



ESCUELA DE DOCTORADO INTERNACIONAL
DE LA USC

Lidia
Domínguez Ramos

Tesis doctoral

Nuevos materiales porosos para la
separación selectiva de contaminantes
industriales en efluentes gaseosos y
líquidos

Santiago de Compostela, 2025

TESE DE DOUTORAMENTO

Nuevos materiales porosos para la separación selectiva de contaminantes industriales en efluentes gaseosos y líquidos

Autor

Lidia Domínguez Ramos

Directores: Massimo Lazzari y Julia González Álvarez

Tutor: Massimo Lazzari

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades por la financiación que hizo posible esta investigación (PGC2018-101047-B-I00). A mi directora de tesis, Julia, por haberme brindado esta oportunidad hace ya cinco años, y en especial a los profesores Diego y Sonia. Sin vosotros, nada de esto habría sido posible

Gracias a todos los compañeros que me acompañaron durante la tesis, tanto en el CIQUS como en la ETSE. Aunque a veces era difícil decidir con quien tomar el café de la mañana, eso me permitió conocer a gente maravillosa. Quiero agradecer a Leti, Alba, Carlos, Cris, Andrea y Vahid, por los momentos compartidos entre cafés en la terraza de la ETSE que hacían los días de laboratorio más llevaderos, y en especial a Catarina, siempre serás mi compañera de laboratorio. Por otro lado, agradecer a mis compis del CIQUS: Noa, Carlos L., Yolanda, Eugenia, Marcelo, Álvaro, Víctor, Rafa, por las cenas, cañas y fiestas compartidas durante esos años. Y, cómo no, un agradecimiento especial a Víctor Leborán, por sus clases “expres” sobre invertir en bolsa, si lo de la ciencia no funciona, siempre me quedará esa opción.

Mamá y papá, ¡gracias! Nunca he visto a nadie trabajar tanto como vosotros. Peleasteis toda la vida para darme la oportunidad de estar aquí. Gracias por cuidarme tanto, por compartir los buenos momentos, celebrar mis logros y apoyarme en los momentos no tan buenos. Esta meta también es vuestra.

Lucía, la vida se volvió mucho más bonita desde que tú llegaste. Aunque seas la pequeña de la familia, muchas veces has sido tú quien me ha dado fuerzas para seguir. Gracias por estar siempre a mi lado y preocuparte tanto por mí.

Sara, María y Savu. Nos conocemos desde los tres años y, aunque no hablemos todos los días, con vosotras el tiempo no pasa. Da igual si nos vimos hace tres semanas o hace seis meses: seguimos siendo nosotras, como siempre. Y Dani, Iago y Alex, que llegasteis durante la carrera y los 7 formamos este grupo inseparable: “A comisión de festas”. Gracias por los momentos compartidos, por las risas, las cenas, los viajes y las parrandas. Vosotros le dais sentido a la palabra amistad.

También quiero dar las gracias a personas que comenzaron a formar parte de mi vida en la recta final de la tesis: mi compi de piso Mariqui, Andrea, Pao, Malena, Michi, Isa, Abel y Eva, gracias por estar ahí. A mi compañera de trabajo Silvia y excompañera Yoli, gracias por vuestros ánimos. Ojalá tener siempre tan buenas compañeras de trabajo como vosotras. A Mada, gracias por ayudarme a relativizar y hacerme consciente de que la vida se pasa volando. Y a Sarah, gracias infinitas por tus lentejas, tus postres saludables, tus muy buenos consejos, las tardes de jardín con Eddie y tu forma de cuidar.

Y, por último, muchas gracias a mi motor: Jan. No habría llegado aquí sin ti. Tú me hiciste ver que un poquito es mucho, eres mi hormiguita. Gracias por estar a mi lado, por creer en mí, por hacerme reír a carcajadas y por ser mi apoyo incondicional. Eres mi pilar. Contigo, todo es un poquito más fácil y muchísimo más bonito. ¡Gracias por ser mi equipo todos los días!

PUBLICACIONES

En este apartado se incluye una lista de artículos publicados y pendientes de publicación de los que soy autora o coautora. Todos los artículos mencionados se redactaron durante mi tesis. Todas las revistas en las que se ha publicado permiten reproducir su contenido en esta tesis doctoral. Todos los coautores de las publicaciones han dado su consentimiento para utilizar los artículos en esta Tesis.

N- and S-Doped Carbons Derived from Polyacrylonitrile for Gases Separation Lidia Domínguez Ramos^{1,2}; Ainocha Prieto-Estalrich¹; Giulio Malucelli³; Diego Gómez-Díaz¹; M. Sonia Freire¹; Massimo Lazzari²; Julia González-Álvarez¹. N- and S-Doped Carbons Derived from Polyacrylonitrile for Gases Separation. <i>Sustainability</i>. 2022, 14, 3760. DOI: https://doi.org/10.3390/su14073760. ¹ Departamento de Ingeniería Química, ETSE, Universidade de Santiago de Compostela, Rua Lope Gómez de Marzoa s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain. ² Departamento de Química Física, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, Avenida das Ciencias s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain. ³ Department of Applied Science and Technology, Politecnico di Torino, Viale Teresa Michel 5, 15121 Alessandria, Italy
Índice de calidad La revista internacional <i>Sustainability</i> mostró en el año 2023 un índice de impacto de 3.3 y un índice de Citescore de 6.8. Clasificación de la revista: JCR - Q2 (Estudios ambientales) / CiteScore - Q1 (Geografía, planificación y desarrollo)
Contribución específica en la publicación Metodología e investigación: planteamiento y desarrollo de la investigación. Fabricación de los materiales, caracterización y ensayos de adsorción. Análisis de datos y redacción del apartado de caracterización de los materiales. Parte de los contenidos de esta publicación se presentan en el Capítulo 5.
Autorización de la revista La revista <i>Sustainability</i>, perteneciente a la editorial MDPI y de acceso abierto, permite la utilización del artículo en esta tesis.

S/N/O-Enriched Carbons from Polyacrylonitrile-Based Block Copolymers for Selective Separation of Gas Streams Diego Gómez-Díaz¹, Lidia Domínguez-Ramos^{1,2,3}, Giulio Malucelli⁴, María Sonia Freire¹, Julia González-Álvarez¹ y Massimo Lazzari^{2,3}. S/N/O-Enriched Carbons from Polyacrylonitrile-Based Block Copolymers for Selective Separation of Gas Streams. <i>Polymers</i>. 2024, 16 (2), 269. DOI: https://doi.org/10.3390/polym16020269 ¹Departamento de Ingeniería Química, ETSE, Universidade de Santiago de Compostela, Rua Lope Gómez de Marzoa s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain ²Departamento de Química Física, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, Avenida das Ciencias s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain ³Centro Singular de Investigación en Química Biolóxica e Materiais Moleculares (CiQUS), Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain ⁴Department of Applied Science and Technology, Politecnico di Torino, Viale Teresa Michel 5, 15121 Alessandria, Italy
Índice de calidad La revista internacional <i>Polymers</i> mostró en el año 2023 un índice de impacto de 4.7 y un índice de Citescore de 8.0. Clasificación de la revista: JCR - Q1 (Polymer Science) / CiteScore - Q1 (General Chemistry & Polymers and Plastics).
Contribución específica en la publicación Metodología e investigación: planteamiento y desarrollo de la investigación. Fabricación de los materiales, caracterización y ensayos de adsorción. Análisis de datos. Parte de los contenidos de esta publicación se presentan en el Capítulo 7.
Autorización de la revista La revista <i>Polymers</i>, perteneciente a la editorial MDPI y de acceso abierto, permite la utilización del artículo en esta tesis.

Effect of fabrication conditions on the porous structure of polyacrylonitrile-derived carbons and their influence on dye adsorption and gas separation (EN REVISIÓN) Lidia Domínguez-Ramos^{1,2,3}, Diego Gómez-Díaz¹, María Sonia Freire¹, Giulio Malucelli⁴, Julia González-Álvarez¹ y Massimo Lazzari^{2,3}. <i>Journal of Industrial and Engineering Chemistry</i> ¹Departamento de Ingeniería Química, ETSE, Universidade de Santiago de Compostela, Rua Lope Gómez de Marzoa s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain ²Departamento de Química Física, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, Avenida das Ciencias s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain ³Centro Singular de Investigación en Química Biolóxica e Materiais Moleculares (CiQUS), Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain ⁴Department of Applied Science and Technology, Politecnico di Torino, Viale Teresa Michel 5, 15121 Alessandria, Italy
Índice de calidad La revista internacional, <i>Journal of Industrial and Engineering Chemistry</i> mostró en el año 2022 un índice de impacto de 5,9 y un índice de Citescore de 10,4. Clasificación de la revista: JCR - Q1.
Contribución específica en la publicación Metodología e investigación. Fabricación de los materiales, caracterización y ensayos de adsorción. Análisis de datos. Parte de los contenidos de esta publicación se presentan en el Capítulo 6.

New Multifunctional Polyacrylonitrile (PAN)-Based Porous Carbons for the Removal of Industrial Wood Dyes from Aqueous Solutions (PENDIENTE DE PUBLICAR)
Lidia Domínguez-Ramos ^{1,2,3} , Ismael Tejado ¹ , María Sonia Freire ¹ , Diego Gómez-Díaz ¹ Massimo Lazzari ^{2,3} , Julia González-Álvarez ¹ . New Multifunctional Polyacrylonitrile (PAN)-Based Porous Carbons for the Removal of Industrial Wood Dyes from Aqueous Solutions. <i>Preprints</i> 2024 , 2024080164. https://doi.org/10.20944/preprints202408.0164.v1 t
¹ Departamento de Ingeniería Química, ETSE, Universidade de Santiago de Compostela, Rua Lope Gómez de Marzoa s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain
² Departamento de Química Física, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, Avenida das Ciencias s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain
³ Centro Singular de Investigación en Química Biolóxica e Materiais Moleculares (CiQUS), Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain
Contribución específica en la publicación
Metodología e investigación: planteamiento y desarrollo de la investigación. Fabricación de los materiales, caracterización y ensayos de adsorción. Análisis de datos. Redacción del manuscrito. Parte de los contenidos de esta publicación se presentan en el Capítulo 5.

ÍNDICE

1 RESUMEN.....	7
2 INTRODUCCIÓN.....	9
2.1 NANOESTRUCTURAS DE CARBONO	9
2.2 NANOMATERIALES A PARTIR DE POLÍMEROS	11
2.3 FABRICACIÓN DE CARBONES NANOPOROSOS	14
2.4 PRECURSOR	19
2.5 APLICACIONES	21
2.6 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA ADSORCIÓN.....	30
3 OBJETIVOS.....	38
4 METODOLOGIA	41
4.1 SÍNTESIS Y FABRICACIÓN DE NANOCARBONES POROSOS.....	41
4.2 CARACTERIZACIÓN	43
4.3 APLICACIONES	45
5 CARBONES MULTIFUNCIONALES A PARTIR DE PAN	49
5.1 ANTECEDENTES	49
5.2 FABRICACIÓN DE CARBONES POROSOS DOPADOS.....	50
5.3 CARACTERIZACIÓN	50
5.4 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN EN GASES	57
5.5 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN DE COLORANTE EN DISOLUCIÓN ACUOSA	64
5.6 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN EN DISCONTINUO	66
6 OPTIMIZACIÓN ESTRUCTURAL DE CARBONES MULTIFUNCIONALES	73
6.1 ANTECEDENTES	73
6.2 DISEÑO Y FABRICACIÓN DE CARBONES POROSOS	73
6.3 CARACTERIZACIÓN	74
6.4 APLICACIÓN DE CARBONES DE PAN EN PROCESOS DE SEPARACIÓN DE GASES	83
6.5 APLICACIÓN DE CARBONES DE PAN EN ADSORCIÓN DE COLORANTES EN DISOLUCIÓN.....	89

<u>7 CARBONES NANOPOROSOS ORDENADOS JERARQUICAMENTE A PARTIR DE COPOLÍMEROS DE BLOQUE</u>	<u>91</u>
7.1 ANTECEDENTES	91
7.2 FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBONES DE PAN-B-PMMA	91
7.3 FABRICACIÓN DE LOS CARBONES DE BC	92
7.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES DE BC	92
7.5 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN DE GASES.....	101
7.6 APLICACIÓN DE CARBONES DE BC EN ADSORCIÓN DE COLORANTES: EFECTO DE LA RELACIÓN MMA	110
<u>8 CONCLUSIONES</u>	<u>112</u>
8.1 CARBONES MULTIFUNCIONALES A PARTIR DE PAN	112
8.2 OPTIMIZACIÓN ESTRUCTURAL DE CARBONES MULTIFUNCIONALES	113
8.3 CARBONES NANOPOROSOS ORDENADOS JERÁRQUICAMENTE A PARTIR DE COPOLÍMEROS DE BLOQUE	114
8.4 CONCLUSIONES GENERALES	115
<u>9 REFERENCIAS</u>	<u>117</u>
<u>10 PERMISOS EDITORIALES</u>	<u>137</u>

1 RESUMEN

La fabricación de nanocarbons porosos dopados con un control preciso de su estructura sigue siendo un desafío. El dopaje con heteroátomos amplía el rango de aplicaciones, la presencia de nitrógeno crea sitios activos básicos mejorando la adsorción de CO₂, y particularmente, el codopaje con azufre y nitrógeno mejora el rendimiento electroquímico. Además, la estructura porosa de estos materiales y, en particular, el tamaño poro son un factor clave en su eficiencia como adsorbentes.

En este contexto, los polímeros, han mostrado cualidades interesantes como precursores de carbones nanoporosos. En concreto, el uso de poliacrilonitrilo (PAN) permite la obtención de carbones con estructura gráfica, además de incorporar átomos de N en la estructura. Si seguimos más allá, el uso de copolímeros de bloque, como el poliacrilonitrilo-*b*-poli(metilmetacrilato) (PAN-*b*-PMMA) permite generar un sistema de autoplantilla (self-template) en donde la inmiscibilidad de los bloques que lo conforman induce la formación de nanoestructuras ordenadas. Esta morfología depende directamente de la fracción volumétrica y la longitud de cada bloque polimérico dentro del copolímero. La posterior carbonización en dos etapas permite la estabilización y conversión del bloque PAN en carbón mientras que el bloque PMMA, conocido como bloque de sacrificio, se elimina formando una estructura con mayor porosidad. Esta metodología permite la fabricación de materiales carbonosos nanoporosos con estructura ordenada jerárquicamente.

Esta tesis se enfoca en el diseño, síntesis y caracterización de carbones porosos obtenidos a partir de PAN y PAN-*b*-PMMA (BC), con el objetivo de investigar el efecto de las variables de fabricación (tipo de precursor, temperatura de carbonización, activación química, dopaje con heteroátomos) en las propiedades estructurales y químicas del carbón resultante, y como afectan estas a la capacidad de adsorción de CO₂ en gases y de colorante en aguas residuales industriales.

La fabricación de carbones a partir de PAN y BC se llevó a cabo a diferentes temperaturas de carbonización/activación y distintas relaciones de dopante y activador. La caracterización de estos materiales se llevó a cabo mediante XPS, análisis de superficie BET, SEM-EDX, espectroscopia FTIR y RAMAN. Los análisis EDX y XPS confirmaron la incorporación del N y el S en la estructura del carbono. Los espectros de FTIR y RAMAN corroboraron cambios en los grupos funcionales superficiales tras la activación. Las imágenes SEM mostraron diferentes estructuras y tamaños de poro dependiendo de los parámetros de fabricación. Se demostró que la microporosidad, y especialmente la ultramicroporosidad (< 0,7 nm), es un factor crítico en los procesos de adsorción de tipo físico. El tamaño de poro limita la entrada del adsorbato en la estructura del adsorbente, de esta forma en los procesos de captura de CO₂, la presencia de ultramicroporosidad en el carbón le confiere selectividad hacia esta molécula. Por el contrario, si aplicáramos este mismo carbón ultramicroporoso como adsorbente de colorante, como el colorante es una molécula orgánica de mayor tamaño, la capacidad de adsorción estaría muy limitada por la exclusión de tamaño. Para carbones de PAN sin activar se han alcanzado purezas en captura de CO₂ superiores al 95% y calores de adsorción moderados. En contraste, la activación química con KOH permitió obtener materiales con áreas superficiales mayores a 1700 m² g⁻¹ y estructuras mesoporosas, que mostraron altas capacidades de adsorción de CO₂

(hasta $2,5 \text{ mmol g}^{-1}$ a 25°C), aunque con una selectividad reducida. El dopaje con azufre permitió aumentar la capacidad de adsorción de CO_2 pero también incrementó el calor de adsorción ($> 30 \text{ kJ mol}^{-1}$), dificultando la regeneración del adsorbente. En aplicaciones en fase líquida, los materiales mesoporosos (como PAN-C-Act) demostraron ser eficaces mostrando valores de eliminación de casi el 100 % en condiciones ácidas, sin embargo, los carbones con elevada ultramicroporosidad mostraron bajos valores de adsorción. Por último, los carbones derivados de PAN-*b*-PMMA (e.g., BC10/90-O y BC26/74-S) presentaron capacidades de adsorción de CO_2 de hasta $2,2 \text{ mmol g}^{-1}$ y selectividades superiores a 100, con calores de adsorción entre 15 y 25 kJ mol^{-1} .

2 INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, la nanotecnología ha revolucionado la investigación en el campo de los materiales, permitiendo la manipulación de la materia a escala nanométrica y abriendo nuevas fronteras en el diseño y optimización de materiales con propiedades mejoradas o completamente novedosas. A esta escala, los materiales presentan características distintas a sus formas macroscópicas, con variaciones en sus propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas y térmicas, lo que ha impulsado su aplicación en áreas como la biomedicina, la electrónica, la energía y la ingeniería. Particularmente en el ámbito ambiental, los nanomateriales emergen como herramientas clave para el desarrollo de soluciones y estrategias innovadoras en áreas como la eliminación de contaminantes, el tratamiento de aguas y la mitigación de emisiones, lo que subraya su relevancia en la transición hacia tecnologías mas sostenibles.

2.1 NANOESTRUCTURAS DE CARBONO

El carbono es uno de los elementos más abundantes tanto en el medio ambiente como en los organismos vivos. Su capacidad única para formar enlaces con una amplia variedad de elementos le confiere una versatilidad excepcional en la formación de estructuras moleculares complejas. Este elemento puede presentarse en diversas formas alotrópicas, entre las que destacan el diamante, el grafito, el grafeno, el fullereno (C₆₀) y los nanotubos de carbono (NTC) (Figura 2.1).

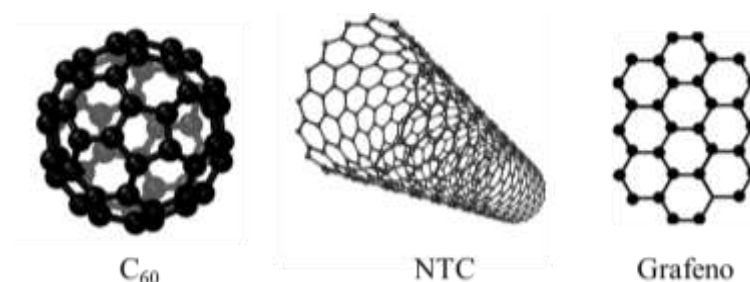


Figura 2.1. Primeras nanoestructuras de carbono.

Los fullerenos, descubiertos en el año 1985, fueron las primeras nanoestructuras de carbono identificadas. El C₆₀ puede describirse como una capa de grafito monoatómico plano que consiste en hexágonos y pentágonos regulares, doblados en una esfera cerrada, formando una esfera hueca, elipsoide o tubo [1]. La tridimensionalidad, la longitud, la hidrofobicidad y la configuración electrónica son características que convierten al C₆₀ en una molécula atractiva para su aplicación en diversos sectores. Para superar la limitada solubilidad de los fullerenos en medios polares, se ha avanzado en su funcionalización obteniendo derivados hidrofílicos con solubilidad en agua [2] y con propiedades de transporte electrónico [3]. Estos fullerenos modificados han despertado un notable interés tanto en aplicaciones biomédicas como en otros campos tecnológicos, incluyendo catálisis, separación molecular, almacenamiento y conversión de energía [4], como por ejemplo el desarrollo de celdas solares de nueva generación [5]. Tras el descubrimiento del fullereno C₆₀, fue posible racionalizar la idea de lograr una nanoestructura de carbono similar a un tubo que finalmente condujo a la aparición de los nanotubos de carbono (CNT).

Los nanotubos de carbono comparten propiedades físicas y químicas con el grafeno y los fullerenos. Su morfología es cilíndrica lo que les otorga una combinación excepcional de resistencia mecánica, conductividad y ligereza. Los NTC, sintetizados por primera vez en 1991 [6], pueden describirse esquemáticamente como estructuras tubulares de diámetro nanométrico y longitudes que pueden superar varios ordenes de magnitud dicho diámetro. Los NTC pueden contener de una a cientos de capas concéntricas de grafeno que se enrollan en cilindros sin costuras. Existen dos tipos principales de NTC: los nanotubos de carbono de pared simple que consisten en una sola lámina de grafeno enrollada para formar un cilindro hueco y los nanotubos de carbono de pared múltiple, que comprenden una matriz de nanotubos de carbono de pared simple organizados concéntricamente como los anillos del tronco de un árbol [1]. Estas nanoestructuras muestran una conductividad electrónica muy interesante, la cual está intrínsecamente relacionada con su estructura, particularmente con su quiralidad y su diámetro. Adicionalmente, estas nanoestructuras presentan una combinación excepcional de propiedades, como la elevada resistencia mecánica, baja densidad y fácil funcionalización química, permitiendo ajustar las propiedades de los nanocompuestos resultantes para objetivos específicos. Además, la variedad de tamaño, forma y dimensionalidad hace que estas estructuras sean particularmente versátiles en muchos campos más allá de sus prometedoras perspectivas para una nueva generación de células solares y elementos de electrónica sensibles a la luz [7] [8] [9] [10] [11]. Recientemente la atención se ha centrado en aspectos industriales, ambientales y biomédicos [12], [13], [14]. Actualmente, se está investigando su aplicación en oncología [15] como elemento clave en terapia y diagnóstico de cáncer [16], gracias a su capacidad para dirigirse de forma selectiva al tumor y como vehículos de administración de fármacos además de su potencial uso en biodetección [17] [18]. En el ámbito medioambiental, destacan por su capacidad de adsorción de contaminantes como tintes, metales pesados y gases, convirtiéndose en herramientas fundamentales para el tratamiento de aguas y la captura de emisiones contaminantes. También poseen un enorme potencial en aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno, sensores de alta precisión, modificación de polímeros y producción de materiales compuestos con propiedades mecánicas y térmicas mejoradas.

Desde el punto de vista termodinámico, el grafito constituye la fase más estable del carbono en condiciones ambientales. No obstante, bajo condiciones de alta presión y temperatura, la estructura con hibridación sp^3 correspondiente al diamante se convierte en la fase termodinámicamente más favorable [19]. Su estructura consiste en capas de grafeno apiladas, lo que le confiere una elevada conductividad eléctrica y térmica. Estas propiedades lo hacen adecuado para aplicaciones en dispositivos electrónicos como baterías, electrodos y paneles solares. Por su parte, el grafeno, descubierto en 2004 [20], se compone de una sola capa bidimensional de átomos de carbono organizados en una estructura hexagonal tipo panal de abejas. Tiene un espesor de tan solo 0,334 nm, lo que lo convierte en el material más delgado del mundo (2). Dentro de sus propiedades fisicoquímicas destacan su elevada conductividad eléctrica y térmica [21], alta resistencia mecánica, flexibilidad [22], gran superficie específica [23] y transparencia óptica extrema (97,4 %). Estas características lo posicionan como un material estratégico en diversas áreas tecnológicas. En el ámbito de la electrónica y la optoelectrónica, el grafeno es ampliamente explorado para el desarrollo de transistores [24], sensores y dispositivos de alto rendimiento a escala nanométrica. En biomedicina, su biocompatibilidad y capacidad de funcionalización superficial permiten su integración en plataformas para liberación controlada de fármacos y biosensores de alta sensibilidad [25] [26]. Asimismo, se han desarrollado sistemas basados en membranas de grafeno para evaluar la resistencia bacteriana mediante la medición de nanomovimientos celulares [27]. En el ámbito

ambiental, el grafeno ha demostrado un gran potencial en procesos de purificación de agua [28], adsorción de contaminantes y desarrollo de membranas selectivas [29], así como en aplicaciones energéticas, particularmente en supercondensadores y baterías de ion-litio [30], donde contribuye a mejorar la eficiencia y la capacidad de almacenamiento.

2.2 NANOMATERIALES A PARTIR DE POLÍMEROS

La fabricación de sistemas con dimensiones características inferiores a 100 nm requiere un control preciso sobre la manipulación y modificación de estructuras a escala nanométrica, lo que representa una evolución más allá de la microtecnología. Esta tendencia hacia la miniaturización, impulsada por la demanda de dispositivos cada vez más compactos y funcionales, ha motivado el desarrollo de nuevas estrategias de diseño y síntesis de materiales. En este contexto, los nanomateriales a base de polímeros han emergido como plataformas versátiles, destacando particularmente las redes de polímeros nanoporosos [31]. Estos materiales presentan una porosidad que puede ser ajustada en el rango nanométrico con aplicaciones en áreas como el almacenamiento de hidrógeno [32], separación de gases [33] y catálisis [34].

