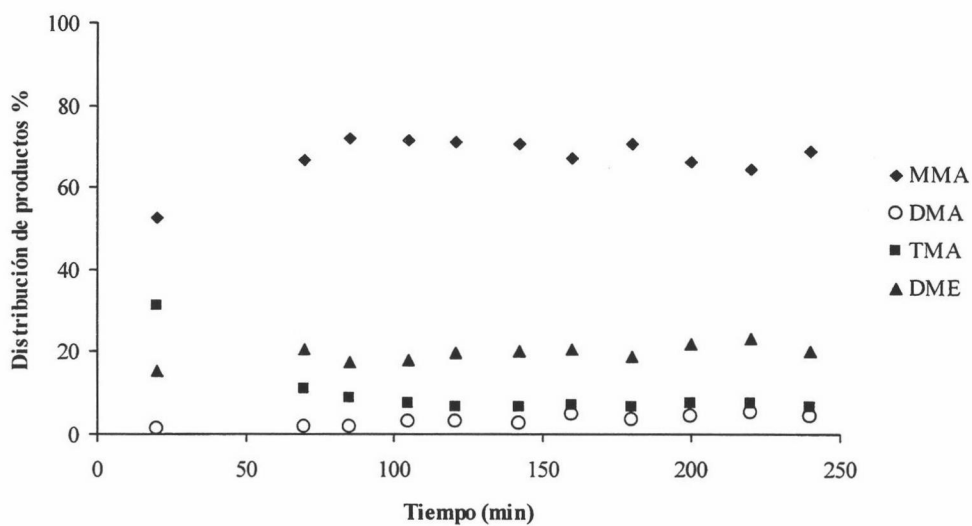


Figura 1 (Apéndice): Variación de la distribución de productos con el tiempo en reacción.

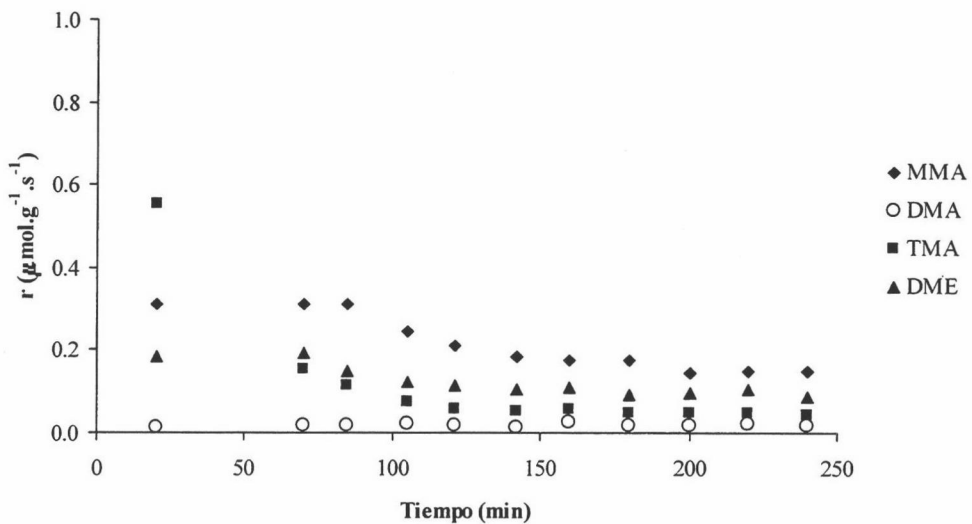


Figura 2 (Apéndice): Variación de las actividades para la formación de los productos con el tiempo en reacción.