Las nanopartículas poliméricas (NP) han despertado un creciente interés en los últimos años debido a las propiedades adquiridas por su pequeño tamaño [35]. Estas estructuras suelen formarse por autoensamblaje espontáneo de polímeros, alcanzando dimensiones comprendidas entre 1 a 1000 nm [36]. En particular, el autoensamblaje inducido por surfactantes bajo condiciones de concentración micelar crítica (CMC) [37] permite la formación de diversas morfologías nanométricas, tales como esferas, estructuras tubulares, tipo cepillo de botella, con forma de varilla, etc. [38], [39]. La preparación de NP puede lograrse mediante diversos métodos físicos y químicos, incluyendo la evaporación de disolventes, precipitación salina, nanoprecipitación, desolvatación, diálisis, gelificación iónica y métodos de secado por pulverización [40]. Si bien las NP han demostrado un amplio potencial en aplicaciones biomédicas, ambientales y agrícolas [41], atribuidas a su biocompatibilidad, tamaño nanométrico, alta relación superficie-volumen y capacidad de ajuste estructural, presentan limitaciones relevantes [36]. Entre ellas destaca la alta sensibilidad de su formación a las condiciones del medio, lo que puede provocar inestabilidad estructural y colapso durante etapas posteriores del procesamiento. Además, la escalabilidad de estos sistemas sigue siendo un reto, particularmente en lo referente al control preciso de su morfología y reproducibilidad a nivel industrial.

Los polímeros conjugados (PC) se distinguen significativamente de sus contrapartes no conjugadas debido a su estructura basada en unidades insaturadas (como arenos, olefinas o acetilenos) conectadas mediante enlaces simples con carácter π , lo que da lugar a sistemas extensos de electrones π deslocalizados [42]. Esta configuración electrónica confiere a los polímeros conjugados propiedades ópticas y electrónicas únicas, que han sido aprovechadas para el desarrollo de nanopartículas de polímero conjugado (CPN, por sus siglas en inglés). Estas nanopartículas emergen como nanomateriales multifuncionales altamente prometedores para aplicaciones en optoelectrónica, bioimagen, biosensado y nanomedicina, gracias a su sencilla síntesis, posibilidad de ajuste estructural, biocompatibilidad y baja toxicidad en comparación con nanopartículas inorgánicas [43]. No obstante, persisten desafíos técnicos relacionados con la limitada funcionalización superficial de las CPN disponibles, dado que la mayoría se derivan de polímeros conjugados altamente hidrofóbicos sin grupos funcionales modificables. Además, se ha explorado escasamente la obtención de CPN estables sin

surfactantes, así como su aplicación en entornos optoelectrónicos exigentes. La baja estabilidad mecánica de estas nanopartículas en medios acuosos y orgánicos también representa una barrera para su aprovechamiento [44].

Frente a estas limitaciones, se han explorado diversas estrategias como la obtención de nanomateriales poliméricos porosos, que van desde técnicas mecánicas como la molienda hasta métodos avanzados como la fotolitografía [45]. Dentro de estos, destacan los métodos basados en síntesis dirigida por plantillas, que permiten lograr un mayor control estructural [46] [47]. Este método se basa en utilizar una matriz porosa, como Si_2O o SBA-15, en la que se sintetiza el polímero mediante polimerización in situ dentro de los poros de la matriz mesoporosa. Después de la polimerización se elimina la plantilla, generalmente empleando HF [48]. Este método de síntesis presenta diversas limitaciones técnicas y operativas. En primer lugar, el uso de una plantilla rígida requiere de su eliminación al final del proceso mediante reactivos tóxicos que implican riesgos para la salud y el medioambiente. Además, la estructura del material obtenido estará directamente determinado por la morfología de la plantilla empleada, restringiendo la diversidad de tamaños y formas de poro y limitando la funcionalización del material. Para superar estas limitaciones, se han explorado métodos alternativos, como la técnica de electrospinning, que ha sido utilizada con éxito para producir fibras poliméricas con diámetros entre 2 nm y varios micrómetros, así como porosidad controlada a partir de soluciones poliméricas [49]. Otro método sería el empleo de plantilla blanda, un ejemplo de esta técnica es el autoensamblaje dirigido a la formación de nanoestructuras porosas bien definidas como es el caso de los copolímeros de bloque (BC).

Los BC consisten en dos o más fragmentos de polímeros homogéneos, pero químicamente distintos, que forman dos bloques inmiscibles entre sí, unidos por enlaces covalentes. La inmiscibilidad entre las fases da lugar a la autoorganización generando una gran variedad de morfologías que, al cambiar el peso molecular y la composición (Figura 2.2) pueden ajustarse para obtener estructuras periódicas con dimensiones características en el rango de 10-200 nm. Como ejemplo, en el caso de los copolímeros dibloque a granel, se forman (a) fases esféricas, (b) cilíndricas, (c) giroide bicontinua y (d) laminar [50].

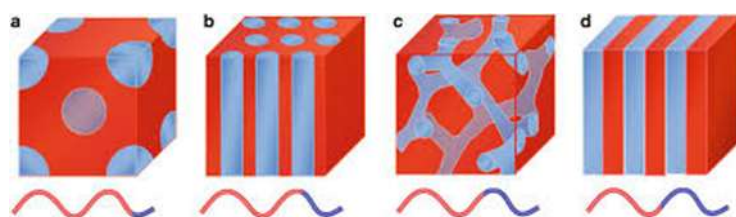


Figura 2.2. Morfologías de los copolímeros de bloque según su composición [51].

El control estricto de la distribución del peso molecular de cada componente polimérico y su autoensamblaje permite obtener estructuras periódicas que pueden ser nanomateriales en sí mismos o servir de plantilla para la fabricación de nanomateriales o parte de dispositivos después de diferentes procesamientos, como tratamientos térmicos, degradación selectiva de algunos componentes o nanolitografía, entre otros [52] [53].

Los BC han emergido como una herramienta clave en la fabricación de nanomateriales debido a su capacidad de autoensamblaje en estructuras bien definidas a escala nanométrica.

Como se indica en el párrafo anterior, los BC pueden presentar dos funciones principales: a) uso directo de BC como materiales nanoestructurados, ya sea en su estado original o mediante la eliminación selectiva de uno o más bloques constituyentes; b) BC como plantillas para la síntesis de nanomateriales, facilitando la fabricación de estructuras metálicas, semiconductoras o carbonosas con morfologías controladas.

a) Fabricación de nanomateriales poliméricos a partir de BC

El autoensamblaje de BC permite la obtención de nanomateriales poliméricos con geometrías definidas, tales como esferas, cilindros y fibras. Dependiendo del método de procesamiento, es posible aislar estructuras poliméricas individuales mediante la eliminación selectiva de uno de los bloques. Un enfoque ampliamente estudiado en este campo es el desarrollado por Liu *et al.*, basado en la síntesis de BC con segmentos reticulables [54]. En particular, los copolímeros dibloque poli(estireno)-b-poli(2-cinamoetil metacrilato) (PS-b-PCEMA) [55] y poli(estireno)-b-poli(isopreno) (PS-b-PI) [56] han demostrado ser sistemas adecuados para la generación de nanofibras. La clave de este método radica en la selección de composiciones que conduzcan a una morfología cilíndrica hexagonalmente empaquetada, donde el bloque minoritario se disperse dentro de una matriz continua de PS. La estabilización de los dominios cilíndricos se logra mediante reticulación fotoinducida o química en las cadenas de PCEMA y PI, respectivamente. Una vez fijada la estructura, las nanofibras pueden aislarse mediante dispersión en tetrahidrofurano (THF), solvente que disuelve el bloque de PS sin comprometer la integridad estructural del sistema. Esta estrategia permite la obtención de nanofibras con estabilidad en diversos solventes orgánicos, ampliando su aplicabilidad en diferentes áreas tecnológicas.

b) BC como plantillas para la síntesis de nanomateriales

El empleo de películas delgadas de BCs como plantillas ha sido extensamente estudiado para la fabricación de nanoestructuras con control morfológico preciso [39]. Se han sintetizado películas delgadas con un alto grado de orientación, como los copolímeros basados en PS-b-PMMA. El desarrollo de métodos reproducibles y escalables para la alineación de BCs es esencial para aplicaciones tecnológicas como la nanolitografía y la fabricación de medios de almacenamiento de ultra alta densidad. En este contexto, la implementación de plantillas basadas en BCs permitiría la síntesis de bits magnéticos de grano único, con una densidad de almacenamiento potencialmente superior a 5 Tbit/cm². Por otro lado, los BCs anfipáticos, es decir, que presentan un extremo hidrofílico y otro hidrófobo, han demostrado su eficacia en la fabricación de nanoclústers metálicos de alta densidad, obtenidos mediante deposición de monocapas de micelas cargadas [57]. Este enfoque representa una alternativa viable a la síntesis convencional basada en plantillas nanoporosas, destacándose por su simplicidad de procesamiento y alta reproducibilidad.

En conclusión, la síntesis de BC permite la obtención de materiales con nanoestructuras controlables a través de diversas rutas sintéticas, lo que los convierte en precursores adecuados para la fabricación de carbones nanoporosos. Para lograr esta transformación, es fundamental desarrollar y optimizar procesos de fabricación basados en tratamientos térmicos. En este contexto, se han implementado estrategias de pirólisis controlada de nanoestructuras poliméricas y películas autoensambladas de BC, con el propósito de generar carbones nanoestructurados con propiedades específicas.

2.3 FABRICACIÓN DE CARBONES NANOPOROSOS

La presencia de nanoporosidad en los carbones afecta directamente en sus propiedades y funciones. Introducir poros de diferentes tamaños y formas reduce la densidad aparente y expande el área superficial del nanomaterial, acelerando la transferencia de energía y masa interfacial. El concepto de estructuración jerárquica de los carbones en términos de tamaños de poro que van desde microporos hasta mesoporos y macroporos está bien desarrollado en la comunidad de carbones porosos, ya que equilibra tanto una alta densidad como una baja resistencia a la difusión hacia los sitios activos. Según el diámetro de poro, los materiales porosos se pueden clasificar en microporosos (diámetro < 2 nm), mesoporosos (diámetro < 50 nm) y/o macroporosos (diámetro > 50 nm) [58]. Los macroporos son literalmente autopistas de transporte, mientras que los microporos y mesoporos proporcionan una gran área superficial específica que alberga sitios activos para reacciones heterogéneas [59].

Recientemente, se ha prestado mucha atención a la preparación de materiales de carbono porosos debido a su aplicabilidad en numerosas aplicaciones emergentes tales como: (i) el almacenamiento de energía eléctrica en supercondensadores [60], (ii) la inmovilización y separación de biomoléculas grandes [61], (iii) la captura de CO_2 [62], (iii) el almacenamiento de hidrógeno [63], (iv) la adsorción de alta capacidad de contaminantes específicos en fase líquida (ej. colorantes, iones de metales pesados, aniones, etc.) [64], (v) su papel como soportes catalíticos en celdas de combustible [65]. Para optimizar el uso de carbones porosos, es importante que las propiedades del material coincidan con los requisitos de la aplicación. Para este fin, se han adoptado dos estrategias de síntesis: (a) el diseño de una arquitectura de poro apropiada y (b) la incorporación de grupos funcionales específicos sobre la superficie del carbono. Las dos estrategias son complementarias y pueden aplicarse al mismo material. Los métodos convencionales emplean tecnología de pirólisis y activación física o química de precursores orgánicos a temperaturas elevadas. Además, los métodos de molde duro y molde blando también se utilizan ampliamente para obtener carbones porosos ordenados [66].

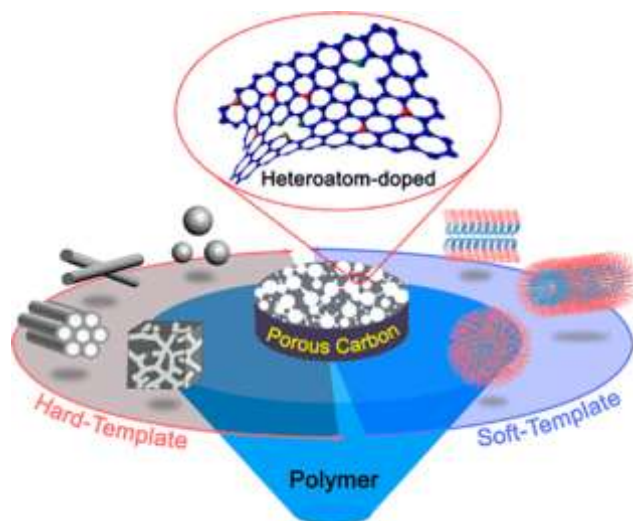


Figura 2.3. Esquema de la síntesis de carbones porosos con plantillas [59]. Copyright 2020, American Chemical Society

Las estrategias de plantillas duras y blandas son los métodos más consolidados y ampliamente utilizados para la preparación de carbones nanoporosos con diversas estructuras de poros a partir de polímeros. Las plantillas duras, explicadas anteriormente, son compuestos sólidos con poros, como zeolitas y sílices mesoporosas. Las plantillas blandas son

nanoestructuras orgánicas formadas a partir de micelas de surfactantes iónicos o no iónicos, ensamblajes de copolímeros en bloque, fases cristalinas líquidas, gotas blandas, biopolímeros o vesículas [67] [68]. A pesar de los importantes avances logrados hasta la fecha, el control preciso de la estructura y la morfología sigue siendo un tema recurrente.

El uso de nanoestructuras inorgánicas como plantillas para la síntesis de carbones porosos bien definidos es uno de los métodos más sencillos y populares. Tras infiltrar la plantilla con un polímero o polimerizar in situ el monómero, seguida de carbonización y eliminación de la plantilla mediante productos químicos adecuados, se obtienen el carbón poroso que es una réplica inversa de la plantilla original. Este enfoque implica la creación de plantillas con nanopartículas metálicas, nanopartículas de sílice o geles de sílice, aluminosilicatos, carburo de sílice y óxidos metálicos nanoestructurados, como la alúmina anódica, el carbonato de calcio y el óxido de zinc, que pueden eliminarse fácilmente mediante una solución ligeramente alcalina o ácida, o mediante vaporización [69]. Es importante destacar que los materiales inorgánicos ordenados, como la sílice mesoporosa y las zeolitas, también se utilizan comúnmente como plantillas duras para producir porosidad ordenada en materiales de carbono. Las plantillas de sílice más utilizadas son: MCM-41, HMS, MSU-1, MSU-H, SBA-1, SBA-7, SBA-12, SBA-15 y SBA-16. La desventaja de esta vía sintética reside en la síntesis multietapa y el uso de ácido fluorhídrico (HF) u otros productos químicos tóxicos necesarios para eliminar la plantilla de sílice. Para mitigar este problema, se pueden emplear plantillas nanoestructuras inorgánicas, como el óxido de aluminio anódico poroso (AAO), MgO, CoP, CaCO_3 y $\text{Al}(\text{OH})_3$ que pueden eliminarse con productos químicos relativamente seguros, como HCl y NaOH.

El método de plantilla blanda se basa en utilizar nanoestructuras poliméricas como plantillas de sacrificio. Las nanoestructuras de polímeros son plantillas populares en la síntesis de materiales porosos debido a la facilidad de control morfológico mediante técnicas de síntesis de polímeros maduras y bien establecidas y la simple eliminación a través de disolución, calcinación u otros tratamientos suaves [70]. Cabe destacar que la eliminación de una plantilla polimérica mediante calcinación suele realizarse en combinación con el proceso de carbonización, una ventaja evidente de las plantillas blandas en comparación con sus contrapartes inorgánicas duras que hay que eliminarlas con disolventes tóxicos. Este tipo de nanoestructuras poliméricas incluidas presentan al menos un componente polimérico completamente eliminado mediante descomposición térmica, disolución o grabado para introducir poros donde el polímero actúa como fuente de carbono, aunque una parte (pero no todas) de dicho polímero pueda descomponerse en poros.

Hasta la fecha, se han utilizado con éxito nanoestructuras poliméricas que van desde nanopartículas 0D hasta fibras 1D, láminas 2D y especies tridimensionales a granel para moldear el crecimiento pirolítico. Por ejemplo, los látex de poliestireno (PS) o "nanoesferas" son una de las plantillas más utilizadas debido a su fácil preparación a gran escala y bajo coste. La interacción entre la plantilla y el precursor de carbono es vital para generar los productos objetivo. Para proporcionar la afinidad necesaria de las plantillas con los precursores poliméricos, las nanoesferas de PS suelen funcionalizarse superficialmente con, por ejemplo, polivinilpirrolidona (PVP) como capa puente para acomodar interacciones intermoleculares, como los enlaces de hidrógeno. Hao y sus colaboradores fabricaron microesferas huecas de carbono dopado con N utilizando polianilina (PANI) como fuente de nitrógeno y carbono para injertarlas en esferas de PS funcionalizadas con PVP como plantilla [71]. El núcleo de PS

orgánico se quemó carbonizando las microesferas de núcleo-capa bajo una atmósfera de N₂ a 500 °C durante 2 h.

Utilizando estructuras de mezclas poliméricas o copolímeros en bloque con separación de microfases como plantillas, se pueden fabricar materiales de carbono nanoestructurados bien organizados mediante pirólisis acompañada de la volatilización de la fase de sacrificio. Matyjaszewski *et al.* [72] demostraron por primera vez el éxito de dicha estrategia utilizando el copolímero tribloque de acrilonitrilo (AN) y acrilato de n-butilo (BA) con una composición promedio (AN)₄₅-(BA)₅₃₀-(AN)₄₅ como precursor. Para ciertas proporciones PAN/PBA, la morfología original del precursor a granel se retiene bien tras la pirólisis entre 400 y 1200 °C. La extensión de esta ruta a copolímeros de bloque con otras morfologías (ej., la fase giroide) o mezclas de polímeros también resultó ser exitosa y directa. Por ejemplo, en 2019, el grupo de Liu *et al.* [73] informaron sobre la fabricación de fibras de carbono porosas (PCF) con mesoporos bien controlados de ~10 nm y microporos de ~0,5 nm de tamaño empleando como plantilla la mezcla de PAN/PMMA con separación en microfases o el copolímero en bloque PAN-b-PMMA, respectivamente. El PAN se puede convertir directamente en PCF dopados con N, a veces con codopación de oxígeno debido a un paso necesario de reticulación/estabilización térmica aeróbica a 250 - 350 °C, mientras que la estructura porosa se crea por descomposición de los dominios de PMMA térmicamente lábiles.

2.3.1 Dopaje con heteroátomos

Las propiedades de los materiales de carbono poroso dependen en gran medida de la química superficial, estructura y porosidad, y también de la presencia de heteroátomos que forman parte de sus estructuras. La introducción de heteroátomos en la red grafitica altera significativamente las propiedades electrónicas de los nanocarbones, con distorsiones estructurales, alteraciones en la estructura de la banda electrónica, alterando la estabilidad térmica, propiedades electrónicas y ópticas, la química superficial y las propiedades magnéticas. Esto confiere a los materiales de carbono funciones adaptables para tecnologías catálisis, ambientales y energéticas [74]. Los heteroátomos más importantes y ampliamente utilizados son el oxígeno y el nitrógeno; sin embargo, otros heteroátomos como el boro, el azufre y el fósforo también han recibido considerable atención [75].

La redistribución de carga inducida por la diferencia de electronegatividad entre un heteroátomo y el carbono es el efecto de dopaje molecular más directo [76]. En un modelo simplificado, un heteroátomo con fuerte electronegatividad, como el N, atraerá electrones de los carbonos adyacentes, cargándolos positivamente de forma parcial. La densidad de carga positiva depende naturalmente de la fuerza con la que el heteroátomo atrae la nube de electrones de los átomos de carbono. Por el contrario, un heteroátomo de menor electronegatividad, como el B, otorgará a los carbonos adyacentes densidad electrónica, lo que resulta en un carbono con carga parcialmente negativa [77]. Esta distribución desigual de electrones crea sitios activos diferentes del resto de la estructura del carbono, altera la estructura electrónica de las bandas y facilita la adsorción o interacción de los carbonos con nucleófilos o electrófilos

A diferencia de B y N, los heteroátomos como S y Se tienen una electronegatividad similar a la del carbono, lo que significa que la redistribución de carga en los planos de carbono inducida por estos heteroátomos es insignificante dentro de esta descripción local simplificada. Sin embargo, su tamaño atómico considerablemente mayor resulta ser el factor decisivo en el efecto de dopaje, en concreto el enlace C-S es de 1,78 Å, aproximadamente un 25 % mayor que la del enlace C-C [78]. En primer lugar, la incorporación de heteroátomos de gran tamaño

inevitablemente distorsiona la estructura del carbono y amplía el espaciado gráfitico, lo que podría crear numerosos defectos y tensiones dentro de la estructura del carbono. Estos defectos estructurales en los materiales de carbono son responsables de romper la simetría de la distribución de la densidad de carga (o densidad de espín), provocando que los electrones se localicen en ubicaciones específicas y, por lo tanto, resulten en sitios activos. Mientras tanto, el mayor espaciado entre capas puede mejorar eficazmente la intercalación. Estos parámetros son cruciales para múltiples propósitos de aplicación.

El dopaje con O está relacionado con la formación de grupos superficiales con carácter ácido [79], los cuales se encuentran principalmente en la superficie exterior o en el borde del plano basal y contribuyen a la naturaleza química del carbono. Las funcionalidades nitrogenadas generalmente proporcionan propiedades básicas, que pueden mejorar las interacciones entre la superficie del carbono y las moléculas ácidas, como el enlace dipolo-dipolo, el enlace de hidrógeno, el enlace covalente, etc [80]. La alcalinidad se asocia con: (i) los electrones resonantes de los anillos aromáticos del carbono que atraen protones, y (ii) las funcionalidades superficiales básicas capaces de unirse a los protones [81]. Los átomos de nitrógeno actúan como defectos ricos en electrones en la red gráfitica sp^2 , lo que proporciona la capacidad de ajustar la conductividad del material y la estructura de la banda electrónica. El contenido total de nitrógeno disminuye con la temperatura de pirólisis (T_p) debido a la fusión de dominios gráfiticos que elimina las funcionalidades de nitrógeno del borde. El contenido máximo de nitrógeno preparado a diferentes T_p , independientemente del precursor utilizado, fue de 14,32 y 21,66 % en peso a temperaturas de 1000 y 900 °C, respectivamente [82]. Sin embargo, lo que es más importante, el nitrógeno se puede incorporar en la red gráfitica como especies piridínicas, gráficas (cuaternarias), pirrómicas y oxidadas (Figura 2.4). Las propiedades de los nitrógenos piridínicos y gráfiticos son de particular interés; específicamente, los átomos de N piridínicos del sitio del borde localizados en los bordes en zigzag de los dominios nanográfiticos también poseen un par de electrones solitarios no enlazantes con el nivel de Fermi desplazado más electronegativamente, lo que mejora la actividad catalítica del nanocarbón [83].

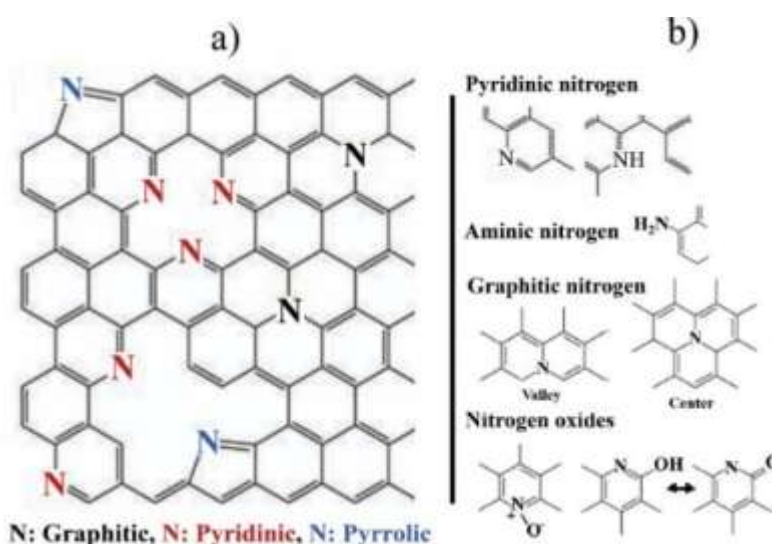


Figura 2.4. Átomos de N en estructuras de carbono [84]. Copyright 2018, Carbon.

El interés en los materiales carbonosos ricos en nitrógeno se ha centrado principalmente en su uso como adsorbentes en la industria y en la protección del medio ambiente [85]. En este aspecto, los carbones porosos con gran área superficial que contienen nitrógeno están

recibiendo recientemente mucha atención debido a sus estructuras específicas y propiedades únicas [86]. Por ejemplo, muestran una capacidad de adsorción mejorada de aniones, resultante de una superficie de carbono cargada positivamente, y una estabilidad térmica mejorada al incorporar heteroátomos cuando se utilizan como soportes catalíticos.

Los principales enfoques para sintetizar carbones ricos en heteroátomos son: 1) postratamiento del carbono con compuestos ricos en el heteroátomo de interés y 2) pirólisis directa de precursores que contienen el heteroátomo (PAN, PI, PAM, PVP, PoPDA, PPy, PANI, PDA y PIL). La primera vía de síntesis proporcionara carbones con heteroátomos en la superficie del material mientras que la segunda opción permite integrar el heteroátomo en la propia estructura. Lo recomendable es emplear las dos vías a la vez para maximizar el dopaje del carbón.

2.3.2 Activación

Una de las propiedades más determinantes en el desempeño del carbón activado es su área superficial, la cual influye directamente en su capacidad de adsorción. Para incrementar esta área, se emplea un proceso de activación, que puede llevarse a cabo mediante dos enfoques principales: activación física y activación química.

La activación física se basa en la reacción controlada del material carbonoso con un gas oxidante, comúnmente dióxido de carbono (CO_2) o vapor de agua (H_2O). Este proceso se realiza a temperaturas elevadas, generalmente en el rango de 800 a 1000 °C, con tiempos de residencia prolongados, superiores a 10 horas, lo que permite la eliminación de material volátil y la generación de poros sin afectar significativamente la microporosidad del carbón ni sus grupos funcionales. Aunque esta técnica es menos agresiva y preserva la estructura química del material, el incremento en el área superficial suele ser inferior al obtenido mediante activación química. Por otro lado, la activación química emplea agentes activantes como hidróxido de potasio (KOH) [87], carbonato de potasio (K_2CO_3) [88], cloruro de zinc (ZnCl_2) [89], los cuales reaccionan con el precursor a temperaturas que oscilan entre 400 y 900 °C, promoviendo la formación de una estructura altamente porosa. Este método es más agresivo, ya que puede provocar la eliminación de grupos funcionales superficiales, la reducción de heteroátomos y la degradación parcial de la microporosidad original. Sin embargo, permite obtener áreas superficiales significativamente mayores, superando en muchos casos los 2000 - 3000 m^2/g , dependiendo de las condiciones de activación y el precursor utilizado. Existen diferentes estrategias dentro de la activación química. Una de ellas es la mezcla directa del precursor con el agente activante en estado sólido, seguida de un tratamiento térmico. Otra alternativa es la mezcla en húmedo, en la cual el precursor se impregna en una disolución del agente activante, posteriormente se seca y se somete a pirólisis. Además, el proceso de activación puede desarrollarse en una o dos etapas: en un solo paso, combinando la carbonización y la activación simultáneamente, o en dos pasos, donde primero se lleva a cabo la carbonización y posteriormente la activación del material. La activación química constituye una ruta establecida para la preparación de carbones con gran área superficial [90]

. En particular, los carbones activados producidos usando KOH como agente activador exhiben varias propiedades atractivas: (i) grandes áreas superficiales y grandes volúmenes de poros, (ii) la mayor parte de la porosidad surge de microporos uniformes en el rango de 1 a 2 nm, (iii) la estructura de los poros se puede adaptar modificando los parámetros de activación (es decir, temperatura de activación y relación en peso de KOH/precursor) y (iv) la activación se puede realizar mediante un proceso fácil y de un solo paso [91].

El grupo de investigación de Liu *et al.* [92] propuso una forma novedosa de obtener un carbón poroso con elevada área superficial de $3751 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, un gran volumen de poro de $2,48 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y una estructura porosa jerárquica. La clave de esta estrategia de preparación reside en el uso de KNO_3 como mediador para la preoxidación del PAN, lo que conduce a la construcción de una estructura semicarbonizada, esponjosa y rígida, que facilita el acceso al activador KOH. Posteriormente, genera una estructura ultraporosa y, por lo tanto, conduce a la formación de un sustrato con estructura.

2.4 PRECURSOR

La elección del precursor constituye un factor crítico que influye decisivamente en las propiedades texturales, estructurales y químicas del material final. El precursor determina no solo la morfología inicial del carbono, sino también su rendimiento de carbonización, la distribución y el tipo de poros (microporos, mesoporos o macroporos), así como la funcionalización superficial que puede conferir propiedades específicas al material. PAN es un precursor interesante debido a su alto rendimiento de carbonización y química térmica única que permite la síntesis de grandes planos grafiticos tras la pirólisis. Descubierto por IG Farben en 1930, el PAN exhibe propiedades estructurales inusuales atribuibles a la presencia de grupos nitrilo en su cadena polimérica [93]. A diferencia de la mayoría de los polímeros vinílicos, el PAN presenta una fase semicristalina a pesar de su naturaleza atáctica. Esta cristalinidad se origina en las fuertes interacciones dipolares entre los grupos nitrilo, los cuales generan repulsión intramolecular y atracción intermolecular, promoviendo enlaces dipolo-dipolo entre cadenas adyacentes. Como consecuencia, el PAN adopta preferentemente una conformación extendida en todo-trans, lo que da lugar a una organización hexagonal de las cadenas poliméricas [94]. Adicionalmente, debido a la intensidad de las interacciones nitrilo-nitrilo, el PAN muestra una solubilidad limitada, disolviéndose únicamente en solventes orgánicos altamente polares, como la dimetilformamida (DMF) o el dimetilsulfóxido (DMSO) [95].

El empleo de PAN representa el 90% de la producción mundial de fibra de carbono. PAN sufre degradación a una temperatura aproximada de 300°C , es decir, por debajo de su punto de fusión. Por lo que es necesario un tratamiento térmico de dos pasos para obtener un alto rendimiento en C. Este proceso se desarrolló en 1959 y consiste en un primer paso de estabilización oxidativa inicial a temperaturas moderadas ($200 - 300^\circ\text{C}$) en atmósfera rica en O_2 , seguida de una carbonización/grafitización a alta temperatura en atmósfera inerte. En el paso de estabilización se forma un polímero conjugado debido a la deshidrogenación de PAN y la ciclación de los grupos nitrilo. Esta estructura rígida y ciclada ayuda a preservar la morfología de la fibra y lograr un alto rendimiento de carbono durante la grafitización. Aunque el mecanismo exacto del proceso de estabilización aún no se entiende completamente, la presencia de una atmósfera oxidativa es crucial para retener la morfología y las propiedades mecánicas superiores en las fibras resultantes. Cuando se estabiliza en aire, el calor de ciclación se disipa en un rango de temperatura más amplio, lo que ayuda a evitar la degradación de la morfología debido a la rápida liberación de calor que ocurre en condiciones inertes [96]. Además, estudios recientes de RMN de estado sólido determinaron que la estabilización en aire conduce a estructuras conjugadas más largas, es decir, anillos aromáticos de seis miembros, a diferencia de los anillos separados observados en PAN estabilizado en atmósfera inerte. El oxígeno facilita la deshidrogenación y se incorpora en el PAN reticulado, lo que conduce a la retención de las estructuras altamente orientadas deseadas para una mayor carbonización [96].

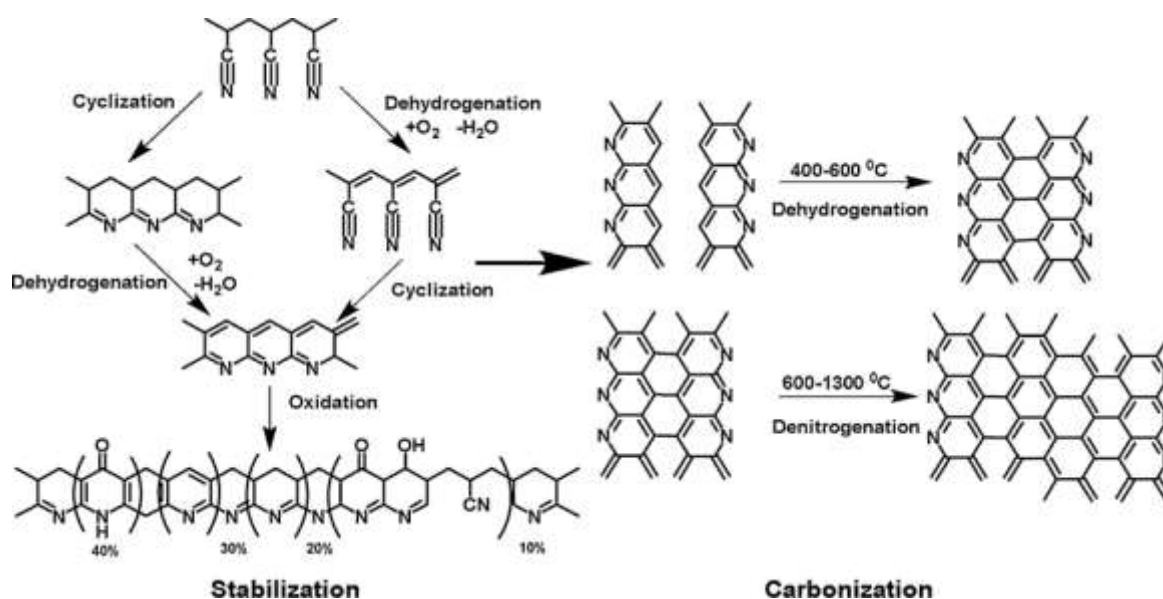


Figura 2.5. Transformación térmica de PAN en carbono en dos etapas: estabilización oxidativa (izquierda); carbonización/grafitización (derecha) [97]. Copyright 2019, Progress in Polymer Science.

En el segundo paso, el polímero reticulado se somete a pirólisis en una atmósfera inerte a 600 - 1300 °C. Durante el proceso de carbonización, se produce una mayor deshidrogenación y desnitrógenación, formándose dominios grafiticos más grandes. Todo el proceso va acompañado de la evolución de diversos productos gaseosos como HCN, H₂O, O₂, H₂, CO, NH₃, CH₃, con un rendimiento típico de carbono del 50–60 % con respecto al precursor original [98]. Rao *et al.* carbonizó fibras de PAN preparadas mediante electrohilado mediante preoxidación a 280 °C durante 2h, enfriamiento a temperatura ambiente y un segundo paso a 650 °C en atmosfera inerte, y luego calentar a 1000 °C durante 30 min. El material obtenido mostró una micromorfología desordenada y porosa, que mostró buenos resultados como ánodo de baterías de ión – litio. Por otro lado, Stork *et al.* también carbonizó fibras de PAN estabilizadas a 280 °C durante 1h, posteriormente, se carbonizó a 500 °C y 1200 °C durante 1h.

Los BC son precursores versátiles para generar carbones porosos. En un copolímero dibloque, uno de los bloques presenta un alto rendimiento de carbono y el otro bloque es térmicamente volátil (bloque de sacrificio), después de la pirólisis, los BC generan carbones porosos que replican las estructuras de mesoescala autoensambladas. Los tamaños de los dominios se pueden ajustar mediante el peso molecular del copolímero en bloque [99] y las temperaturas de pirólisis [100] [101]. Debido a que los tamaños de los dominios del BC están en la mesoescala, los poros después de la pirólisis son predominantemente mesoporos. Estos mesoporos, junto con los microporos que pueden crearse mediante activación física y química [102], y los macroporos obtenidos a partir de métodos de plantillas [103], separación de macrofases [104], e impresión 3D [105], construyen colectivamente redes jerárquicamente porosas que otorgan áreas de superficie ultra altas y resistencias de difusión de iones ultrabaja.

2.5 APLICACIONES

En los apartados anteriores se han detallado las propiedades de los nanocarbones, así como los métodos para su síntesis. Las características químicas y estructurales de estos materiales les otorgan propiedades de gran interés para su aplicación en diversos sectores como se observa en el esquema de la Figura 2.6. En la presente tesis se ha investigado la aplicación de los nanocarbones en el ámbito de la sostenibilidad. En este contexto, se abordarán las tecnologías aplicadas al medioambiente.

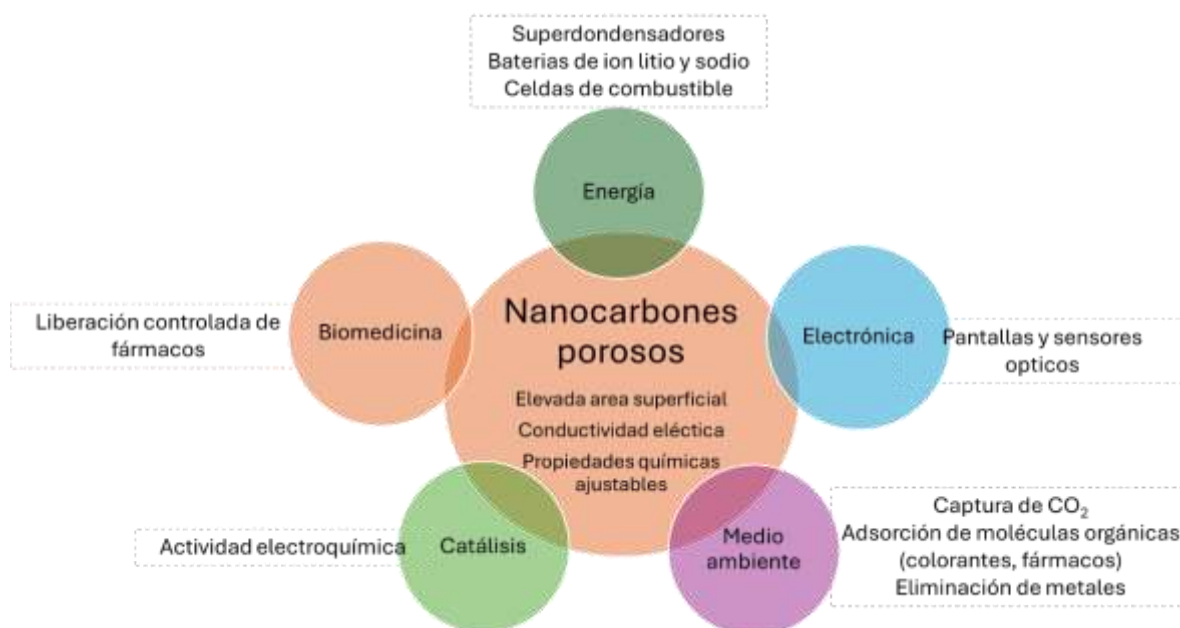


Figura 2.6. Aplicaciones de los nanocarbones en diversos sectores.

El desarrollo industrial ha impulsado el crecimiento económico, pero también ha generado desafíos ambientales significativos debido a la emisión de efluentes líquidos y gaseosos con altas concentraciones de contaminantes. Para mitigar estos impactos y garantizar el cumplimiento de la normativa ambiental vigente, es necesario adoptar tecnologías que permitan la reducción eficaz de contaminantes en sus emisiones. En la Unión Europea, las normativas ambientales han evolucionado en concordancia con los compromisos internacionales de sostenibilidad, destacándose el Pacto Verde Europeo [106] como un marco clave para la transformación del modelo productivo hacia una economía climáticamente neutra en 2050. Este acuerdo establece estrategias y regulaciones específicas para reducir la contaminación industrial, mejorar la calidad del aire y del agua, y fomentar la implementación de tecnologías limpias. Además de su impacto ambiental, estas tecnologías desempeñan un papel fundamental en la optimización de procesos dentro de la ingeniería química, mejorando la eficiencia en el uso de recursos, reduciendo costos operativos y garantizando una producción más segura y sostenible en diversas industrias.

La legislación europea que regula los vertidos industriales se centra en la Directiva 2010/75/UE sobre las emisiones industriales (DEI) [107], que establece un marco para la prevención y el control integrados de la contaminación procedente de diversas actividades industriales. Esta directiva ha sido modificada por la Directiva (UE) 2024/1785, publicada el 15 de julio de 2024, con el objetivo de ofrecer una mejor protección de la salud humana y del

medio ambiente al reducir las emisiones nocivas de las instalaciones industriales, promoviendo la eficiencia energética, la economía circular y la descarbonización. Es importante destacar que la DEI establece que, en ningún caso, se permitirá la dilución de las aguas residuales con el propósito de cumplir con los valores límite de emisión establecidos.

En España, la normativa europea se transpone al ordenamiento jurídico nacional a través de leyes y regulaciones específicas. Las empresas deben obtener autorizaciones de vertido que establecen los límites y condiciones para sus emisiones, asegurando el cumplimiento de los estándares europeos y nacionales.

2.5.1 Tratamientos de aguas residuales industriales con colorantes

A pesar de todas las medidas implantadas, a nivel nacional se generan de media un volumen de aguas residuales de unos 20.000 m³/año [108]. La contaminación y degradación de los recursos hídricos es un problema persistente en la sociedad moderna [109], especialmente debido a la actividad industrial. El agua pura es un bien preciado y existe en cantidades limitadas, por lo que es prioridad buscar estrategias de recuperación del agua. Según un informe elaborado por las Naciones Unidas tres de cada diez personas sufren escasez de agua [110] y solo el 3% es apta para el consumo y uso doméstico. Además, hay más de 663 millones de personas sin acceso a agua limpia y 2.2 millones de personas mueren cada año a causa de enfermedades provocadas por el consumo de agua no tratada. De esta manera, la demanda de agua aumenta un 1% cada año, mientras que la población aumenta [111]. La presencia de contaminantes, como pesticidas, fertilizantes, metales pesados, colorantes y medicamentos en las aguas residuales, ha aumentado cada año, haciéndolos más tóxicos y causando un efecto negativo en los organismos vivos cuando se liberan al medio ambiente [112]. Sectores como el textil, el curtido, la fabricación de papel, plásticos y pinturas utilizan grandes volúmenes de agua y diversos compuestos químicos, generando efluentes contaminados con compuestos tóxicos [113]. La descarga de aguas coloreadas en cuerpos naturales como ríos y arroyos provoca contaminación estética, eutrofización y alteraciones en los ecosistemas acuáticos [114]. La percepción de la calidad del agua se ve afectada por la presencia de colorantes [115], cuya concentración en los efluentes textiles puede alcanzar hasta 300 ppm [116], reduciendo la penetración de la luz solar e inhibiendo la fotosíntesis, lo que disminuye los niveles de oxígeno y afecta la flora y fauna acuática [109].

Los colorantes son compuestos orgánicos que se clasifican en función de su estructura química, abarcando categorías como azo, indigoides, nitro o nitroso, antraquinona y triarilmetano; o en función de su solubilidad en agua, distinguiendo entre aquellos insolubles en agua, como los colorantes azoicos, de tina, de azufre y dispersos, y aquellos altamente solubles, como los colorantes ácidos, directos, básicos y reactivos. A pesar de su importancia en la vida moderna, los colorantes sintéticos son muy estables químicamente lo que los hace moléculas recalcitrantes, resistentes a los tratamientos convencionales, y algunos presentan propiedades mutagénicas y cancerígenas [117]. Por consiguiente, es necesario implementar tratamientos eficientes para las aguas residuales contaminadas por colorantes. En la Tabla 2.1 se muestran los valores límite de emisión (VLE) en el sector textil propuestos en el Manual para la gestión de vertidos de la Dirección General del Agua del Ministerio de Medio Ambiente.

Tabla 2.1. Valores límite de emisión (VLE) del sector de transformación textil [118]

PARÁMETRO	VALOR
pH	7,8 - 8,6
DQO (mg/l)	46 - 110
DBO5 (mg/l)	<5 -40
N-NH ₄ (mg/l)	0,2 - 15
N-NO ₃ (mg/l)	1 - 10
Norg (mg/l)	5 - 15
PT (mg/l)	0,9 - 2,5
AOX (mg/l)	< 0,04 - 0,15

*DQO: Demanda Química de Oxígeno; DBO5: Demanda Bioquímica de Oxígeno en un periodo de 5 días; N-NH₄: concentración de amonio; N-NO₃: concentración de nitrato; Norg: concentración de nitrógeno orgánico; PT: concentración de fósforo total; AOX: halógenos orgánicos absorbibles.

Por lo tanto, para cumplir con estos criterios de descarga, deben aplicarse tratamientos para la eliminación de los colorantes presentes en las aguas residuales industriales, que pueden clasificarse en biológicos, químicos y físicos.

- Tratamientos biológicos

Los tratamientos biológicos son empleados en numerosos países para la depuración de efluentes con colorantes. Estos procesos se basan en el uso de microorganismos que operan en condiciones aeróbicas, anaeróbicas o en combinaciones de ambas antes de la liberación del agua tratada al medio ambiente. Además del enfoque tradicional, que combina procesos aeróbicos y anaeróbicos, existen otras estrategias como la adsorción mediante biomasa microbiana, la biodegradación con algas y enzimas, el uso de cultivos microbianos y fúngicos, así como la aplicación de cultivos puros y mixtos [119] [117]. Aunque estos métodos son económicos y relativamente sencillos de implementar, presentan limitaciones significativas. Por sí solos, no garantizan la eliminación completa de los colorantes peligrosos y, en muchos casos, su eficiencia se ve reducida debido a la formación de lodos adicionales y al tiempo prolongado que requieren para su funcionamiento óptimo.

- Tratamientos químicos

El tratamiento químico representa una alternativa eficaz para la eliminación de colorantes en aguas residuales. No obstante, su aplicación implica costos elevados debido al consumo significativo de productos químicos y energía, así como a la necesidad de equipos especializados. Además, su eficiencia puede verse afectada por posibles interacciones entre los reactivos y los contaminantes presentes en el agua. En operaciones a gran escala, el empleo masivo de reactivos químicos se convierte en una desventaja adicional. Asimismo, estos tratamientos pueden generar contaminación secundaria como resultado de la liberación de subproductos tóxicos. Dentro de los métodos químicos más utilizados se encuentran la ozonización, los procesos fotoquímicos, la oxidación, la reacción de Fenton y la coagulación electroquímica. Sin embargo, a excepción de la degradación electroquímica, la mayoría de estos tratamientos resultan costosos y poco viables desde el punto de vista comercial en comparación con los métodos físicos y biológicos [119] [117].

- Tratamientos físicos

Los tratamientos físicos comprenden técnicas como la adsorción, la filtración por membranas, la irradiación, la ósmosis inversa, el intercambio iónico, la coagulación y la floculación. Estas metodologías son ampliamente utilizadas debido a su alta eficiencia y facilidad de aplicación. A diferencia de los tratamientos químicos y biológicos, los métodos físicos requieren una menor cantidad de productos químicos y no dependen de la acción de organismos vivos. Entre ellos, la tecnología de adsorción se ha consolidado como una de las más efectivas para la purificación de aguas residuales, ya que permite la eliminación de contaminantes y la decoloración del agua, lo que la convierte en una opción ampliamente implementada en el tratamiento de efluentes [119] [117].

2.5.2 Tratamiento de efluentes gaseosos para captura de CO₂

La contaminación atmosférica representa un desafío ambiental y de salud pública significativo en Europa, intensificado por los efectos del cambio climático. La interacción entre la contaminación del aire y los riesgos climáticos genera impactos sinérgicos en los ecosistemas, la salud humana y la economía europea, lo que requiere un enfoque integral y coordinado para su mitigación y control.

La contaminación atmosférica se define como la presencia de sustancias en la atmósfera en concentraciones que alteran su composición natural y generan efectos adversos en los seres vivos y el medio ambiente. Los principales contaminantes incluyen partículas en suspensión (PM), dióxido de nitrógeno (NO₂), dióxido de azufre (SO₂), ozono troposférico (O₃), dióxido de carbono (CO₂) y monóxido de carbono (CO) cuya emisión proviene, en gran medida, de la combustión de combustibles fósiles, las actividades industriales y agrícolas. Estos contaminantes afectan a la calidad del aire, agravan el cambio climático provocando el efecto invernadero.

El aumento de las temperaturas y los eventos climáticos extremos, como las olas de calor, intensifican los efectos de la contaminación atmosférica, incrementando la formación de ozono troposférico y la concentración de partículas en suspensión. A su vez, la contaminación del aire contribuye al cambio climático mediante la emisión de gases de efecto invernadero y la modificación de las propiedades radiactivas de la atmósfera, creando un ciclo de retroalimentación que amplifica los efectos negativos en el medio ambiente y la sociedad. Ante este panorama, se requiere una acción urgente y coordinada a nivel local, nacional y regional para mitigar las emisiones de contaminantes, fomentar la transición hacia fuentes de energía limpia y fortalecer las estrategias de adaptación a los impactos del cambio climático integrando políticas de calidad del aire y cambio climático [120]

. La reducción de la concentración de CO₂ en la atmósfera es un tema candente en la actualidad, ya que su contribución al efecto invernadero es relevante. Además, altas concentraciones de CO₂ son perjudiciales para el ser humano. Por ello, la captura y almacenamiento de CO₂ (CAC) de los gases de escape de las centrales eléctricas, una fuente importante de emisiones de CO₂, ha recibido mucha atención durante la última década debido al problema del calentamiento global.

Los métodos y tecnologías de captura y almacenamiento de carbono se encuentran entre las principales estrategias para reducir las emisiones de CO₂. El objetivo de estos métodos es capturar CO₂ en emisiones industriales y almacenarlo o convertirlo en productos de valor añadido [121]. La Comisión Europea mencionó la importancia de utilizar las tecnologías de

captura y almacenamiento de carbono como método clave para reducir las emisiones de CO₂ y se mencionan oficialmente en documentos como el Pacto Verde Europeo. Las técnicas de captura y almacenamiento de CO₂ consisten en capturar CO₂ de las principales fuentes industriales (como los gases de combustión de las centrales eléctricas de combustibles fósiles) y su posterior almacenamiento en estructuras subterráneas o convertirlo en productos útiles. Estas tecnologías incorporan la captura de carbono precombustión, la captura de carbono poscombustión y la captura de carbono por oxidación [121]. Posteriormente, el CO₂ capturado puede tener múltiples usos, como en las industrias alimentaria, de pulpa y papel, petrolera, cementera, de amoníaco y de hierro y acero [122].

Existen diversas tecnologías para capturar y reducir las emisiones de CO₂ provenientes de la combustión de combustibles fósiles. Entre ellas, destacan tres enfoques principales:

- **Proceso de precombustión:** El CO₂ se elimina antes de la combustión mediante la gasificación del combustible con oxígeno o vapor, obteniendo una corriente concentrada de CO₂ para su fácil separación. Además, se genera hidrógeno puro como subproducto, lo que hace que este proceso sea eficiente y rentable [121] [122].
- **Proceso de poscombustión:** Captura el CO₂ de los gases de combustión a través de tecnologías como absorción química, adsorción física o separación por membrana. La absorción con aminas es una de las tecnologías más consolidadas, aunque presenta inconvenientes como alto costo energético y volumen de gas a tratar [121] [122].
- **Proceso de oxidación:** Se realiza en un ambiente de oxígeno puro, obteniendo CO₂ y vapor de agua, que se separan por condensación. A pesar de la alta pureza del CO₂ obtenido, el proceso presenta dificultades debido a sus altas temperaturas y costos operativos [123].

2.5.3 Eliminación de colorantes y captura de CO₂ por adsorción

La adsorción es un proceso que se basa en la capacidad de un material sólido para retener en su superficie sustancias presentes en fases líquidas o gaseosas y su eficiencia depende de la porosidad del material adsorben [124] te, ya que un mayor desarrollo de poros incrementa la superficie disponible para que la adsorción. Este método es ampliamente utilizado debido a su simplicidad operativa, la ausencia de necesidad de pretratamiento y la baja generación de residuos peligrosos, lo que lo convierte en una opción viable en diversas aplicaciones como el tratamiento de aguas residuales (colorantes, aceites, fármacos), la eliminación de contaminantes gaseosos (captura CO₂, separación de gases, olores) y la recuperación de compuestos valiosos. Existen dos tipos principales de adsorción, la quimisorción que se basa en interacciones fuertes entre el adsorbato y el adsorbente, con intercambio de electrones y de carácter irreversible, y la fisisorción, que implica interacciones más débiles como fuerzas débiles de Van der Waals, enlaces de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo π - π , etc., entre el adsorbente y el adsorbato y, por lo tanto, es reversible en la mayoría de los casos y permitiendo la formación de múltiples capas [117]. En general, las principales diferencias entre la adsorción física y química son las siguientes [125]:

- El grado de especificidad del fenómeno de la fisisorción es bastante bajo en comparación con la adsorción química.
- En general, la adsorción química está limitada a la formación de una monocapa en la que las moléculas están unidas a los centros activos de la superficie. Por el contrario, en la fisisorción es frecuente la adsorción multicapa a altas presiones relativas.
- Cuando una molécula se adsorbe químicamente pierde su identidad debido a las interacciones químicas ya sea por reacción o disociación, y no se recupera a través de la desorción. Esto no sucede en el caso de la adsorción física, en la que la molécula mantiene su identidad incluso después de la desorción.
- La entalpía de la quimisorción es comparable a la de una reacción química. La adsorción física es exotérmica, pero la energía involucrada en el proceso generalmente no es mayor que la energía de condensación. Sin embargo, se produce un gran aumento en la energía de adsorción cuando la adsorción física tiene lugar en poros muy estrechos.
- En la adsorción química, a veces el sistema no tiene suficiente energía para alcanzar el equilibrio termodinámico a bajas temperaturas, ya que la velocidad de adsorción es baja. La adsorción física generalmente alcanza el equilibrio con bastante rapidez si la etapa limitante no es el proceso de transporte.

La técnica de adsorción por sí sola representa una alternativa atractiva para el tratamiento de aguas residuales y corrientes de gases contaminados. Sin embargo, es aún más ventajosa que las otras técnicas cuando se utilizan adsorbentes económicos que no necesitan pretratamiento. Esta técnica se ha presentado como una excelente alternativa en términos de diseño, flexibilidad, costo inicial, simplicidad, sensibilidad a los contaminantes peligrosos y facilidad de puesta en práctica. Además, esta técnica no genera productos químicos peligrosos, como agentes oxidantes (ozono) o radicales libres. Algunos de los factores más estudiados que pueden afectar la eficiencia de la adsorción son la interacción adsorbato-adsorbente, el área de la superficie del adsorbente, la relación adsorbente a adsorbato, el tamaño de partícula del adsorbente, la temperatura, el pH y el tiempo de contacto, entre otros [126].

En general, durante la adsorción de colorantes, se pueden involucrar varios mecanismos entre el colorante y el adsorbente como interacciones electrostáticas, la formación de enlaces de hidrógeno, interacciones π - π , migración de protones y precipitación química o interacciones hidrofóbicas. Aparte de eso, la adsorción depende del tamaño del poro y del adsorbato y del tiempo de contacto [119]:

Interacción electrostática: este mecanismo puede incluir tanto la atracción como la repulsión electrostática. Cuando la superficie del adsorbente tiene una carga opuesta a la del colorante, puede ocurrir un intercambio catiónico o aniónico. Por otro lado, la repulsión electrostática ocurre cuando tanto la superficie del adsorbente como el adsorbato presentan la misma carga. Además, dependiendo del pH de la solución, la carga superficial del adsorbente puede alterarse, lo que permite la adsorción selectiva de colorantes tanto catiónicos como aniónicos con el mismo adsorbente [127].

Formación de enlaces de hidrógeno: Los átomos electronegativos como el flúor, el nitrógeno y el oxígeno forman enlaces de hidrógeno con los átomos de hidrógeno electropositivos. La probabilidad de formación de estos enlaces aumenta cuando algunos grupos funcionales (como aminas, alcoholes o ácidos carboxílicos) están presentes tanto en la superficie del adsorbente como en la estructura del colorante [127].

Interacción π - π : Los colorantes son normalmente compuestos aromáticos, y las estructuras aromáticas también se pueden encontrar en muchos adsorbentes como MOF, materiales a base de carbono y materiales a base de polímeros. Por lo tanto, las interacciones donante-aceptor de electrones (EDA) o π - π pueden ocurrir durante el proceso de adsorción del colorante [127].

Migración de protones: Los colorantes protonados son colorantes catiónicos que tienen cargas positivas debido a los iones de hidrógeno (H^+) unidos. En este caso, es interesante emplear adsorbentes con alta afinidad por los H^+ [127].

Precipitación química e interacciones hidrofóbicas: Debido al aumento de la fuerza iónica, cuando no hay interacción electrostática, el proceso de adsorción puede deberse al aumento de las interacciones de hidrofobicidad (moléculas no polares) [128]. De lo contrario, principalmente a altas concentraciones de colorante, en algunos casos, la precipitación química del colorante es el principal mecanismo que forma conglomerados y flóculos [129].

Adsorción dependiente del tamaño: La adsorción selectiva dependiente del tamaño puede ser una opción viable, siendo el colorante con moléculas de menor tamaño el que se adsorberá en mayores cantidades en los poros del adsorbente. Sin embargo, puede ser necesario analizar los factores que pueden afectar a cada caso particular [127].

Adsorción dependiente del tiempo: El proceso de adsorción comprende distintas etapas, incluida la transferencia de masa externa del colorante desde la fase líquida a la interfase sólido-líquido, la difusión interna (transferencia de masa intrapartícula) y la cinética intrínseca (fisisorción o quimisorción) que dependen del tiempo y pueden controlar el proceso de adsorción. Por lo tanto, el análisis de esta dependencia del tiempo debe realizarse para comprender el proceso de adsorción [127].

Todo esto evidencia la complejidad de los fenómenos de adsorción, especialmente debido a la amplia gama de colorantes, tipos de adsorbentes y condiciones operativas involucradas.

Por otro lado, la separación de gases continúa siendo un campo esencial en la ingeniería química debido a su aplicación en procesos industriales y para reducir el número de emisiones de gases contaminantes a la atmósfera. Dentro de estos procesos, la absorción gas-líquido es una técnica madura utilizada en varias industrias que utilizan disolventes físicos (ej., Rectisol para la purificación de hidrógeno) o químicos (ej., KS-1 para la separación de dióxido de carbono). La gran importancia de este tipo de operación de separación condujo al desarrollo de nuevos disolventes químicos con mejor tasa de absorción y características de selectividad. Sin embargo, primero debe superarse la penalización energética asociada con la regeneración y degradación del disolvente. Para alcanzar este objetivo, se han desarrollado varios disolventes de baja energía [3], aunque el rendimiento en la separación de CO_2 no ha sido completamente satisfactorio. Como resultado, se ha producido un crecimiento de los estudios de investigación

centrados en el desarrollo de otras técnicas de separación que permitan su uso en procesos industriales, tratando de mejorar la sostenibilidad de este tipo de operaciones de captura de carbono. Por lo tanto, la adsorción gas-sólido ha cobrado importancia para la separación de gases, considerando su simplicidad operativa y el desarrollo de nuevos materiales para separaciones específicas.

2.5.4 El adsorbente

El elemento principal en el proceso de adsorción es el adsorbente, que se caracteriza por ser comúnmente un material poroso e insoluble cuyo coste generalmente afecta al coste total del proceso. Diversos materiales comerciales como los carbones activados, zeolitas resinas de intercambio iónico, arcillas, se utilizan ampliamente en diversas industrias para el tratamiento de efluentes líquidos y gaseosos. Desde el punto de vista de su rendimiento, los cuatro factores críticos que definen un buen adsorbente son: (1) una buena capacidad de adsorción; (2) una alta superficie específica que aumenta con el aumento de la porosidad; (3) versatilidad en la eliminación de diferentes contaminantes en diferentes condiciones [126].

Después de la revisión de diversos artículos en los que se analizan diferentes adsorbentes, en función de estructura, química superficial, porosidad, etc. se ha llegado a la conclusión de que el factor crucial es el área superficial, por tanto, adsorbentes con baja área superficial presentarán una baja capacidad de adsorción [119] [130]. Es por ello que se siguen investigando otros materiales que aunque su coste presentan mayor selectividad y capacidad de adsorción. Se han empleado numerosos adsorbentes para la eliminación de colorantes de aguas residuales:

Residuos agrícolas y forestales: Son ecológicos, económicos, eficientes y capaces de reemplazar los carbones activados comerciales comúnmente utilizados [131]. Las cortezas de árboles, residuos de poda o el aserrín de madera son ejemplos de materiales forestales de desecho que a menudo se utilizan como adsorbentes con buen potencial debido a sus propiedades fisicoquímicas. Por otro lado, la gallinaza o las camas de ganado pueden ser una materia prima con buenas propiedades, como la presencia de nutrientes, para la producción de biochar [132].

Carbón activado derivado de biomasa: El carbón activado es un material carbonoso disponible en forma de polvo, granular, extruido, esférico, de fibra, de perlas o de tela y exhibe una estructura amorfa con un alto nivel de porosidad, estabilidad fisicoquímica, resistencia mecánica y grado de reactividad superficial. Las fuentes más típicas utilizadas para producir carbón activado a gran escala son la madera, el carbón de antracita, las cáscaras de turba, el lignito y el coco. Tiene poros que son cilíndricos, rectangulares o de forma irregular con microporos, mesoporos y macroporos.

Subproductos industriales: Los biosólidos y los lodos de origen industrial son subproductos generados principalmente durante el tratamiento de aguas residuales urbanas e industriales. Los biosólidos provienen del proceso de digestión y estabilización de los lodos generados en estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR), mientras que los lodos industriales, como los lodos de hidróxidos metálicos y otros lodos de desecho, se forman a partir de procesos físico-químicos utilizados en la remoción de contaminantes en efluentes industriales. Ambos tipos de residuos poseen características fisicoquímicas que los hacen potencialmente útiles como adsorbentes, especialmente después de tratamientos de acondicionamiento o activación. Subproductos industriales como las cenizas volantes, el lodo

rojo, los biosólidos, los lodos de hidróxido metálico y otros lodos de desecho son materiales económicos y de fácil acceso que pueden emplearse como adsorbentes en la eliminación de colorantes, constituyendo una alternativa sostenible para el tratamiento de aguas residuales, con beneficios adicionales en términos de valorización de residuos y reducción de impactos ambientales [133].

Materiales inorgánicos: Materiales como los minerales de arcilla, los materiales silíceos, las zeolitas son adsorbentes eficaces el grafeno [134]. Las arcillas pueden ser combinaciones de minerales de arcilla de grano fino y cristales del tamaño de arcilla de otros minerales como cuarzo, carbonato y óxidos metálicos. Los adsorbentes silíceos naturales se utilizan con frecuencia para el tratamiento de aguas residuales, ya que tienen una capacidad de adsorción muy alta, disponibilidad, reactividad química y superficie hidrofílica. La sílice es un material mesoporoso con una área superficial entre $700\text{-}1500\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ y un canal mesoporoso que tiene forma cilíndrica con un rango de tamaño de poro entre 2 y 30 nm. Las zeolitas son extremadamente porosas, tienen una estructura tridimensional con diámetros de poro homogéneos entre 0,5-1,2 nm que se compone de canales interconectados y tienen carga negativa. Además, son económicas y tienen una elevada área superficial entre 400 y $925\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ y capacidad de intercambio iónico [135].

Biomasa microbiana: Los microorganismos como las levaduras o los hongos y los componentes como la quitina y el quitosano se utilizan como adsorbentes, sobre todo para eliminar el color. Son más selectivos que los carbones activados comerciales y las resinas de intercambio iónico tradicionales. En su estructura química destaca la presencia de grupos funcionales como los amino, carboxilo, sulfato o hidroxilo que promueven el mecanismo de unión. Sin embargo, su uso es limitado, ya que tienen baja estabilidad mecánica y baja tasa de regeneración [136].

Por otro lado, para la captura de CO_2 [137] también se han descubierto y sintetizado una gran diversidad de adsorbentes, incluidos adsorbentes químicos como adsorbentes fabricados mediante impregnación con K_2CO_3 [138], NaNO_3 [139], Al_2O_3 [138], TiO_2 [140], líquido iónico (IL) [141] y aminas [142], y adsorbentes físicos como materiales de sílice, carbones activados, materiales a base de óxidos de metales, los COFs (Covalent Organic Frameworks), zeolitas [143], fibra de carbono activado (ACF), tamices moleculares de carbono (CMS) [144], grafeno ordenados y MOFs (Metal Organic Frameworks) y carbones porosos [145]. A continuación se describen los más empleados:

Zeolitas: Se emplean en captura de CO_2 debido a la presencia de cationes alcalinos intercambiables en sus canales estructurales. La sustitución de silicio por aluminio genera una carga negativa en el marco, compensada por cationes como Na^+ o K^+ , los cuales interactúan electrostáticamente con la molécula ligeramente ácida de CO_2 , favoreciendo su adsorción. La capacidad y selectividad de la zeolita para el CO_2 dependen del tipo de catión y de la arquitectura de sus poros [146] [147].

Sílice: Se usa en captura de CO_2 debido a su excelente estabilidad química y térmica, ancho de poro ajustable, superficie específica sustancial, funcionalización simple y carácter mesoporoso [148] [149].

MOFs: Exhiben una estructura cristalográfica tridimensional, elevada área superficial de $1000\text{-}10000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, funcionalidad en el interior de la estructura y geometría de poro ajustable. Están formados por iones metálicos, grupos metálicos y ligandos orgánicos. Los poros tienen tamaños de hasta 150 nm. Se sintetizan mediante procesos hidrotermales, electroquímicos, mecanoquímicos, asistido por microondas, asistido por ultrasonido y secado por pulverización. Estas estructuras se utilizan no solo para la adsorción de CO_2 sino también para la adsorción y catálisis de hidrógeno (H_2), metano/etano ($\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$) e hidrocarburos [147].

Carbón activado: Las ventajas de utilizar este tipo de material para la captura de CO_2 incluyen la capacidad de mantener la estabilidad térmica en atmósferas inertes y a altas temperaturas, una alta capacidad de adsorción a presión ambiente, baja reactividad ácido-base, gran superficie porosa con una estructura porosa bien desarrollada, química de superficie y estructura de poros modificables, elevada hidrofobicidad y adecuación para su uso a temperatura moderada y presión atmosférica [137]. Los carbones activados siguen siendo uno de los sorbentes más estudiados, ya que poseen diferentes características adecuadas, como una gran área superficial que permite alcanzar altas cargas de gas (ej., para la adsorción de dióxido de carbono). Además, el tipo de adsorción producida se caracteriza por bajas interacciones entre las moléculas de adsorbato y sorbente, mostrando bajos valores de calor de adsorción, que reducen la energía necesaria para llevar a cabo la regeneración del adsorbente y, por lo tanto, la penalización asociada con el proceso general en comparación con otros materiales y disolventes químicos gas-líquido. Esta disminución en la energía requerida hace que esta operación sea atractiva desde el punto de vista de la sostenibilidad. Otras características interesantes son su fácil preparación y su coste reducido si se obtienen a partir de residuos. Estas peculiaridades los hacen adecuados para aplicaciones como sorbentes para reemplazar las técnicas comúnmente utilizadas en la industria [111].

Las tecnologías de control de la calidad del aire suelen utilizar adsorbentes basados en carbono microporoso para eliminar sustancias químicas orgánicas volátiles de las corrientes de gases contaminados. La superficie específica, la distribución del tamaño de poro y los grupos funcionales superficiales del adsorbente, así como las propiedades químicas del adsorbato, como la polaridad, también influyen considerablemente en el proceso de adsorción. Se ha demostrado que los carbones porosos que contienen nitrógeno muestran excelentes propiedades de adsorción para moléculas de gases polares o ácidas. La adsorción del CO_2 , gas ácido, se puede mejorar introduciendo funcionalidades básicas en los adsorbentes, los grupos amino contribuyen significativamente a mejorar la capacidad de adsorción de CO_2 debido a las interacciones con los grupos funcionales [150]. El carbono poroso jerárquicamente estructurado y rico en nitrógeno es un candidato potencial para la captura de CO_2 debido a su fácil manejo, abundantes sitios básicos (que interactúan con las moléculas de CO_2), selectividad, gran área superficial (microporos), fácil transferencia de masa a los sitios de adsorción (mesoporos) y reducida caída de presión (macroporos) [151].

2.6 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA ADSORCIÓN

La adsorción se basa en la interacción de moléculas de un fluido (líquido o gas), denominado adsorbato, con la superficie de un sólido o líquido, conocido como adsorbente. La adsorción se establece por fuerzas de atracción entre el adsorbato y el adsorbente [152] [153]. El proceso de adsorción presenta tres fases sucesivas [154]: (i) Difusión externa donde el adsorbato se acerca a la superficie del adsorbente (interfase sólido-fluido). (ii) Difusión interna,

el adsorbato se mueve a través de la red porosa del sólido. (iii) Adsorción del adsorbato, el adsorbato se adhiere a la superficie del adsorbente.

El tipo de adsorción dependerá de las características del adsorbato y el adsorbente, área superficial, química superficial, pH, tamaño y forma de los poros, temperatura y presión de la adsorción. Hay dos tipos de adsorción [154]:

- Fisisorción (adsorción física): Involucra fuerzas intermoleculares débiles, como las fuerzas de Van der Waals. Es un proceso exotérmico, reversible y no específico, donde se pueden formar multicapas del adsorbato.
- Quimisorción (adsorción química): Implica la formación de enlaces químicos entre el adsorbato y la superficie del adsorbente. Es un proceso más fuerte, específico y a menudo irreversible, formando generalmente una monocapa.

El calor de adsorción proporciona una medida directa de la fuerza del enlace entre el adsorbente y el adsorbato [155]. También conocido como entalpía de adsorción, representa la cantidad de calor liberada cuando un mol de adsorbato se adsorbe sobre la superficie de un adsorbente a presión y temperatura constantes. La adsorción es un proceso exotérmico, lo que significa que generalmente libera calor (el valor del calor de adsorción es negativo). Esto se debe a que la formación de enlaces o interacciones entre el adsorbato y el adsorbente es energéticamente favorable. Así, para que tenga lugar la adsorción física, la variación de la energía libre (ΔG) del proceso debe ser negativa:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

La libertad rotacional de la molécula adsorbida es menor que la de la molécula en el fluido, por lo que la variación de entropía es negativa, por tanto la energía libre de Gibbs es negativa, siendo un proceso exotérmico.

2.6.1 Equilibrio de adsorción

El equilibrio de adsorción se establece cuando la cantidad de adsorbato que se adhiere a la superficie del adsorbente es igual a la cantidad que se desorbe, alcanzando así un estado estacionario en el sistema. Este equilibrio se analiza comúnmente en sistemas bifásicos (sólido-líquido o sólido-gas) y está condicionado por variables como la temperatura, la concentración inicial del soluto, el tipo de adsorbente y las características de la superficie activa. En términos termodinámicos, el equilibrio de adsorción implica un balance entre la energía de interacción entre el adsorbato y los sitios activos del adsorbente y la energía libre disponible en el sistema. A medida que se alcanza el equilibrio, las moléculas del adsorbato ocupan progresivamente los sitios disponibles, hasta que se completa la saturación de la superficie o se alcanza un punto de máxima cobertura posible bajo las condiciones dadas.

La representación gráfica de la cantidad adsorbida frente a la presión forma las isotermas de adsorción. La IUPAC [58], ha clasificado estas isotermas en función de su forma siguiendo la clasificación original de Brunauer, Deming y Teller. Aunque, en los últimos años esta clasificación se ha ido actualizando (Figura 2.7) [125].

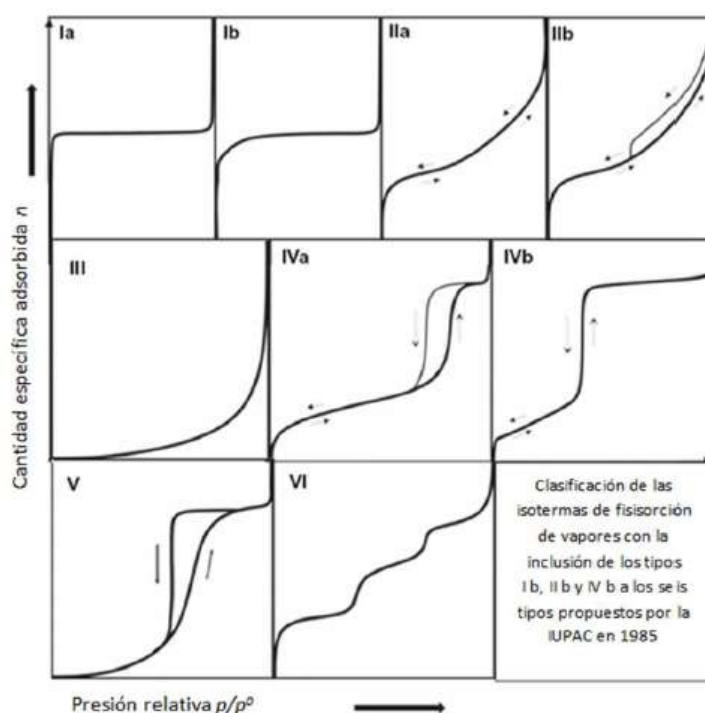


Figura 2.7. Clasificación de las isotermas de adsorción según la IUPAC (136).

A continuación, se describen las características de las isotermas mostradas en la Figura 2.7 [125]:

Tipo I: Isotherma reversible y concava. Aparece en materiales microporos (carbon activado, zeolitas) y está representada matemáticamente por la ecuación de Langmuir. *Tipo Ia* representa a materiales con microporos muy estrechos (< 1 nm) donde la cantidad adsorbida está limitada por la accesibilidad a los microporos y se aproxima a un valor constante al aumentar la presión relativa. El límite de adsorción está determinado por el volumen de poros accesible frente al tamaño de los poros. *Tipo Ib* es una variante con poros más anchos y, por ello, la concavidad está más marcada, aunque alcanza igualmente la meseta de adsorción.

Tipo II: Isotherma reversible que se observa en materiales no porosos o macroporosos. Representa la adsorción monocapa-multicapa sin restricciones. *Tipo IIa* recurrente en materiales meso y macroporosos con superficie heterogénea. Son cóncavas a presiones relativas bajas y convexas para valores elevados. En este caso, la isoterma de adsorción y desorción se superponen siendo los procesos totalmente reversibles. *Tipo IIb* es común en agregados no rígidos, como cementos y pigmentos. En la desorción se muestra un ciclo de histéresis, a presiones relativas altas y aparece un bucle tipo H, debido a la condensación intraparticular.

Tipo III: Isotherma reversible y convexa. Es una isoterma poco común que aparece en sistemas adsorbato-adsorbente débiles. Es típico en materiales macroporosos y no porosos cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente y una mayor afinidad entre las moléculas de adsorbato.

Tipo IV: La *Tipo IVa* es común en sólidos mesoporosos, presenta un bucle de histéresis asociado a la condensación capilar en los mesoporos. *Tipo IVb* no presenta bucle de histéresis,

pero muestra un escalón en la adsorción y en la desorción, típico de adsorbentes mesoporosos ordenados.

Tipo V: Se observa en materiales mesoporosos. Isoterma muy poco común con interacciones débiles. Aparece cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente.

Tipo VI: Isoterma con escalones asociado con la heterogeneidad del material y la temperatura. Cada escalón representa una multicapa o una superficie no porosa uniforme. Se trata de procesos de adsorción cooperativa, en la que cada capa contribuye a la formación de la siguiente mediante interacciones laterales de las propias moléculas de adsorbato. Es poco habitual.

2.6.1.1 Modelos de equilibrio de adsorción

El comportamiento del equilibrio de adsorción se representa mediante modelos isotérmicos, los cuales permiten describir la interacción entre el adsorbato y el adsorbente en función de la concentración en fase líquida o gaseosa a temperatura constante. El equilibrio de adsorción (la relación entre la cantidad adsorbida y la restante en la solución) se establece cuando una fase que contiene adsorbato ha estado en contacto con el adsorbente durante un tiempo suficiente en un equilibrio dinámico [156]. Estos modelos se ajustan a datos experimentales para estimar parámetros clave como la capacidad máxima de adsorción, la afinidad del adsorbato por el adsorbente, y el tipo de superficie involucrada en el proceso (homogénea o heterogénea). Los modelos de isothermas de adsorción para gases y líquidos no son exactamente iguales, algunos se pueden aplicar en ambos casos con ciertas variaciones:

Modelo Langmuir

El modelo de Langmuir fue propuesto originalmente para describir la adsorción de gases sobre superficies sólidas. Supone una superficie homogénea con sitios de adsorción finitos, energía uniforme de adsorción (todos los sitios poseen la misma afinidad por el adsorbato) y sin interacción entre moléculas adsorbidas [157]. Este modelo considera la formación de una monocapa con espesor de una molécula de adsorbato sobre la superficie del adsorbente [158]. Es un modelo aplicable a gases y a líquidos. Gráficamente, se caracteriza por una meseta, un punto de saturación de equilibrio donde, una vez que una molécula ocupa un sitio, no puede producirse más adsorción. Su expresión matemática es:

$$\text{Gases} \rightarrow q_e = \frac{q_{\max} bP}{1+bP} \quad (2)$$

$$\text{Líquidos} \rightarrow q_e = \frac{q_{\max} bC_e}{1+bC_e} \quad (3)$$

donde $q_{\max}$ es la capacidad máxima de adsorción (mg/g), b es la constante de Langmuir relacionada con la afinidad del adsorbato por el adsorbente (L/mg), C_e es la concentración de la disolución en el equilibrio (mg/L) y P la presión. Este modelo es adecuado cuando el proceso de adsorción tiende a una saturación clara de la superficie.

Modelo Freundlich

El modelo de Freundlich [159] es una relación empírica que describe la adsorción no ideal y reversible considerando la posibilidad de formación de multicapas. Este modelo empírico se

puede aplicar a la adsorción multicapa, con una distribución no uniforme del calor de adsorción y las afinidades sobre la superficie heterogénea [160]. La cantidad adsorbida es la suma de la adsorción en todos los sitios (cada uno con su energía de enlace), donde los sitios de enlace más fuertes se ocupan primero, hasta que la energía de adsorción disminuye exponencialmente al completarse el proceso de adsorción [161]. La pendiente varía entre 0 y 1 y es una medida de la intensidad de adsorción o heterogeneidad de la superficie, volviéndose más heterogénea a medida que su valor se acerca a cero. Mientras que un valor por debajo de la unidad implica un proceso de quimisorción [162]. Se aplica principalmente a líquidos en un amplio rango de concentraciones y se expresa mediante:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

donde K_f es la constante relacionada con la capacidad de adsorción $[(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}]$, y n es un parámetro de intensidad que refleja la favorabilidad del proceso (valores de $n > 1$ indican adsorción favorable). Es uno de los modelos más utilizados para describir sistemas complejos en fase líquida.

Modelo Temkin

El modelo de Temkin es el modelo inicial que describe la adsorción de hidrógeno sobre electrodos de platino dentro de las soluciones ácidas. Considera la interacción entre el adsorbato y el adsorbente [163], y propone que el calor de adsorción disminuye linealmente con la cobertura de la superficie [164]. Esta aproximación es útil cuando existen efectos de repulsión o atracción entre moléculas adsorbidas. La ecuación de Temkin es excelente para predecir el equilibrio de la fase gaseosa (cuando no es necesaria la organización en una estructura compacta con orientación idéntica); por el contrario, los sistemas de adsorción complejos, incluyendo las isothermas de adsorción en fase líquida, no suelen ser apropiados [165]. Su expresión matemática es la siguiente:

$$q_e = B \ln(AC_e) \quad (5)$$

donde $B = RT/b_T$ (R es la constante de los gases ideales y T la temperatura absoluta) y A es la constante del equilibrio de Temkin. Este modelo resulta adecuado cuando los efectos energéticos no pueden despreciarse.

Modelo de Toth

El modelo de Toth [166] es una generalización empírica del modelo de Langmuir, desarrollado para describir sistemas con superficies heterogéneas, donde se observan desviaciones del comportamiento ideal. Este modelo introduce un parámetro de heterogeneidad que ajusta mejor los datos experimentales, especialmente a altas concentraciones del adsorbato. Su ecuación es:

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{(1 + (b C_e)^t)^{1/t}} \quad (6)$$

donde $q_{\max}$ es la capacidad máxima de adsorción, b es una constante de equilibrio, y t es un parámetro que representa el grado de heterogeneidad de la superficie. Si $t = 1$, el modelo se reduce al de Langmuir, lo cual implica una superficie homogénea. El modelo de Toth ha demostrado ser eficaz para materiales porosos como carbones activados, zeolitas, sílice funcionalizada y MOFs, especialmente en aplicaciones de captura de CO_2 o eliminación de contaminantes orgánicos.

Modelo BET (Brunauer-Emmett-Teller)

El modelo BET (por sus siglas en inglés, Brunauer–Emmett–Teller) [167] es una extensión del modelo de Langmuir y se utiliza para describir la adsorción física de gases en superficies sólidas, permitiendo la determinación del área superficial específica de los materiales. Fue propuesto en 1938 por Stephen Brunauer, Paul Emmett y Edward Teller, y constituye uno de los métodos más ampliamente utilizados en la caracterización de materiales porosos como carbones activados, arcillas, zeolitas y biochar. A diferencia del modelo de Langmuir, que asume la formación de una monocapa de adsorbato sobre una superficie homogénea, el modelo BET considera la posibilidad de adsorción en múltiples capas. Además, supone que: (a) Las moléculas de adsorbato se adhieren físicamente a la superficie del sólido mediante fuerzas de Van der Waals (fisisorción). (b) La adsorción en la primera capa tiene una energía de adsorción diferente a la de las capas sucesivas, que tienen una energía similar a la del líquido condensado del adsorbato. (c) No existe interacción lateral entre las moléculas adsorbidas. (d) La adsorción se realiza en sitios energéticamente equivalentes. La ecuación BET para la adsorción de gases se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0} \quad (7)$$

Donde P es presión parcial del gas adsorbido (Pa), P_0 es presión de saturación del gas a la temperatura del experimento (Pa), V es el volumen de gas adsorbido a presión P (normalmente expresado en cm^3/g STP), V_m el volumen de gas requerido para formar una monocapa (cm^3/g), C es la constante BET (relacionada con la energía de adsorción de la primera capa).

El modelo BET no es adecuado para describir procesos de adsorción en fase líquida, debido a que las hipótesis que lo sustentan, como la formación de capas secuenciales y la no interacción entre las moléculas adsorbidas, no se cumplen en medios líquidos, donde hay fenómenos adicionales como la solvatación, competencia iónica y efectos del pH.

2.6.1.2 Teoría de la Solución Ideal Adsorbida (IAST)

Esta teoría fue propuesta por Myers y Prausnitz en 1965 y se fundamenta en la equivalencia termodinámica de la tensión superficial de cada soluto en el equilibrio prediciendo la adsorción de una mezcla a partir de las isotermas de los componentes individuales sobre el mismo adsorbente [168]. Se basa en la idea de la solución ideal adsorbida y emplea la termodinámica clásica para obtener una expresión similar a la Ley de Raoult. En el cálculo se asume que (i) la mezcla adsorbida se comporta como una solución ideal, (ii) se conoce la isoterma de adsorción monocomponente para cada gas, (iii) se aplica el principio de equilibrio de potencial químico entre la fase gaseosa y la fase adsorbida [169]. El análisis de este parámetro permite extraer conclusiones sobre las interacciones químicas producidas entre los adsorbatos y la superficie sólida del adsorbente. El calor de adsorción se determina mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron y utilizando los datos experimentales de las isotermas.

$$\ln P = A - \frac{Q_{st}}{R} \frac{1}{T} \quad (8)$$



donde A es un coeficiente, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura.

2.6.2 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción constituye una herramienta fundamental para el análisis del mecanismo y la tasa del proceso de transferencia de masa entre la fase fluida (líquida o gaseosa) y la superficie del adsorbente. Desde un enfoque fisicoquímico, este fenómeno puede estar regulado por distintas etapas secuenciales, como la difusión externa a través de la película límite, la difusión intraparticular en el interior de los poros del adsorbente, y finalmente, la interacción molecular con los sitios activos de la superficie. El estudio cinético permite determinar la etapa que controla la velocidad global del proceso. Para modelar este comportamiento, se emplean ecuaciones empíricas y semiteóricas, como los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, basados en aproximaciones de velocidad de reacción de primer y segundo orden, respectivamente. Adicionalmente, el modelo de difusión intraparticular de Weber–Morris, permite evaluar la influencia de los fenómenos difusivos en la velocidad del proceso.

Modelo de pseudo-primer orden

El modelo de Lagergren [170], también conocido como modelo de pseudo-primer orden, es uno de los primeros y más utilizados para describir la cinética de adsorción en sistemas heterogéneos, especialmente en fase líquida. Fue propuesto por Sven Lagergren en 1898 para explicar la velocidad de adsorción de solutos sobre superficies sólidas, asumiendo que la tasa de ocupación de los sitios activos es proporcional a la cantidad de sitios disponibles. Este modelo considera que la diferencia entre la cantidad adsorbida en el equilibrio y la cantidad adsorbida a un tiempo determinado.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (9)$$

donde q_t y q_e son las cantidades de colorante adsorbido (mg g^{-1}) en el tiempo t y el tiempo de equilibrio (h), respectivamente. La constante k_1 (h^{-1}) representan la constante de velocidad para el modelo de pseudo-primer. Si se integra la ecuación X entre las condiciones $q_t = 0$ cuando $t = 0$ y $q_t = q_e$ cuando $t = \infty$, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (10)$$

Si se representan los valores $\ln(q_e - q_t)$ frente a t , se puede obtener el valor de la constante de velocidad del proceso de adsorción (k_1) y la capacidad de adsorción en equilibrio (q_e) a partir de la pendiente y la ordenada.

Modelo de pseudo-segundo orden

El modelo cinético de pseudo-segundo orden, propuesto por Ho y McKay (1999) [171], se ha consolidado como una herramienta fundamental para el análisis de procesos de adsorción, particularmente en aquellos en los que la etapa limitante se atribuye a mecanismos de tipo químico (quimisorción). Este modelo asume que la velocidad de adsorción es proporcional al cuadrado de la diferencia entre la capacidad de adsorción en equilibrio y la cantidad adsorbida en un tiempo determinado, lo que implica una dependencia cuadrática respecto a los sitios activos disponibles. Matemáticamente, se expresa mediante la ecuación diferencial:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

donde q_t y q_e son las cantidades de colorante adsorbido (mg g^{-1}) en el tiempo t y el tiempo de equilibrio (h), respectivamente. La constante k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$) representan la constante de velocidad el modelo de pseudo-segundo orden. Integrando esta ecuación entre los límites $q_t = 0$ cuando $t = 0$ y $q_t = q_e$ cuando $t = \infty$, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (12)$$

Si se representa t/q_t frente a t se podría calcular, en función de la pendiente y ordenada de origen, los valores de q_e y k_2 . Este modelo representa la quimisorción producida por los enlaces químicos entre adsorbente y adsorbato en una monocapa sobre la superficie del sólido.

Modelo de difusión intraparticular

El modelo de difusión intraparticular, desarrollado por Weber y Morris [172], se utiliza para describir la cinética de adsorción cuando el transporte de masa del adsorbato hacia los sitios activos del adsorbente está controlado por la difusión dentro de los poros del material adsorbente. Este modelo parte del supuesto de que la difusión intraparticular o difusión porosa es la etapa limitante del proceso global de adsorción, y que dicha difusión ocurre desde la superficie externa del adsorbente hacia su interior, a través de una matriz porosa heterogénea. Matemáticamente, se expresa como:

$$q_t = K_{id} \cdot t^{0.5} + I \quad (13)$$

donde I (mg g^{-1}) es la intersección y K_{id} es la constante de velocidad de difusión intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0.5}$).

El carácter lineal de la relación q_t vs $t^{1/2}$ se emplea como criterio diagnóstico: si la recta obtenida pasa por el origen ($C = 0$), se asume que la difusión intraparticular es el único mecanismo controlante. No obstante, en la mayoría de los sistemas reales, la línea presenta un intercepto positivo, lo cual indica la contribución simultánea de la difusión en la capa límite externa. En algunos casos, pueden observarse múltiples regiones lineales en la curva cinética, correspondientes a diferentes fases del proceso: una inicial dominada por difusión externa rápida, seguida de una etapa de difusión porosa más lenta y, finalmente, una fase de equilibrio.

Este modelo resulta particularmente útil en la caracterización de materiales adsorbentes con porosidad desarrollada, como carbones activados, zeolitas, biosorbentes fibrosos y materiales meso- o microporosos. Su aplicación permite identificar la resistencia difusiva dentro de la partícula como posible cuello de botella en la adsorción.

3 OBJETIVOS

La principal motivación que impulsa esta tesis es la investigación y el desarrollo de carbones nanoporosos con estructura jerárquica, poniendo especial énfasis en el control de su morfología porosa y en la funcionalización de su superficie, con el objetivo de optimizar sus propiedades para aplicaciones específicas. Esta línea de trabajo se fundamenta en el creciente reconocimiento del valor estratégico de dichos materiales, debido a sus características excepcionales, tales como una elevada área superficial, una arquitectura jerárquica de poros, alta estabilidad térmica y química, así como una notable versatilidad para ser modificados tanto estructural como químicamente. Estas propiedades están directamente condicionadas por diversos parámetros involucrados en el proceso de síntesis y fabricación, lo que justifica la necesidad de un estudio exhaustivo de su obtención y caracterización.

Más allá del interés científico asociado al diseño de materiales con nanoporosidad y química superficial ajustables, esta investigación se orienta hacia una aplicación concreta de relevancia global: la mitigación de la contaminación ambiental. En este contexto, se plantea la utilización de los carbones nanoporosos sintetizados como adsorbentes en dos escenarios críticos: el tratamiento de aguas residuales contaminadas por colorantes y la captura de dióxido de carbono (CO_2), en un esfuerzo por ofrecer alternativas más eficaces y sostenibles frente a los métodos convencionales. Los efluentes industriales, particularmente los procedentes del sector textil, contienen colorantes sintéticos recalcitrantes que no pueden ser eliminados eficazmente mediante tratamientos biológicos, y los métodos químicos convencionales requieren reactivos adicionales, generando costes elevados y residuos contaminantes. En este sentido, la adsorción ha demostrado ser una de las técnicas más eficaces, debido a su alta eficiencia, simplicidad operacional y menor impacto ambiental. Por otra parte, la creciente concentración de dióxido de carbono (CO_2) en la atmósfera, producido principalmente por la quema de combustibles fósiles, es uno de los principales factores del cambio climático. Si bien existen diversas estrategias para mitigar estas emisiones, muchas de las tecnologías actuales presentan limitaciones asociadas a costos, eficiencia y sostenibilidad. Por otro lado, el proceso de captura selectiva de CO_2 permite mejorar la eficiencia de procesos industriales, como los del sector energético. En ambos escenarios, el uso de materiales porosos avanzados para la captura de CO_2 se presenta como una alternativa prometedora

Así, esta tesis busca contribuir al desarrollo de soluciones materiales innovadoras y sostenibles frente a problemáticas ambientales complejas, mediante el diseño de carbones nanoporosos jerárquicos como plataformas funcionales para la adsorción selectiva de contaminantes en fase líquida y gaseosa, concretamente, colorantes y CO_2 .

En relación con los adsorbentes comúnmente empleados, cómo se mostró en la introducción, numerosos estudios recientes se han enfocado en el desarrollo de carbones de bajo coste a partir de la carbonización de residuos biomásicos, tales como cáscaras de almendra, restos de pino, y lodos de depuradora. El uso de estos materiales no sólo contribuye a una gestión más eficiente de los residuos, sino que permite la obtención de productos de valor añadido a un menor coste en comparación con otros adsorbentes comerciales como el carbón activado o las zeolitas. Además, algunos de estos precursores contienen heteroátomos de forma inherente, como es el caso del nitrógeno presente en ciertos lodos, lo que podría mejorar la

capacidad de adsorción de CO₂ al introducir sitios activos adicionales. No obstante, uno de los principales desafíos asociados al empleo de precursores naturales o residuales radica en la imposibilidad de controlar con precisión la estructura porosa del material. Ante esta limitación, esta tesis propone la síntesis de precursores poliméricos bien definidos, en particular copolímeros de bloque con estructura PAN-*b*-PMMA. La hipótesis central se basa en utilizar el copolímero como una autoplantilla, aprovechando la inmiscibilidad entre los bloques PAN y PMMA para inducir una autoorganización morfológica a escala nanométrica. En esta configuración, el bloque PAN actúa como precursor carbonoso, mientras que el bloque PMMA funciona como fase de sacrificio, generando microporosidad al ser eliminado térmicamente durante el proceso de carbonización. Este proceso termoquímico secuencial en dos etapas permite preservar la morfología autoorganizada en el material carbonoso final de forma que el tamaño y forma de los poros resultantes pueden ser modulados mediante la relación entre los bloques, las condiciones térmicas aplicadas y la presencia de heteroátomos.

Fundamentada en las consideraciones expuestas, la presente Tesis Doctoral plantea como objetivo general el **diseño, síntesis y caracterización de carbones nanoporosos funcionalizados**, con propiedades texturales y químicas ajustables, obtenidos a partir de precursores poliméricos, y su aplicación en procesos de **adsorción selectiva** para el tratamiento de efluentes gaseosos y líquidos. Para la consecución de este objetivo general, se definieron una serie de objetivos específicos, los cuales fueron alcanzados progresivamente durante el desarrollo de la tesis, generando las siguientes publicaciones en el campo de estudio:

- A. N- and S-Doped Carbons Derived from Polyacrylonitrile for Gases Separation (154).
- B. S/N/O-Enriched Carbons from Polyacrylonitrile-Based Block Copolymers for Selective Separation of Gas Streams [173].
- C. Industrial wood dyes removal from aqueous solutions by multifunctional carbons derived from polyacrylonitrile (pendiente de publicar).
- D. Effect of fabrication conditions on the porous structure of polyacrylonitrile-derived carbons and their influence on dye adsorption and gas separation (En revision)

Los objetivos específicos se estructuran en torno a dos objetivos principales como se muestra en Tabla 3.1.

Por último, siendo uno de los objetivos principales desarrollar materiales para captura de CO₂ y eliminación de colorantes, los objetivos de esta Tesis se alinean con las directrices estratégicas marcadas por la Unión Europea en materia de sostenibilidad, economía circular y neutralidad climática, en el marco del Pacto Verde Europeo, el programa Horizonte Europa, y la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible. En particular, el trabajo se enmarca dentro de las prioridades de “Acción por el clima y eficiencia en el uso de recursos y materias primas”, así como en “Energía segura, limpia y sostenible”, contribuyendo activamente al desarrollo de soluciones tecnológicas avanzadas para mitigar el impacto ambiental de las emisiones industriales y de los efluentes contaminantes.

Tabla 3.1. Objetivos específicos y relación con las publicaciones.

A. Fabricación de carbones multifuncionales a partir de copolímeros de bloque de PAN.
A1. Fabricación de carbones a partir de PAN. El primer objetivo era fabricar carbones a partir del monómero PAN mediante procesos termoquímicos (pirólisis) evaluando el efecto de distintos parámetros operativos (temperatura máxima, la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia, el tipo y flujo del gas de arrastre, la incorporación de agentes activantes y el dopaje con elementos heteroatómicos) en las características de los carbones. Publicaciones relacionadas: A, C, D.
A2. Síntesis y caracterización de copolímeros de bloque. De manera simultánea se llevó a cabo la síntesis y caracterización de diferentes copolímeros de bloque con estructura PAN- <i>b</i> -PMMA. Se sintetizaron BCs con diferentes relaciones de fase PAN:PMMA. Publicaciones relacionadas con el objetivo: B
A3. Pirólisis de copolímeros de bloque para producir carbones con estructuras controladas. A partir de los resultados obtenidos en la A1 acerca de los procesos termoquímicos para obtención de carbones, se llevó a cabo la fabricación de carbones con BC empleando procesos termoquímicos optimizados. Publicaciones relacionadas con el objetivo: B
B. Aplicación de los materiales porosos obtenidos mediante ensayos de adsorción.
B1. Optimización de métodos de laboratorio y evaluación preliminar de carbonos de referencia. Optimización de los protocolos experimentales y evaluación preliminar de un carbón activado comercial como material de referencia. En esta etapa se desarrollaron y optimizaron los métodos de laboratorio empleados para la caracterización y evaluación de la capacidad adsorbente de los materiales. Paralelamente, se realizó una evaluación preliminar de un carbon activado comercial con el fin de contextualizar el rendimiento de los nuevos materiales sintetizados. Publicaciones relacionadas con el objetivo: C
B2. Aplicación de los carbones seleccionados como adsorbentes para la separación de gases. Investigación en la aplicación de los carbones de PAN y BC como adsorbentes de CO ₂ en gases. Análisis de la capacidad de adsorción y selectividad hacia el CO ₂ por parte de los carbones. Publicaciones relacionadas con el objetivo: A, B, D
B3. Aplicación de materiales seleccionados como adsorbentes para la separación de líquidos. Investigación de la aplicación de los carbones de PAN y BC como adsorbentes de colorante en disolución. Publicaciones relacionadas con el objetivo: A, C, D

4 METODOLOGÍA

4.1 SÍNTESIS Y FABRICACIÓN DE NANOCARBONES POROSOS

4.1.1 Materiales

Síntesis de PAN-*b*-PMMA: El acrilonitrilo (AN) (99 %) se adquirió en Merck (Darmstadt, Alemania), la resina de intercambio iónico fue suministrada por De-Hibit-200, Polysciences Inc., (Warrington, PA, EE. UU). El metacrilato de metilo (MMA) (99 %), el 2-bromopropionitrilo (BPN, 97 %), el CuBr (98 %), la 2,2'-bipiridina (99 %), la N,N,N',N',N''-pentametildietilentriamina (99 %), la N,N-dimetilformamida (DMF, 99,8 %), la 2-cianopiridina (2CNP, 99 %), el carbonato de etileno (EC, >99 %), el azufre (>99 %, azufre rómbico), el metanol y el 2-propanol se adquirieron de Merck y se utilizaron tal como se recibieron.

Fabricación de carbones de PAN: PAN comercial (150.000 g/mol) y el azufre (para el proceso de dopaje) se adquirieron en Sigma-Aldrich (Darmstadt, Alemania). El KOH, agente activador, fue suministrado por Fisher Scientific (Hampton, NH, EE. UU.) 37 % (p/p). El HCl y el NaOH (98 %) fueron adquiridos en Sigma-Aldrich. Además, se adquirió en Merck (Kenilworth, NJ, EE. UU.) un carbón activado comercial (CAC) que se empleó como material de referencia.

4.1.2 Síntesis de PAN-*b*-PMMA

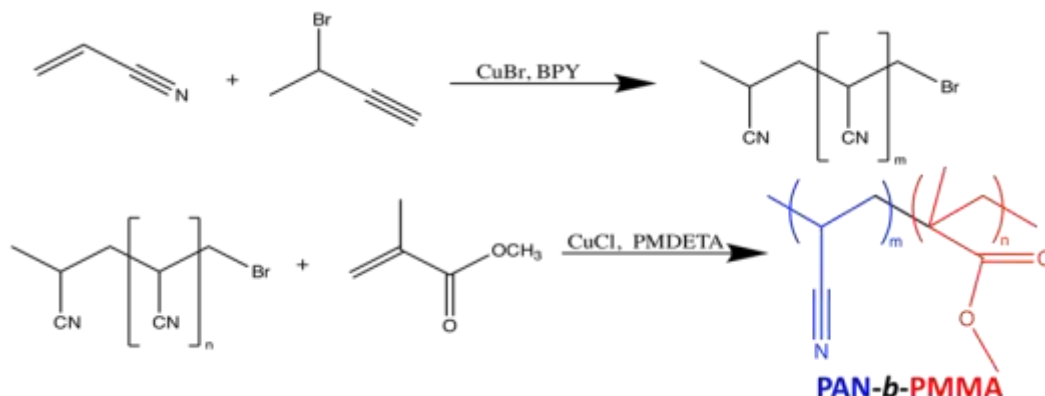


Figura 4.1. Reacción de síntesis de PAN-*b*-PMMA

La Figura 4.1 muestra las reacciones de síntesis del copolímero PAN-*b*-PMMA. Todas las síntesis de polímeros se llevaron a cabo mediante polimerización radicalaria por transferencia de átomos mediada por cobre (ATRP) en EC o 2CNP, utilizando BPN o PAN con terminación en bromo como iniciadores para la homopolimerización y copolimerización, respectivamente, siguiendo procedimientos informados previamente [174] [175]. Para ello se pasó acrilonitrilo a través de una resina de intercambio iónico macrorreticular para eliminar el inhibidor. Al final de la polimerización, la mezcla de reacción se disolvió en DMF y el polímero se precipitó en una mezcla de metanol/2-propanol (3/1 v/v). El polímero se filtró, se lavó varias veces con metanol y agua, se secó al vacío hasta peso constante y finalmente se purificó, para ello se disolvió el polímero en DMF y se pasó por una columna de alúmina para eliminar el Cu y otras impurezas. En la Tabla 4.1 se recoge la composición y estructuras moleculares de los BC sintetizados.

Tabla 4.1. Composición y características moleculares de los copolímeros.

Copolímero	PAN Mn (kDa) ^a	PMMA Mn (kDa) ^a	Composición Molar (AN/MMA) ^a	ϕ PAN ^b
PAN	1,3	-	100/0	1
BC10/90	1,3	23,0	10/90	0,10
BC26/74	1,3	7,2	26/74	0,26
BC43/57	1,3	3,3	43/57	0,44

4.1.3. Fabricación de carbones

Todos los carbones se fabricaron mediante tratamiento térmico en un horno tubular Carbolite (Sheffield, Reino Unido). Los procesos comunes de los tratamientos térmicos empleados para todos los materiales fabricados se detallan a continuación:

Carbonización: La carbonización se llevó a cabo en dos fases sucesivas: a) Estabilización oxidativa: una vez introducido el polímero en el horno se calentó bajo una atmósfera rica en oxígeno (10 mL min^{-1}) hasta 553 K, con una rampa de calentamiento de 2 K min^{-1} . Esta temperatura se mantuvo durante 1 h. b) Pirólisis: A continuación, en atmósfera inerte, se incrementó la temperatura hasta T_{max} (5 K min^{-1}) y se mantuvo 0,5 h obteniendo un carbón dopado con nitrógeno.

Activación: La activación química se realizó mediante impregnación con KOH con el objetivo de aumentar el área superficial específica y desarrollar porosidad. Para ello, se mezcló en un mortero el carbón con KOH en la relación en peso seleccionada y se calentó a T_{max} en atmósfera de nitrógeno (10 mL min^{-1}) durante 1 - 2 h. El sólido activado obtenido se enfrió a temperatura ambiente y posteriormente se lavó con 100 mL de una disolución de HCl 0,1 M y agua destilada hasta alcanzar pH neutro. Finalmente, el material fue filtrado al vacío y se seco en un horno a vacío a 373 K durante 24 h.

Dopaje: El dopaje con azufre se llevó a cabo mezclando precursor con azufre en una relación (peso) determinada, seguido de un tratamiento térmico en atmósfera inerte (10 mL min^{-1}). El proceso consistió en un calentamiento inicial a 553 K durante 1 h, seguido de un segundo paso de pirólisis a T_{max} durante 0,5 h. El enfriamiento se realizó bajo atmósfera inerte hasta alcanzar temperatura ambiente.

La Tabla 4.2 muestra los carbones fabricados indicando el precursor, proceso llevado a cabo para su obtención y la temperatura máxima. Todos los carbones se molieron previamente antes de la caracterización y los ensayos de adsorción.

Tabla 4.2. Parámetros de los procesos de fabricación de los carbones nanoporosos.

Capítulo	Carbón	Precursor	Proceso	T max
5	CAC	-	-	-
	PAN-C	PAN	Carbonización	1073
	PAN-C-Act	PAN	Carbonización Activación (1:4)	1073
	PAN-S-C	PAN	Dopaje (1:1)	1073
	PAN-S-S-Act	PAN	Dopaje (1:1) Activación (1:4)	1073
6	PAN-873-2-0	PAN	Dopaje (1:2)	873
	PAN-1123-2-0	PAN	Dopaje (1:2)	1123
	PAN-998-4-0	PAN	Dopaje (1:4)	998
	PAN-873-0-2	PAN	Activación (1:2)	873
	PAN-1123-0-2	PAN	Activación (1:2)	1123
	PAN-873-4-2	PAN	Dopaje (1:4) Activación (1:2)	873
	PAN-1123-4-2	PAN	Dopaje (1:4) Activación (1:2)	1123
	PAN-873-2-4	PAN	Dopaje (1:2) Activación (1:4)	873
	PAN-1123-2-4	PAN	Dopaje (1:2) Activación (1:4)	1123
	PAN-998-0-4	PAN	Activación (1:4)	998
	PAN-998-4-4	PAN	Dopaje (1:4) Activación (1:4)	998
	PAN-998-2-2	PAN	Dopaje (1:2) Activación (1:2)	998
7	BC10/90-O	BC (10/90)	Carbonización	1073
	BC26/74-O	BC (26/74)	Carbonización	1073
	BC43/57-O	BC (43/57)	Carbonización	1073
	BC10/90-S	BC (10/90)	Dopaje (1:1)	1073
	BC26/74-S	BC (26/74)	Dopaje (1:1)	1073

4.2 CARACTERIZACIÓN

4.2.1 PAN-B-PMMA

Los análisis de composición y grupos terminales de polímeros se realizaron mediante RMN de ^1H en DMF- d_7 a 353 K en un espectrómetro DRX-500 MHz (Bruker, Billerica, MA, USA.).

4.2.2 Carbones nanoporosos

4.2.2.1 Caracterización fisicoquímica

Las mediciones de termogravimetría (TGA) se realizaron con una termobalanza IR Q5000 (TA Instruments, New Castle, DE, EE. UU.), operando con un flujo de 50 mL min $^{-1}$ de N $_2$.

Los espectros Raman se obtuvieron con un microscopio Raman alpha300 R+ (WITec, Ulm, Alemania) con un láser de 532 nm y una rejilla de 600 g/mm. Se empleó un objetivo Zeiss EC Epiplan-NEOFLUAR 50 $\times$ /0.8na, con tiempos de integración de 0,1 a 0,5 s y un número de acumulaciones de 100 a 500. La potencia del láser estuvo entre 0,5 y 2,5 mW. El procesamiento de imágenes, incluyendo la deconvolución espectral, se realizó con el software WITec Suite FIVE versión 5.1.

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier: Para estudiar la estructura del enlace, el precursor y los carbonos se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con un PerkinElmer Spectrum Two en modo ATR. Se registraron 30 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} . El análisis FTIR se realizó en el rango espectral de 400 a 4000 cm^{-1} en modo de transmitancia.

Espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS) para conocer la naturaleza química y la presencia de grupos funcionales en la superficie de los carbonos se utilizó un instrumento PHI 5000 Versa Probe (Physical Electronics, Chanhassen, MN, EE. UU.) equipado con rayos X de radiación Al K α (1486,6 eV) para analizar el XPS.

Determinación del punto de carga cero: El pH_{PZC} corresponde al nivel de pH en el cual la carga correspondiente a la superficie del adsorbente es nula. Esto significa que las interacciones electrostáticas entre cargas positivas y negativas son las mismas. La superficie del adsorbente adquiere un carácter positivo (con la existencia de H^+) cuando el pH es inferior al pH_{PZC} . El punto de carga cero de todos los carbonos sintetizados se determinó siguiendo el método propuesto por Rivera-Utrilla *et al.* [176]. Once matraces Erlenmeyer se llenaron con 20 mL de disolución de NaCl 0,01 M y el pH se ajustó entre 2 y 11 con la adición de disoluciones 0,01 M de NaOH o HCl. Cuando el valor de pH fue constante, se añadieron 20 mg de muestra de carbón a cada matraz. A continuación, los matraces se agitaron durante 48 h para alcanzar el equilibrio. También se realizaron pruebas en blanco sin muestras de carbón. Finalmente, el valor de pH_{PZC} es el punto donde la curva pH final vs. pH inicial cruza la línea pH inicial = pH final.

4.2.2.2 Caracterización estructural

Las características morfológicas y estructurales se evaluaron mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (MEB) con un Fesem Ultra Plus (Zeiss, Jena, Alemania), trabajando a 3 kV. Se utilizó un analizador volumétrico de adsorción ASAP 2020 (Micromeritics Instruments, Norcross, GA, EE. UU.) para determinar las propiedades texturales superficiales de los carbonos preparados en el presente trabajo, como el área superficial, el volumen de poro y el tamaño medio de poro. Estos datos se determinaron en función de datos experimentales correspondientes a la adsorción de nitrógeno (77 K) y dióxido de carbono (273 K). En un paso previo, los carbonos se desgasificaron al vacío a 573 K durante 2 h con una rampa de calentamiento de 10 K min^{-1} . Para ambos gases, se empleó el modelo BET para estimar el área superficial específica, y el volumen de poro total se determinó a una presión relativa de 0,99.

4.2.3 Colorante rojo

Para los ensayos en disolución acuosa se empleó el colorante RED GRA 200% ($433,34\text{ g mol}^{-1}$), es un colorante industrial ácido y aniónico para madera suministrado por la empresa ASERPAL S.A. (Grupo Losán S.A., Galicia, España) especializada en la preparación de tableros de chapa de madera. Se preparó una disolución acuosa madre de 500 mg L^{-1} disolviendo el colorante rojo en agua destilada. Las disoluciones de trabajo se obtuvieron diluyendo la disolución madre de colorante hasta la concentración requerida. Para ajustar el pH, se utilizaron disoluciones acuosas de NaOH o HCl 1 mol L^{-1} . Previo a los ensayos se llevó a cabo la caracterización del colorante en donde se analizó la composición elemental, su estabilidad con el tiempo a diferentes concentraciones y pH y la constante de disociación ácida (pK_a).

Estudio de estabilidad: Se estudió la estabilidad del colorante a diferentes concentraciones (5, 10, 50 y 100 mg L⁻¹) y pH (2, 12, 6.2) durante el tiempo (0, 2h, 3h, 6h, 18h, 24h, 48h, 72h, 96h). A partir de los barridos espectrales se obtuvo la longitud de onda máxima ($\lambda_{\max}$) en la región visible para el estudio de estabilidad que fue a 506 nm para pH entre 1.5 - 8. En el intervalo de pH 8 - 11.5 la disolución de colorante rojo sufre un viraje tornando a color amarillo en donde la $\lambda_{\max}$ es de 482 nm.

La determinación de la constante de disociación ácida (pKa) se realizó mediante un método espectroscópico UV-Visible en donde se prepararon disoluciones del colorante a la misma concentración con diferente pH (1,5 - 11) se midió la absorbancia a las dos longitudes de onda máximas previamente determinadas para cada valor de pH, 506 y 482 nm. El punto de corte determinó la constante.

4.3 APLICACIONES

4.3.1 Captura de CO₂

La determinación las isothermas de adsorción de nitrógeno y dióxido de carbono a diferentes temperaturas (273 - 323 K) y presiones (0 - 760 mmHg) empleó la misma configuración experimental descrita para la determinación de propiedades texturales y superficiales. Se empleó el mismo procedimiento de desgasificación descrito previamente. Se empleó un baño de hielo en un vaso Dewar para determinar las isothermas de adsorción de gases a 273 K, mientras que se utilizó un baño de agua con control de temperatura mediante un controlador Selecta Sensoterm para los experimentos a 298 y 323 K. Se llevaron a cabo experimentos de adsorción de gases para la caracterización de superficies y estudios de separación de gases por duplicado para confirmar la idoneidad de los datos experimentales recopilados.

Empleando los datos obtenidos en los ensayos de isothermas de adsorción se estudió el ajuste de modelos de isoterma de Langmuir [Ec. (14)], Freundlich.[Ec.(15)] y Toth [Ec. (16)] en donde n es la carga de adsorbato, P es la presión y $n_{m,L}$, $n_{m,T}$, K_L , K_F , K_T , n_F y t son parámetros de las isothermas.

Tabla 4.3. Modelos de ajuste

Langmuir	$n = \frac{n_{m,L} \cdot K_L \cdot P}{1 + K_L \cdot P}$	(14)
Freundlich	$n = K_F \cdot P^{\frac{1}{n_F}}$	(15)
Toth	$n = \frac{n_{m,T} \cdot K_T \cdot P}{(1 + K_T \cdot P)^{1/t}}$	(16)

Selectividad CO₂/N₂: Es uno de los parámetros más relevantes en los procesos de separación de gases. La extrapolación de datos experimentales obtenidos a partir de isothermas de compuestos puros puede inducir errores significativos en la simulación y/o diseño de sistemas de adsorción, como columnas empacadas. Por esta razón, la evaluación de la selectividad de adsorción para una mezcla binaria de nitrógeno y dióxido de carbono se ha llevado a cabo empleando la Teoría de la Solución Adsorbida Ideal (IAST, por sus siglas en inglés).

Esta metodología ha sido ampliamente utilizada para la estimación de la adsorción de mezclas gaseosas y se encuentra bien fundamentada en la literatura [155]. El empleo de esta teoría permite superar las limitaciones asociadas al uso de datos obtenidos de isothermas de compuestos puros, al considerar el efecto de la competencia entre gases por los centros activos [168]. Asimismo, la teoría se basa en conceptos termodinámicos análogos a los empleados en la descripción del equilibrio líquido-vapor, específicamente a la ley de Raoult, adaptados al contexto de soluciones adsorbidas.

Se emplearon los datos experimentales obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de CO₂ y N₂ para calcular la selectividad aparente mediante la Ecuación [Ec.(17)] a partir de una mezcla gaseosa compuesta por 15 mol.% de CO₂ y 85 mol.% de N₂, proporción representativa de una corriente típica de postcombustión.

$$S_{\frac{CO_2}{N_2}} = \frac{n_{CO_2}/P_{CO_2}}{n_{N_2}/P_{N_2}} \quad (17)$$

Calor de adsorción: El calor de adsorción se determinó mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron [Ec.(18)] y utilizando los datos experimentales de las isothermas de dióxido de carbono. El proceso de cálculo se realizó con el software ASAP 2020 (Micromeritics), que utiliza el modelo de Toth para ajustar las isothermas experimentales.

$$\ln P = A - \frac{Q_{st}}{R} \frac{1}{T} \quad (18)$$

donde Q_{st} (kJ mol⁻¹) es el calor de adsorción, R es la constante del gas ideal (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹), θ es la cobertura superficial de CO₂ a una presión P (Pa) y temperatura T (K).

4.3.2 Adsorción de colorante en disolución acuosa

Se realizaron varios experimentos por lotes en matraces Erlenmeyer de 25 mL. Las suspensiones se mantuvieron en un agitador orbital mini (VWR, Cienytech) con control de temperatura a 400 rpm, 25 °C y a diferentes tiempos (hasta 48 h), pH (ácido, natural, alcalino), dosis de adsorbente (S/L) y concentración inicial de colorante. Finalmente, las muestras se centrifugaron (Alresa Microcen) a 9,000 rpm durante 6 min. El sobrenadante se extrajo y se analizó inmediatamente con un espectrofotómetro UV-Vis (V-630 Jasco). La concentración residual de colorante en el sobrenadante se determinó a partir de una curva de calibración midiendo la absorbancia a la λ_{max} previamente indicada. Todos los experimentos se realizaron por duplicado. A modo de comparación, se realizaron experimentos en las mismas condiciones con el carbón comercial.

La cantidad de colorante adsorbido en los carbones porosos en el tiempo t o capacidad de adsorción, q_t (mg g⁻¹), se calculó mediante la siguiente relación de balance de masa [Ec.(19)]:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t) \cdot V}{m} \quad (19)$$

donde C_i es la concentración inicial de colorante (mg L⁻¹), C_t es la concentración de colorante en cualquier tiempo t , V es el volumen de la solución (L) y m es la masa del adsorbente (g de carbón secado en estufa (s.s.)). La q_t máxima se denomina Q_{max} y corresponde con la capacidad máxima de adsorción experimental.

La eficiencia de eliminación del colorante se determinó como en la ecuación (20):

$$\text{Colorante adsorbido (\%)} = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} \cdot 100 \quad (20)$$

4.3.2.1 Experimentos de adsorción en discontinuo – Capítulo 5.6

La Figura 4.2 muestra el proceso seguido en los experimentos de adsorción en batch de colorante rojo empleando carbones sintetizados a partir de PAN comercial. Los experimentos se llevaron a cabo en un mini agitador orbital a 298 K y 400 rpm. Se analizó la influencia del pH (ácido, 1,9-2,3; natural, 6-6,8; alcalino; 11,8-12,6), dosis de adsorbente (S/L, 0,43-0,53 y 1,73-1,91 g L⁻¹) y la concentración inicial de colorante (C_i, 24-28 mg L⁻¹ y 231-285 mg L⁻¹) en diferentes tiempos hasta 48 h. Para cada tiempo se centrifugó la suspensión en una centrifuga (Alresa Microcen) a 9000 rpm durante 6 min para recoger el sobrenadante. Finalmente, se midió la concentración del colorante en el sobrenadante con ayuda de un espectrofotómetro a λ_{max}. Todos los ensayos se llevaron a cabo por duplicado.

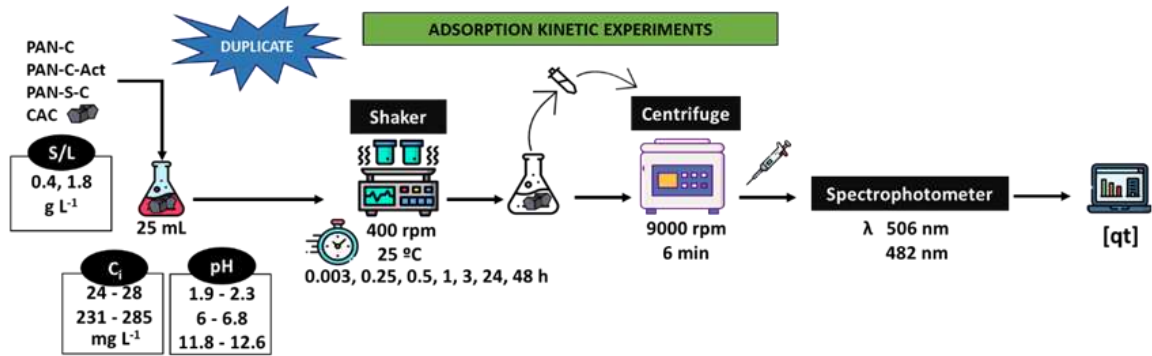


Figura 4.2. Esquema del procedimiento experimental de los ensayos de adsorción.

La adsorción cinética del colorante se describió utilizando el modelo de pseudo-primer orden de Lagergren [Ec.(21)] y el modelo de pseudo-segundo orden de Ho [Ec. (22)]:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} \cdot t \quad (21)$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (22)$$

donde q_t y q_e son las cantidades de colorante adsorbido (mg g⁻¹) en el tiempo t y el tiempo de equilibrio (h), respectivamente. Las constantes k_1 (h⁻¹) y k_2 (g mg⁻¹ h⁻¹) representan las constantes de velocidad para los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden, respectivamente. El mecanismo de adsorción también se evaluó mediante el modelo de difusión intrapartícula [Ec.(23)]

$$q_t = K_{id} \cdot t^{0.5} + I \quad (23)$$

donde I (mg g⁻¹) es la intersección y K_{id} es la constante de velocidad de difusión intrapartícula (mg g⁻¹ h^{-0.5}).

4.3.2.2 Aplicación de carbones de PAN en adsorción de colorantes en disolución – Capítulo 6.5

Se llevaron a cabo ensayos de adsorción a pH natural (8,02) con concentración inicial de colorante próxima a 500 mg L^{-1} y dosis de $0,5 \text{ g L}^{-1}$. Para este estudio se emplearon diferentes carbones del Capítulo 6 que se mantuvieron agitando en contacto con la disolución 48 h. Se midió la absorbancia del líquido a 506 nm con un espectrofotómetro y se emplearon las ecuaciones (19) y (20).

4.3.2.3 Aplicación de carbones de BC en adsorción de colorantes: Efecto de la relación MMA - Capítulo 7.6

Se llevaron a cabo ensayos de adsorción a pH natural (6,0 y 8,02) con dos concentraciones iniciales de colorante 8 y 515 mg L^{-1} con dosis de $0,5 \text{ g L}^{-1}$. Para este estudio se emplearon diferentes carbones del Capítulo 7 con diferente proporción de la fase MMA. Los carbones se agitaron en contacto con la disolución 48 h. Se midió la absorbancia del líquido a 506 nm con un espectrofotómetro y se emplearon las ecuaciones (19) y (20).

5 CARBONES MULTIFUNCIONALES A PARTIR DE PAN

* Los resultados de las secciones 5.2, 5.3 y 5.4 de este capítulo han sido publicados en: Lidia Domínguez Ramos^{1,2}; Ainoha Prieto-Estalrich¹; Giulio Malucelli³; Diego Gómez-Díaz¹; M. Sonia Freire¹; Massimo Lazzari²; Julia González-Álvarez¹. N- and S-Doped Carbons Derived from Polyacrylonitrile for Gases Separation. Sustainability. 2022, 14, 3760.

<https://doi.org/10.3390/su14073760>.

¹ Departamento de Ingeniería Química, ETSE, Universidade de Santiago de Compostela, Rua Lope Gómez de Marzoa s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain.

² Departamento de Química Física, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, Avenida das Ciencias s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain.

³ Department of Applied Science and Technology, Politecnico di Torino, Viale Teresa Michel 5, 15121 Alessandria, Italy.

* Los resultados de la sección 5.5 de este capítulo se recogen en Lidia Domínguez-Ramos^{1,2,3}, Ismael Tejado², M. Sonia Freire², Diego Gómez-Díaz², Massimo Lazzari^{1,3} and Julia González-Álvarez². New Multifunctional Polyacrylonitrile (PAN)-Based Porous Carbons for the Removal of Industrial Wood Dyes from Aqueous Solutions. Preprints. 2024.

doi: 10.20944/preprints202408.0164.v1

¹ Center for Research in Biological Chemistry and Molecular Materials (CiQUS), Universidade de Santiago de Compostela, 15782, Spain

² School of Engineering, Department of Chemical Engineering, Universidade de Santiago de Compostela, 15782, Spain

³ Faculty of Chemistry, Department of Physical Chemistry, Universidade de Santiago de Compostela, 15701, Spain

5.1 ANTECEDENTES

PAN constituye un precursor con buenas cualidades para la fabricación de carbones mediante procesos termoquímicos gracias a su elevado rendimiento de carbonización y a la formación de grandes planos grafiticos. Su contenido intrínseco de nitrógeno y la introducción de azufre permite incorporar funcionalidades en la estructura del carbón que permiten mejorar sus propiedades influyendo directamente en la afinidad y selectividad del carbón hacia determinados compuestos. El N favorece la formación de sitios básicos, mientras que el S potencia las interacciones con el adsorbato, aumentando el calor de adsorción. Hoy en día existen un gran número de investigaciones acerca del dopaje con heteroátomos, métodos de síntesis y aplicaciones, pero los estudios disponibles acerca del codopaje siguen siendo limitados.

En este capítulo se analiza el efecto del dopaje con N y el codopaje con N y S sobre las propiedades de los carbones, tanto activados como no activados, derivados de PAN, con el propósito de evaluar su potencial como adsorbentes. El estudio se centra en determinar la relación entre los métodos de fabricación de los carbones, con la estructura porosa y la funcionalización superficial del carbón, y al mismo tiempo con la capacidad de adsorción de los carbones. Específicamente se investiga la eficiencia de estos materiales como adsorbentes en la captura de CO₂ y en la eliminación de un colorante orgánico en disolución acuosa.

5.2 FABRICACIÓN DE CARBONES POROSOS DOPADOS

En este capítulo se sintetizaron cuatro carbones porosos a partir de PAN comercial mediante tratamientos termoquímicos controlados en un horno tubular (marca Carbolite). Los materiales obtenidos fueron: carbón dopado con nitrógeno (PAN-C), carbón activado dopado con nitrógeno (PAN-C-Act), carbón dopado con nitrógeno y azufre (PAN-S-C) y carbón activado dopado con nitrógeno y azufre (PAN-S-C-Act). El procedimiento general de fabricación se detalla en la metodología (4.1). La Figura 5.1 muestra un esquema con los procesos de fabricación de los carbones a partir de PAN comercial.

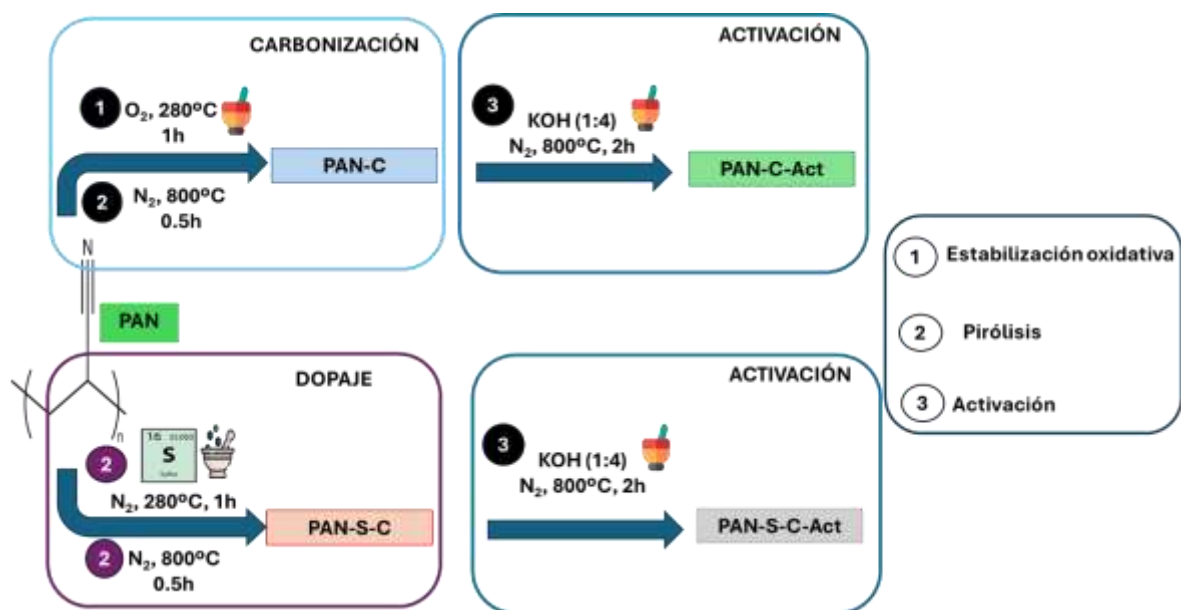


Figura 5.1. Esquema de los procesos de fabricación de PAN-C, PAN-C-Act, PAN-S-C y PAN-S-C-Act a partir de PAN comercial.

5.3 CARACTERIZACIÓN

En este apartado se muestra la caracterización de los carbones fabricados en términos de sus propiedades estructurales y química superficial, mediante el uso de diversas técnicas analíticas. Los resultados obtenidos se comparan con los de un carbón activado comercial (CAC), utilizado como material de referencia.

5.3.1 Área superficial y volumen de poros

Los primeros estudios de caracterización se centraron en la determinación de la superficie específica y el tipo de porosidad. Las isothermas típicas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K para PAN-C, PAN-S-C, PAN-C-Act, PAN-S-C-Act y CAC se muestran en la Figura 5.2, en donde se compara el comportamiento de todos los carbones fabricados, con y sin activación y dopados y no dopados, con el carbón de referencia.

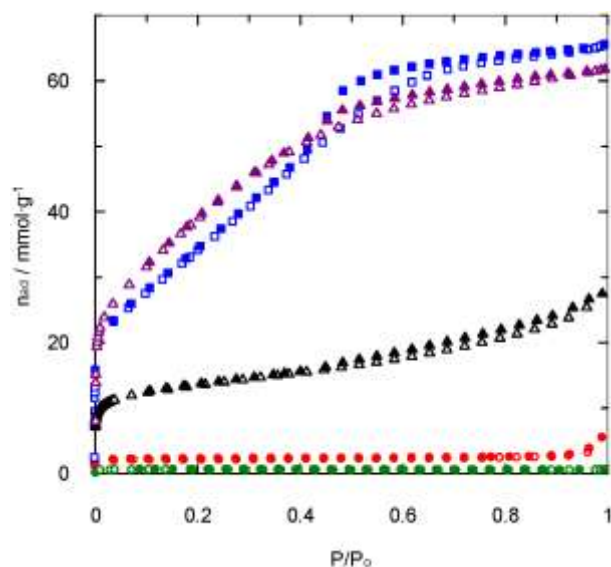


Figura 5.2. Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K. PAN-C: $\circ$ y $\bullet$; PAN-S-C: $\circ$ y $\bullet$; PAN-C-Act: $\triangle$ y $\blacktriangle$; PAN-S-C-Act: $\square$ y $\blacksquare$; CAC: $\triangle$ y $\blacktriangle$. Símbolos vacíos: adsorción. Símbolos llenos: desorción.

Como era de esperar, el proceso de activación tiene una influencia significativa en la adsorción de nitrógeno a 77 K, reflejándose directamente en el valor del área superficial BET. En este sentido, un mayor volumen de nitrógeno adsorbido está relacionado con una superficie específica más desarrollada (Tabla 5.1).

Tabla 5.1. Valores estructurales y de composición de los carbones.

Muestra	Composición (peso %) ¹				S_{BET}^2	S_{BET}^3	Volumen Total de Poro ²	Volumen microporo ²	Adsorción CO_2^4
	C	O	N	S	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	mmol g^{-1}
PAN-C	85,0	4,5	10,5	-	36,3	148,7	0,0178	0,0153	0,87
PAN-S-C	78,5	3,2	15,6	2,7	150,5	209,9	0,1886	0,0606	1,34
PAN-C-Act	65,2	34,05	0,4	-	3154,9	599,7	2,1142	0,5402	0,91
PAN-S-C-Act	92,0	4,1	2,1	1,8	2764,4	481,7	2,2759	0,1119	0,75
CAC	96,0	4,0	-	-	1059,9	350,9	0,9527	0,2329	1,28

Los datos experimentales correspondientes con PAN-S-C muestran una isoterma de tipo Ia conforme a la clasificación de la IUPAC [58], lo que indica la presencia de adsorción física en superficies homogéneas o, en algunos casos, adsorción química dependiendo del adsorbato. En este caso, dado que el gas empleado fue nitrógeno, este carbón presenta adsorción física sobre una superficie homogénea. Además, este tipo de isoterma indica que el carbón presenta microporos muy estrechos.

Para el carbón activado PAN-S-C-Act, la forma de la isoterma es diferente. Puede describirse como tipo IV o una combinación de los tipos I y IV [125], lo que indica la existencia de microporosidad combinada con mesoporosidad. Este hecho se confirma de dos maneras: 1º por la presencia de un ciclo de histéresis a presiones relativas superiores a 0,5 y 2º con los datos

¹ Determinado por XPS.

² Determinado a partir de datos de adsorción de N_2 a 77 K.

³ Determinado a partir de datos de adsorción de CO_2 a 273K.

⁴ Determinado a 15 kPa.

incluidos en la Tabla 5.1 que muestran una importante presencia de mesoporos ($2,164 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Teniendo en cuenta la ausencia de macroporosidad y según los resultados de estudios previos acerca del efecto del azufre en la distribución del tamaño de poro. Se confirma que la presencia de S provoca un aumento en el diámetro del poro [177]. Los carbones no activados y activados sin S (PAN-C y PAN-C-Act) mostraron una isoterma de tipo I, aunque el PAN-C-Act mostró un mayor volumen de microporos ($0,5402 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Por otro lado, el carbón activado comercial presentó una isoterma de adsorción de nitrógeno tipo II, específicamente tipo IIb, debido a la presencia de un bucle de histéresis. Este tipo de isoterma se relaciona con sólidos meso y microporosos con superficie heterogénea.

En la Tabla 5.1 se verifica que el proceso de activación incrementa el área superficial. De hecho, todos los carbones activados sintetizados con PAN presentan áreas superficiales mayores a la del carbón CAC

Por otro lado, el análisis de este tipo de materiales mediante isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K puede verse limitado debido a la presencia de poros con un diámetro muy pequeño [178]. Esta limitación está relacionada con la exclusión por tamaño y una disminución de la difusividad causada por las bajas temperaturas y el diámetro de los poros. En consecuencia, el análisis del área superficial se ha completado realizando pruebas de adsorción de CO_2 a 273 K. Las isothermas de CO_2 se presentan en la Figura 5.3. Un rango inferior para la relación de presión (0 - 0,035) se debe a la presión de saturación del CO_2 a 273 K. Los datos experimentales también se han ajustado utilizando el modelo BET para calcular el área superficial en base a la adsorción de CO_2 (Tabla 5.1). Los valores de captura de CO_2 incluidos en la Tabla 5.1 fueron similares a los encontrados para otros carbones activados y no activados ($0,92 - 2,27 \text{ mmol g}^{-1}$) [179].

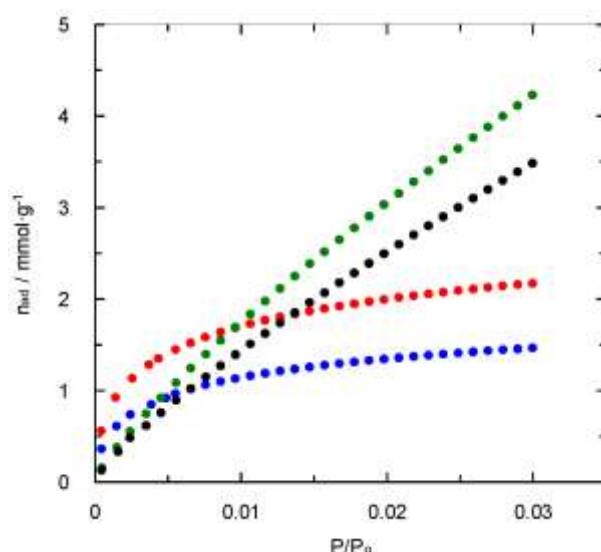


Figura 5.3. Isothermas de adsorción de CO_2 a 273 K. PAN-C: ●; PAN-S-C: ●; PAN-C-Act: ●; PAN-S-C-Act: ●

En la Tabla 5.1 se muestra que los valores del área superficial determinados con CO_2 para carbones no activados es significativamente mayor que la obtenida mediante isothermas de adsorción de N_2 a 77 K. Este hecho indica la gran influencia de la microporosidad en la adsorción de gases, especialmente en PAN-C, en donde la microporosidad representa el 86,0 % del volumen total de poros. En cuanto a la adsorción de nitrógeno, los resultados indican que la incorporación de azufre a la estructura del carbón provoca un aumento en su área superficial.

Por el contrario, la presencia de azufre en el carbón activado (PAN-S-C-Act) provoca una disminución de ambas áreas superficiales (12,4 % y 19,7 % para el N₂ y el CO₂, respectivamente). Este comportamiento concuerda con un trabajo previo [177] que concluyó que el aumento del diámetro de poro se produjo debido al dopaje con azufre utilizando ácido sulfúrico como fuente de azufre. Estos resultados también concuerdan con el efecto del azufre sobre el tamaño de poro observado en los carbones no activados.

Además, la influencia del tamaño de poro sobre el comportamiento de adsorción de algunos gases como el CO₂ [180] concuerda con los valores de captura de CO₂ (a 15 kPa) que se muestran en la Tabla 5.1. El proceso de activación no causa efectos positivos sobre la capacidad de adsorción de CO₂ aunque el aumento del área superficial es significativo. El resultado de mayor adsorción de CO₂ se alcanzó para PAN-S-C (1,34 mmol g⁻¹). Aunque este material muestra un bajo porcentaje de microporosidad (32,1% del volumen total de poros), la presencia de azufre permite generar una alta afinidad por el CO₂, lo que influye considerablemente en la adsorción de gas a baja cobertura superficial [181], mientras que un aumento de la microporosidad implicó un mayor efecto cuando aumenta la cantidad de gas adsorbido. La zona de afinidad se definió para ciertos carbones activados para rangos de presión (0 - 4 kPa) y carga (0,7 mmol g⁻¹) [182]. El carbón activado comercial muestra una adsorción de CO₂ relativamente alta a 15 kPa porque mantiene un mayor grado de microporosidad en comparación con los carbones activados sintetizados.

Se encontró una relación entre la cantidad de CO₂ adsorbida a 273 K (y, por lo tanto, el área superficial correspondiente determinada) y el volumen de ultramicroporos (tamaño de poro menor a 0,7 nm), que está estrechamente relacionada con la afinidad mencionada anteriormente por los carbones no activados, ya que el área determinada con CO₂ a 273 K es significativamente mayor que con N₂ a 77 K (Tabla 5.1). Por lo tanto, se puede concluir que la ultramicroporosidad de los carbones no activados es uno de los parámetros clave que afectan la adsorción de CO₂, como encontraron otros investigadores [179] [183].

Para materiales activados, la presencia de azufre disminuye las áreas superficiales tanto de nitrógeno como de dióxido de carbono en más de un 10 % (12 % utilizando N₂ y 20 % utilizando CO₂) para PAN-S-C-Act en comparación con PAN-C-Act. Estos resultados indican que el tratamiento de activación provoca una modificación superficial en los grupos funcionales generados por el azufre, reduciendo la afinidad por el CO₂. El efecto de la activación de PAN-C para obtener PAN-C-Act resulta en un aumento porcentual del 30% de O y una disminución porcentual del 10% de N en forma de grupos pirrólicos. En el caso de carbonos dopados con azufre, la activación con KOH reduce el porcentaje de grupos S y, en gran medida, la pérdida de los grupos N piridónico y óxido piridínico. Para PAN-S-C-Act, los grupos sulfuro y sulfona se mantienen después de la activación, observándose un aumento en el porcentaje de grupos C=S y C-SO₂-C en comparación con PAN-C.

5.3.2 Caracterización SEM

La morfología estructural de todos los carbones fue analizada por SEM (Figura 5.4). PAN-C (Figura 5.4a) está formado por glóbulos grandes y compactos con una superficie lisa. Por el contrario, PAN-C-Act (Figura 5.4b) presenta una estructura altamente heterogénea con glóbulos grandes, zonas con macroporosidad irregular y sitios con microporosidad generada por la activación de KOH. La estructura de PAN-S-C-Act (Figura 5.4d) consiste en partículas

altamente vesiculadas con un diámetro de 100 - 150 nm y una forma regular. La formación de una estructura vesicular se debe a la presencia de azufre que actúa como un oxidante suave que ayuda a estabilizar la morfología. Esta estructura en la que ocurre la aglutinación de las vesículas formadas durante el proceso de dopaje y el aumento del tamaño de poro debido a la activación del carbón es muy similar a la del carbón PAN-S-C (Figura 5.4c). Por último, el carbón activado comercial (CAC) exhibe un marco similar a una esponja con una estructura desordenada (Figura 5.4e).

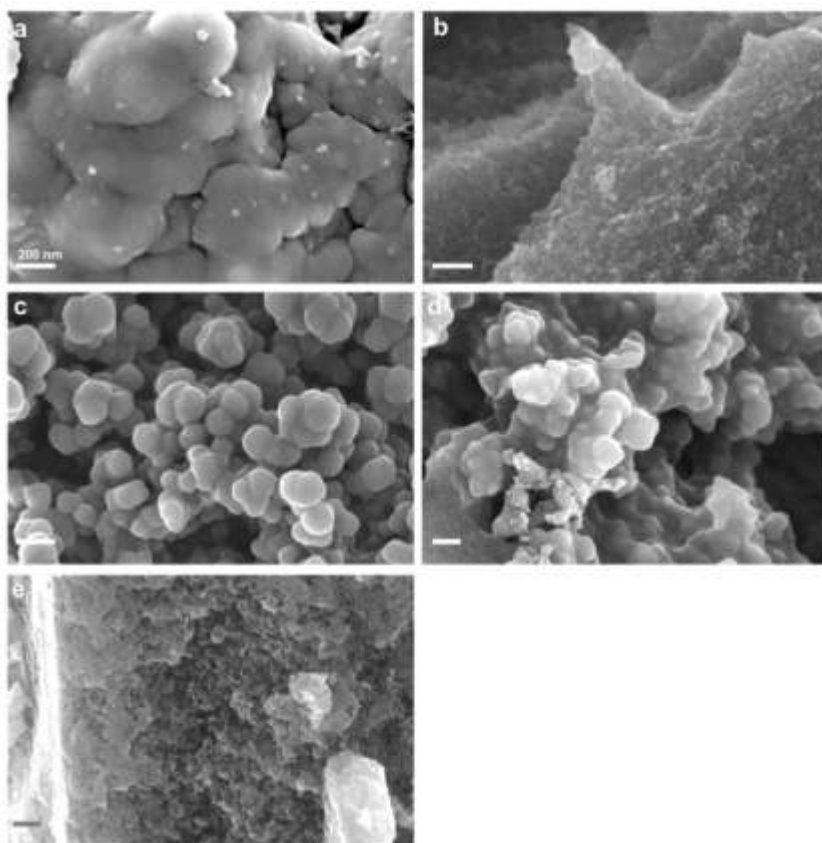


Figura 5.4. Imágenes SEM de (a) PAN-C, (b) PAN-C-Act, (c) PAN-S-C, (d) PAN-S-C-Act y (e) CAC

5.3.3 Análisis XPS

La Figura 5.5 muestra un ejemplo de espectros XPS y deconvolución de los espectros N1s y S2p para PAN-C-S y PAN-C-S-Act. Según la composición elemental medida por XPS (Tabla 5.1), y como se mencionó anteriormente, el porcentaje de nitrógeno disminuyó considerablemente debido al proceso de activación para los carbones PAN-C y PAN-C-S. En cualquier caso, el % de N siempre es mayor para los dos carbones dopados con azufre. Además, para estos carbones, el porcentaje de azufre se reduce, debido a la activación del carbono a 1073 K, aumentando en un 13,5% el contenido de carbono para PAN-S-C-Act. Por otro lado, la activación de PAN-C provoca la disminución en un 19,80 % de C y el aumento en un 29,55 % de O.

El análisis XPS también se utilizó para determinar la presencia de grupos funcionales de N y S incorporados en la superficie del carbono. PAN-C, PAN-S-C y PAN-S-C-Act muestran cuatro picos deconvolucionados para los espectros C1s que indican la presencia de enlace C-C (284,7–284,8 eV), enlace C-N (285,7–285,9 eV), grupo carbonilo (288,9–289,0 eV) y O-C=O

(291,1–291,9 eV). Los espectros O1s revelan la presencia del grupo carbonilo (531,0–532,6 eV) para PAN-C y PAN-S-C. El espectro N1s de PAN-C muestra dos picos después de la deconvolución, N piridónico (398,3 eV) y N pirrólico (400,6 eV) (Tabla 5.2).

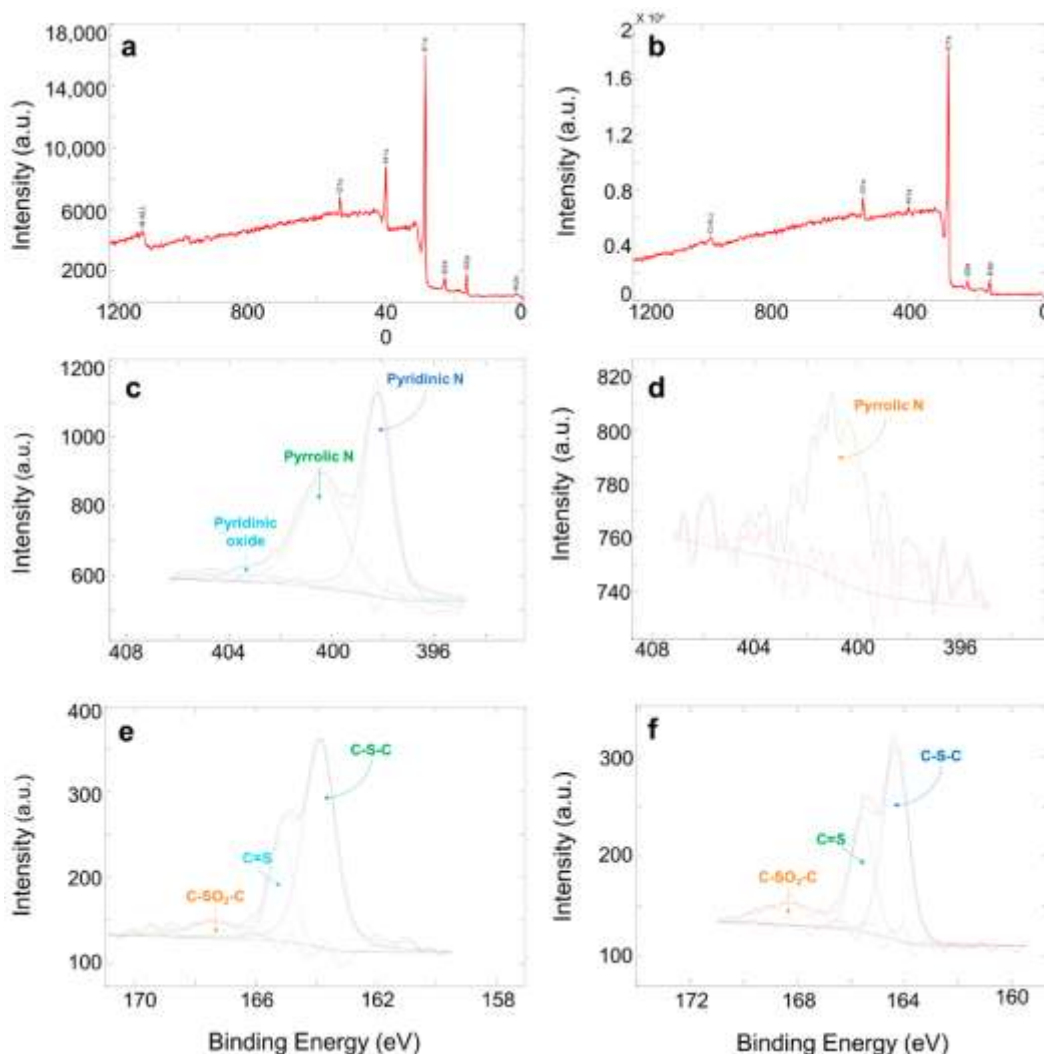


Figura 5.5. Espectros XPS y deconvolución de los espectros N1s y S2p. PAN-CS: (a) XPS, (c) N1s, (e) S2p. PAN-CS-Act: (b) XPS, (d) N1s, (f) S2p.

PAN-C-Act presenta el grupo carbonilo (531,0 eV) y C-OH (532,1 eV). El espectro N1s indica la presencia de N pirrólico (400,8 eV). El espectro PAN-S-C muestra tres picos después de deconvolucionar los espectros N1s, es decir, nitrógeno piridínico (398,2 eV), nitrógeno pirrólico (400,4 eV) y óxido piridínico (403,0 eV). Los espectros S2p muestran C-S-C (163,9 eV), C=S (165,1 eV) y C-SO₂-C (167,4 eV). El espectro PAN-S-C-Act presenta dos picos después de deconvolucionar los espectros O1s, grupo carbonilo a 532,2 eV y COOH a 534,1 eV. Los espectros de N1s evidencian la pérdida de grupos tras la activación del material carbonado, mostrando solo un pico (400,8 eV) correspondiente al nitrógeno pirrólico. El espectro de S2p indica la existencia de enlaces CS (164,3 eV), C=S (165,6 eV) y C-SO₂-C (168,2 eV). El espectro de CAC muestra tres picos tras la deconvolución de los espectros de C1s: enlaces CC (284,8 eV), C=C (285,8 eV) y C=O (290,0 eV). El espectro de O1s muestra el grupo carbonilo (531,8 eV) y COOH (533,4 eV).

Tabla 5.2. Distribución aproximada de los grupos N y S obtenida ajustando los espectros N1s y S2p

Muestra	N piridínico (%)	N pirrólico (%)	Oxido piridínico (%)	C-S (%)	C=S (%)	C-SO ₂ -C (%)
PAN-C	32,2	67,8	-	-	-	-
PAN-S-C	-	100	-	-	-	-
PAN-C-Act	50,8	44,8	4,4	70,4	21,3	8,3
PAN-S-C-Act	-	100	-	54,8	29,6	15,6

Se puede concluir que los grupos ricos en nitrógeno provienen del precursor y, en menor medida, del flujo continuo de nitrógeno utilizado en la síntesis. Los grupos de oxígeno se formaron en las etapas de preoxidación y activación, y la presencia de enlaces C-SO₂-C garantiza la presencia de azufre en la estructura carbonada. Además, estos resultados confirman la estabilización del azufre mediante la formación de cadenas -S_x- unidas covalentemente a las cadenas principales de PAN cicladas y deshidrogenadas.

5.3.4 Espectroscopía RAMAN y FTIR

La estructura molecular de los carbones porosos sintetizados se caracterizó mediante espectroscopia Raman y FTIR. Como se muestra en la Figura 5.6, los espectros Raman presentan las dos bandas características de materiales carbonosos. Por un lado, la banda D, rangos 1204–1226 cm⁻¹, surge debido a la vibración de los anillos hexagonales de C en regiones con defectos estructurales o bordes de la estructura del carbono. Su intensidad es un indicador del grado de desorden o defectos de la estructura de carbono. Por otro lado, la banda G, rango 1361–1451 cm⁻¹, se debe a la vibración de estiramiento en el plano del carbono de los enlaces C=C de los átomos de C con hibridación sp² [184], como los que se encuentran en estructuras gráficas ordenadas. Refleja la presencia de estructuras gráficas.

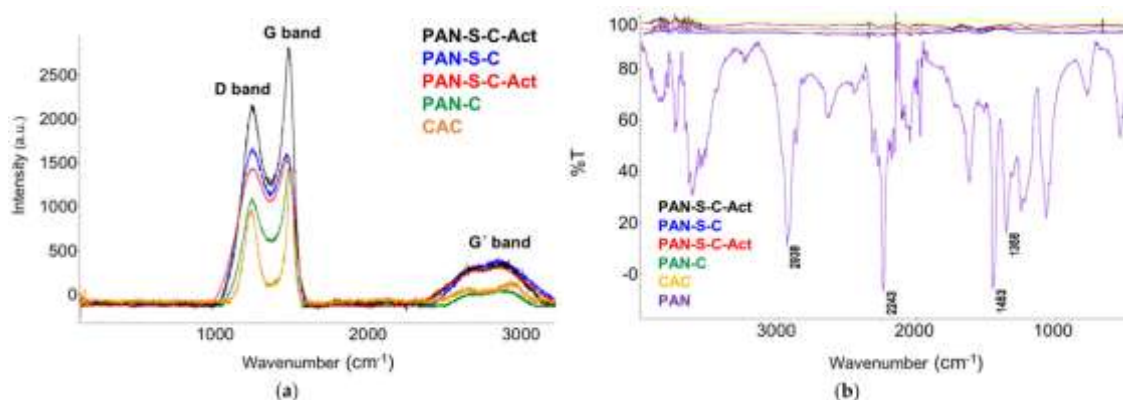


Figura 5.6. Espectros RAMAN (a) y FTIR (b) de PAN-C, PAN-C-Act, PAN-SC, PAN-SC-Act, CAC y precursor (PAN).

La presencia de bandas D y G indica que el polímero PAN se transformó en carbono amorfo con una estructura nanográfica durante el proceso de carbonización. Además, el amplio pico Raman alrededor de 2800 cm⁻¹ se relaciona con la banda G' (banda 2D), que es una característica típica de las redes gráficas altamente ordenadas. La relación de intensidad de los picos característicos Raman (I_D / I_G) es una forma cualitativa y cuantitativa útil para evaluar los defectos estructurales utilizando la relación entre la grafitización y la cristalinidad en los materiales de carbono y depende del tipo de materiales gráficas. La relación de intensidad de

I_D / I_G fue de 1,02 (PAN-S-C), 0,99 (PAN-S-C-Act), 0,85 (PAN-C), 0,85 (PAN-C-Act) y 0,99 (CAC). Un I_D / I_G más bajo indica un mayor grado de grafitización.

En el espectro FTIR de PAN (Figura 5.6), la vibración de estiramiento de CH_2 da lugar a tres bandas a 2938 cm^{-1} , 1453 cm^{-1} y 1358 cm^{-1} , y la señal de la vibración de estiramiento del enlace nitrilo (CN) se observa a 2243 cm^{-1} . La comparación de los espectros de PAN con los de los carbones confirma que la mayoría de las bandas características se debilitan y posiblemente desaparezcan después del proceso de carbonización. Los espectros FTIR muestran cómo los procesos de pirolización alteran el entorno químico de los carbones. Por lo tanto, algunos grupos funcionales activos se pierden mientras que, en los carbones PAN-S-C y PAN-S-C-Act, el azufre se incorpora directamente a la cadena principal de carbono formada como se vio previamente en el análisis XPS (5.3.3).

5.3.5 Determinación del punto de carga cero

La Figura 5.6 presenta los valores de pH_{PZC} determinados para los distintos carbones estudiados. En términos generales, los materiales muestran un comportamiento relativamente neutro, aunque los no activados tienden hacia la alcalinidad; esta diferencia puede explicarse por la mayor proporción de grupos oxigenados presentes en los carbones activados (Tabla 5.1), los cuales contribuyen a un carácter superficial más ácido. En contraste, el dopaje con azufre no parece ejercer una influencia significativa sobre el valor de pH_{PZC} .

Tabla 5.3. Punto de carga cero de los carbones sintetizados.

Muestra	pH_{PZC}
PAN-C	8,25
PAN-S-C	8,15
PAN-C-Act	7,43
PAN-S-C-Act	7,45
CAC	7,38

Estudios publicados por otros investigadores muestran que existe una relación entre la cantidad de gas adsorbido y el pH_{PZC} [185]; por lo tanto, dado que el CO_2 se comporta como un ácido de Lewis, se podría esperar que el PAN-C presente mejores propiedades de adsorción que otros carbonos. El PAN-C y el PAN-S-C muestran los valores más altos de pH_{PZC} , aunque, como se mostró anteriormente, otros parámetros son más significativos en la adsorción de CO_2 .

5.4 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN EN GASES

5.4.1 Influencia de la presión y la temperatura

El análisis de la adsorción de CO_2 y N_2 por los diferentes materiales sintetizados se realizó a diferentes temperaturas y presiones. Como se observa en Figura 5.7, la cantidad adsorbida de ambos gases a 298 K muestra, para todos los carbones, una menor adsorción de nitrógeno en comparación con el dióxido de carbono. El valor más alto de absorción de dióxido de carbono a 760 mmHg y 298 K es cercano a $2,5\text{ mmol g}^{-1}$, lo que concuerda con estudios previos utilizando carbones dopados [186]. Este comportamiento es interesante si se van a utilizar carbones para la separación de estas corrientes de gas. Aunque los carbones poseen diferentes valores de área superficial, la forma de las isotermas de adsorción de nitrógeno y la cantidad adsorbida (Figura 5.7) no difirieron significativamente.

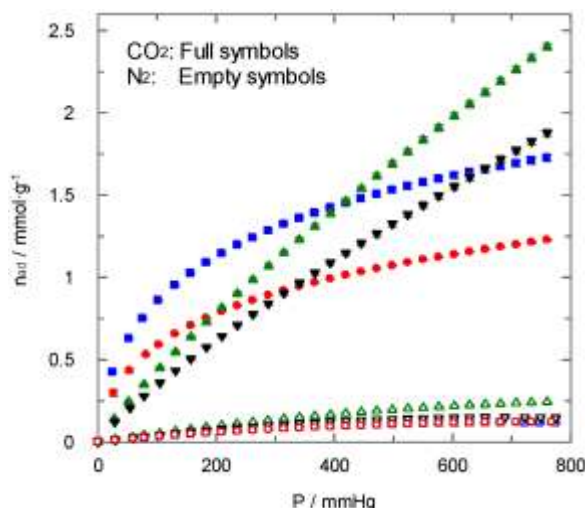


Figura 5.7. Isotermas de adsorción de N_2 y CO_2 a 298 K. PAN-C: $\circ$ y $\bullet$; PAN-S-C: $\square$ y $\blacksquare$; PAN-C-Act: $\triangle$ y $\blacktriangle$; PAN-S-C-Act: ∇ y $\blacktriangledown$.

Por el contrario, para la adsorción de dióxido de carbono, la forma de las isotermas cambió claramente para los carbones activados y no activados. De hecho, PAN-C y PAN-S-C mostraron una mayor absorción de dióxido de carbono a bajas presiones en comparación con los carbones activados. Este comportamiento puede estar relacionado con el desarrollo de ultramicroporosidad en los carbones no activados, como se mencionó anteriormente, lo que implica la existencia de una cierta parte del área superficial disponible solo para las moléculas de dióxido de carbono y con un entorno químico adecuado para su adsorción. Otros autores [178] sugirieron que a medida que disminuye el diámetro cinético de la molécula, la adsorción mejora, lo que explica que la adsorción de CO_2 , que tiene un diámetro menor que la molécula de N_2 , sea mayor. Además, la presencia de azufre tiende a mejorar la adsorción de dióxido de carbono a 273 K (Figura 5.3), como se explicó anteriormente. En estudios previos sobre carbones dopados con nitrógeno[187], los autores encontraron que un aumento significativo en la adsorción de dióxido de carbono ocurrió debido a poros con un diámetro pequeño sin una contribución significativa del nitrógeno. En el presente trabajo, los resultados confirman que las muestras no activadas con azufre muestran mayores valores de adsorción de dióxido de carbono.

En relación a las isotermas de adsorción correspondientes a los carbones activados (PAN-C-Act y PAN-S-C-Act), la existencia de una mayor área superficial no contribuye a mejorar la adsorción de dióxido de carbono proporcionalmente a bajas presiones. Este hecho indica que la química de la superficie del carbono cambió durante el proceso de activación, y la afinidad por el dióxido de carbono se reduce. La activación química causa la pérdida de grupos superficiales de los carbones porosos sintetizados, como se demuestra mediante espectroscopia FTIR (5.3.4). Además, como se mencionó anteriormente, el análisis XPS mostró una disminución significativa en el porcentaje de los grupos N y S después de la activación. En el caso del N, la pérdida de los grupos N pirrólico y óxido de nitrógeno también se observa con la activación en PAN-C-Act y PAN-S-C-Act. Esta conclusión concuerda con estudios previos [177] [178] que confirmaron el efecto negativo causado por las altas temperaturas y los tiempos de activación sobre la adsorción de dióxido de carbono.

Además del estudio de la adsorción de N_2 a 77 K y CO_2 a 273 K, Figura 5.2 y Figura 5.3, se realizaron experimentos similares para evaluar el papel de la temperatura en el proceso de

adsorción. La Figura 5.8 muestra, a modo de ejemplo, las isotermas de adsorción de dióxido de carbono de PAN-C y PAN-C-Act a cuatro temperaturas (el gráfico a la derecha es una ampliación a baja presión)

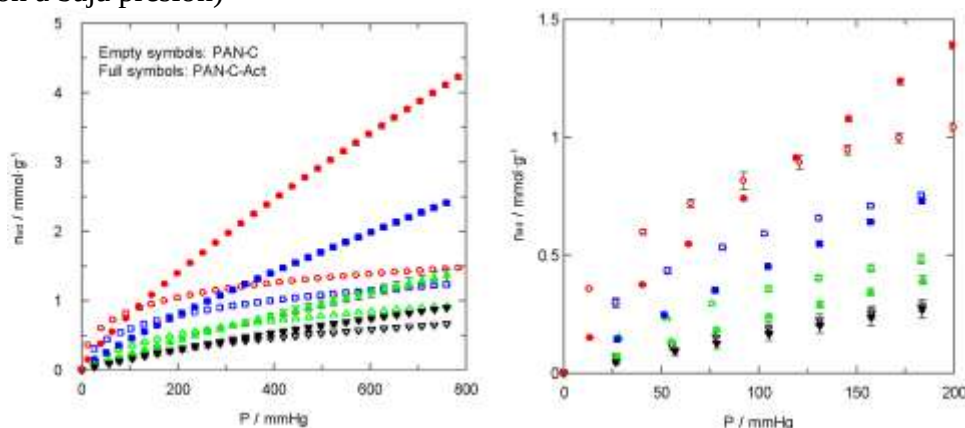


Figura 5.8. Influencia de la temperatura sobre las isotermas de adsorción de CO_2 . $T = 273 \text{ K}$: $\circ$ y $\bullet$; $T = 298 \text{ K}$: $\square$ y $\blacksquare$; $T = 323 \text{ K}$: $\triangle$ y $\blacktriangle$; $T = 348 \text{ K}$: ∇ y $\blacktriangledown$. Para los carbones PAN-C y PAN-C-Act.

Para todos los carbones, la cantidad de gas adsorbido disminuye al aumentar la temperatura en todo el rango de presión. Este comportamiento se ha observado comúnmente en este tipo de proceso y constituye la base de la operación de adsorción por oscilación térmica. En general, los carbones no activados alcanzaron una mayor absorción de dióxido de carbono que los activados para un rango de presión más amplio a temperaturas más altas.

La Figura 5.9 muestra el efecto del dopaje con azufre en la adsorción de dióxido de carbono por PAN-C y PAN-S-C a dos temperaturas. Aunque la importancia de la estructura porosa y la química de la superficie de los carbones en la adsorción de dióxido de carbono con la temperatura podría ser diferente [188], en este caso, el carbón dopado con azufre (PAN-S-C) siempre mostró una mayor carga de adsorción que el PAN-C a diferentes temperaturas y presiones. Un trabajo previo [185] concluyó que la principal influencia en la adsorción de CO_2 fue el estrecho volumen de microporos, mientras que se observó una influencia no significativa de la química de la superficie. Sin embargo, en el presente estudio, se encontró una mejora en la captación de dióxido de carbono debido a la presencia de azufre para carbones no activados

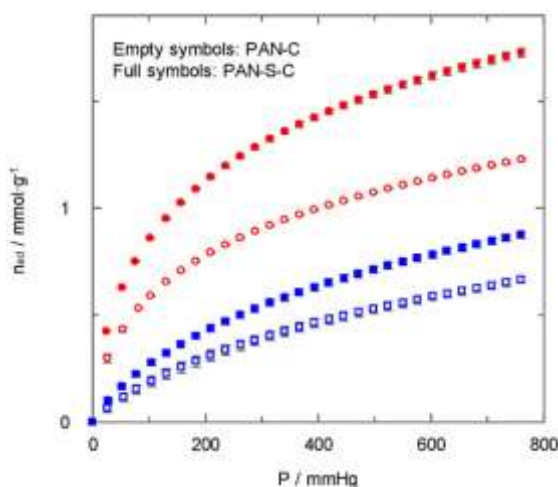


Figura 5.9. Efecto de la temperatura en las isotermas de adsorción de CO_2 . $T = 298 \text{ K}$: $\circ$ y $\bullet$; $T = 348 \text{ K}$: $\square$ y $\blacksquare$ para PAN-C y PAN-S-C.

5.4.2 Modelización de las isothermas

Se han empleado los datos experimentales correspondientes a las isothermas de adsorción de dióxido de carbono a diferentes temperaturas y presiones para todos los carbonos para evaluar el comportamiento en función de diferentes modelos de ajuste conocidos (Tabla 4.3).

La Figura 5.10 muestra, a modo de ejemplo, el ajuste de los datos experimentales correspondientes a la adsorción de dióxido de carbono por PAN-C y PAN-C-Act a los modelos de Langmuir, Freundlich y Toth. Para ambos materiales, se observan diferencias significativas entre los modelos seleccionados, principalmente a altas presiones. Los datos del carbón no activado (PAN-C) muestran un ajuste adecuado a los modelos de Freundlich y Toth. Sin embargo, solo la ecuación de Toth se ajusta satisfactoriamente a los datos experimentales del carbón activado (PAN-C-Act).

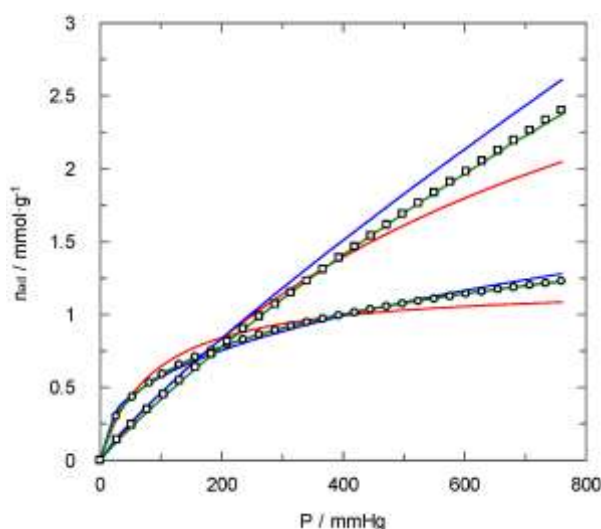


Figura 5.10. Ajuste de curvas de isothermas de adsorción de CO_2 . PAN-C: $\circ$; PAN-C-Act: $\square$. Modelos de adsorción; Langmuir: línea roja, Freundlich: línea azul; Toth: línea verde. T 298 K.

En la

Tabla 5.4 se muestran los parámetros de los modelos y las desviaciones estándar determinadas a partir del ajuste de los datos experimentales para todos los carbonos a diferentes temperaturas.

El análisis de estos datos permite concluir que, si bien para carbonos activados los modelos de Freundlich y Toth muestran valores similares de desviación estándar, para carbonos no activados la desviación más baja se obtiene utilizando el modelo de Toth. Por lo tanto, la ecuación de Toth explica mejor las isothermas de dióxido de carbono para todos los carbonos utilizados, incluyendo el carbón comercial empleado como material de referencia. El parámetro t de la ecuación de Toth es cercano a 1 para carbonos activados lo que implica una alta homogeneidad superficial. Es inferior a 1 para los carbonos no activados, lo que confirma su heterogeneidad superficial [189]. Estos resultados también concuerdan con los de los estudios de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K.

Tabla 5.4. Parámetros de ajuste correspondientes a la adsorción de CO₂ empleando los modelos Langmuir, Freundlich y Toth para todos los carbones a diferentes temperaturas

T	$n_{m,L}$	K_L	α_L	n_F	K_F	σ_F	$n_{m,T}$	K_T	t	σ_T
PAN-C										
273	1,34	0,026	0,100	3,15	0,180	0,038	3,08	0,082	0,32	0,002
298	1,21	0,011	0,068	2,61	0,910	0,024	3,64	0,020	0,32	0,002
323	1,00	0,006	0,047	1,91	0,030	0,023	2,77	0,004	0,43	0,002
348	0,85	0,003	0,031	1,49	0,082	0,016	2,68	0,001	0,51	0,001
PAN-C-Act										
273	4,86	0,002	0,480	1,22	0,018	0,012	17,70	4,43E-04	0,87	0,035
298	4,27	0,001	0,140	1,17	0,009	0,008	11,76	3,68E-04	0,87	0,016
323	3,06	8,49E-04	0,066	1,13	0,004	0,005	5,48	4,30E-04	1,11	0,008
348	2,15	8,17E-04	0,029	1,14	0,003	0,009	3,49	4,53E-04	0,99	0,004
PAN-S-C										
273	2,00	0,028	0,140	3,31	0,300	0,061	4,06	0,088	0,34	1,30E-05
298	1,71	0,012	0,092	2,59	0,140	0,040	3,99	0,020	0,37	2,29E-05
323	1,34	0,007	0,064	1,99	0,048	0,032	3,43	0,005	0,44	3,05E-05
348	1,08	0,004	0,037	1,59	0,014	0,024	2,84	0,002	0,52	1,88E-05
PAN-S-C-Act										
273	3,66	0,003	0,450	1,23	0,015	0,001	19,76	3,37E-04	0,75	0,028
298	3,02	0,001	0,130	1,19	0,007	0,003	12,57	2,84E-04	0,74	0,012
323	2,41	9,33E-04	0,069	1,10	0,002	0,002	4,88	3,83E-04	1,11	0,007
348	1,94	6,45E-04	0,033	1,00	0,002	0,002	2,36	4,56E-04	1,44	0,004
CAC										
273	3,30	0,007	0,350	1,50	0,017	0,017	26,86	0,002	0,31	0,005
298	2,73	0,003	0,170	1,50	0,029	0,039	22,35	7,41E-04	0,35	6,71E-04
323	2,19	0,002	0,064	1,33	0,011	0,026	12,05	4,46E-04	0,46	0,002
348	2,28	7,71E-04	0,025	1,14	0,003	0,010	14,11	1,31E-03	0,56	0,002

5.4.3 Selectividad

Además de la información obtenida mediante el estudio del efecto de la presión y la temperatura sobre las isothermas de adsorción gas-sólido, así como la cuantificación del dióxido de carbono adsorbido, uno de los parámetros más relevantes en los procesos de separación de gases es la selectividad de adsorción. La Figura 5.3 muestra la selectividad de CO₂/N₂ obtenida mediante la Teoría IAST en función de la presión para todos los carbones sintetizados en el presente trabajo. Se observa un comportamiento diferente para las muestras no activadas en comparación con los demás carbones, lo cual concuerda con los resultados explicados previamente para los otros estudios realizados (por ejemplo, con respecto a la forma de las isothermas de adsorción). Los carbones no activados muestran altos valores de selectividad al dióxido de carbono (hasta 400 para PAN-C), principalmente a bajas presiones. Posteriormente, se observa una disminución en los valores de selectividad con la presión, que se aproxima a un valor constante cercano a 100. Los carbones activados muestran un valor de selectividad independiente de la presión y cercano a 10, de acuerdo con resultados previos utilizando carbones de diferentes fuentes [189].

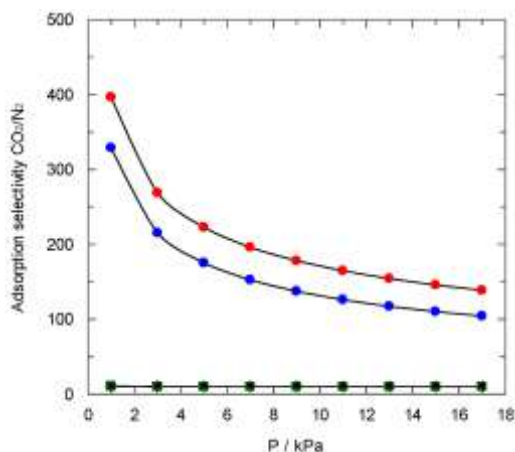


Figura 5.11. Selectividad de CO₂/N₂ predicha por el método IAST para mezclas de gases (CO₂:N₂ = 0,15:0,85). PAN-C: ●, PAN-S-C: ●, PAN-C-Act: ■, PAN-S-C-Act: *. T = 273 K.

Además, la alta selectividad observada en muestras no activadas, mayor para PAN-C, se puede atribuir a la mayor ultramicroporosidad de las muestras [179]. Los microporos, y específicamente los ultramicroporos presentes en este tipo de muestra, solo están disponibles para el dióxido de carbono, lo que evita la adsorción de nitrógeno. Nuevamente, este hallazgo concuerda con los diferentes valores de área superficial encontrados utilizando nitrógeno a 77 K y dióxido de carbono a 273 K, como se discutió previamente en la Sección 5.3.1.

La Figura 5.12 muestra otra comparación en relación con el comportamiento de adsorción de una corriente de nitrógeno + dióxido de carbono utilizando la teoría IAST para estimar la cantidad adsorbida de cada gas, lo que permite evaluar el efecto de la activación sobre la selectividad. Valores altos en la selectividad de carbones no activados implican que las curvas para la adsorción total y la correspondiente para el dióxido de carbono son similares. Permite alcanzar una pureza de dióxido de carbono más allá del 95% del gas adsorbido. Sin embargo, la activación de PAN-S-C causa una disminución significativa en el valor de la selectividad, reduciendo el interés en usar PAN-S-C-Act en la separación de gases. Las principales razones para este comportamiento son su baja microporosidad (menor del 5% del volumen total de poros, Tabla 5.1) y probablemente baja ultramicroporosidad, y la modificación de los grupos funcionales de azufre.

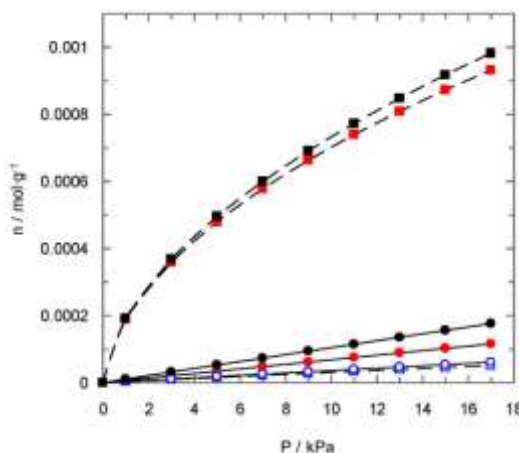


Figura 5.12. Predicción de adsorción de CO₂ y N₂ por el método IAST para mezclas de gases (CO₂:N₂ = 0,15:0,85). PAN-S-C: CO₂ (■), N₂ (□), total (■). PAN-S-C-Act: CO₂ (círculo negro), N₂ (círculo rojo), total (círculo blanco). T = 273 K.

5.4.4 Calor de adsorción

La determinación del calor de adsorción (Q_{st}) asociado al proceso permitió extraer conclusiones sobre las interacciones químicas producidas entre los adsorbatos y la superficie sólida de los carbones.

La Figura 5.13 muestra la variación del calor de adsorción del CO_2 en función de la carga adsorbida para los distintos materiales evaluados. En términos generales, se observa una tendencia decreciente en el calor de adsorción conforme aumenta la cobertura superficial de CO_2 en la fase sólida. Este comportamiento se observa comúnmente para una amplia gama de materiales carbonosos y no carbonosos [190], y se atribuye al llenado de los poros con diámetros menores, que es una parte del área superficial asociada con valores más altos de calor de adsorción. Las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato tienden a disminuir cuando aumenta el tamaño de poro. Durante las etapas iniciales de adsorción, el CO_2 interactúa preferentemente con los ultramicroporos ($< 0,7$ nm). Estos poros presentan una alta afinidad por el CO_2 debido a dos factores clave: el confinamiento espacial extremo y la intensificación de las fuerzas atractivas generadas por la cercanía de las paredes del poro. En espacios tan reducidos, los campos de fuerza de ambas paredes se solapan, generando un campo potencial más fuerte que favorece una adsorción más enérgica. A medida que estos sitios de alta energía se saturan, la adsorción continúa en regiones de menor energía, como los mesoporos, lo que se refleja en una disminución progresiva del calor de adsorción [191]. Este comportamiento está estrechamente relacionado con la existencia de ultramicroporosidad que causa interacciones significativas durante la adsorción. Es por ello que los carbones no activados exhiben calores de adsorción significativamente altos a bajas cargas de CO_2 , se debe a su elevada ultramicroporosidad. PAN-C es un claro ejemplo de este comportamiento, ya que presenta una adsorción inicial dominada por microporos con alta energía de interacción. Una vez saturados estos sitios, el proceso continúa en dominios menos energéticos (menor interacción), reflejándose en una disminución progresiva del calor de adsorción. En contraste, PAN-S-C muestra una menor disminución del valor del calor de adsorción con la carga de dióxido de carbono. El átomo de S, debido a que su radio es mayor que el del átomo de C, se incorpora en la estructura sobresaliendo de la capa. Esta interrupción de la estructura induce tensiones y defectos que facilitarán la localización de la carga, creando condiciones favorables para la adsorción de CO_2 . Además, debido a los orbitales d grandes y polarizables del azufre, el par solitario de electrones en el átomo de azufre dopado puede interactuar fácilmente con el oxígeno [192] de la molécula de CO_2 y, por lo tanto, refuerza la adsorción de CO_2 , como se refleja en el alto valor de Q_{st} inicial.

Los dos carbones activados muestran un comportamiento similar, y no se ha detectado influencia del contenido de azufre. La adsorción de CO_2 en ambos materiales implica valores bajos de calor de adsorción de acuerdo con estudios previos [191] [193]. La influencia de la cobertura de la superficie sobre el valor de este parámetro es baja y, por lo tanto, permanece casi constante. Estos resultados concuerdan con la caracterización de la superficie a partir del análisis de las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K, que sugirieron superficies homogéneas sin interacciones químicas con el dióxido de carbono. Esta conclusión también concuerda con resultados previos que mostraron una baja adsorción de dióxido de carbono a bajas presiones causada por la modificación de la superficie durante el proceso de activación.

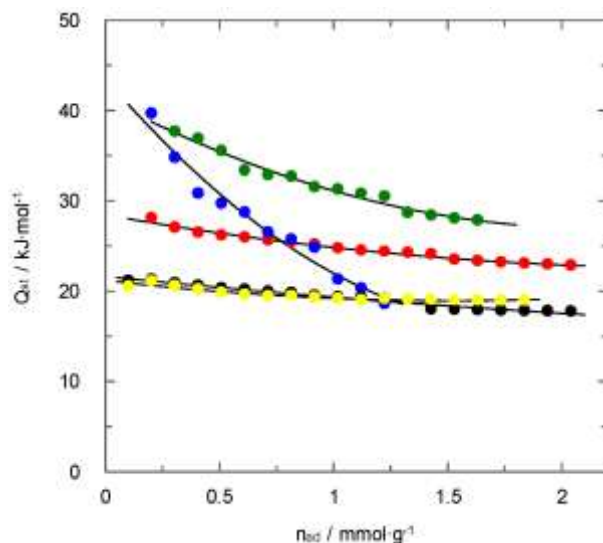


Figura 5.13. Influencia de la carga de CO₂ sobre el calor de adsorción para todos los carbones. CAC: rojo; PAN-C: azul; PAN-S-C: verde; PAN-C-Act: negro; PAN-S-C-Act: amarillo.

El carbón activado comercial muestra un comportamiento intermedio entre los carbones activados y no activados. El efecto de la cobertura superficial es similar al de los materiales activados. Sin embargo, los mayores valores de calor de adsorción en comparación con los materiales activados deben estar relacionados con una heterogeneidad superficial ligeramente mayor, lo que concuerda con las conclusiones previas obtenidas a partir de las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K.

Finalmente, el PAN-C puede considerarse un material interesante para su uso en la separación de gases, permitiendo la reducción de la penalización energética asociada al proceso de regeneración a través de que los valores correspondientes a la captación de CO₂ y selectividad son ligeramente inferiores al carbono PAN-S-C.

5.5 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN DE COLORANTE EN DISOLUCIÓN ACUOSA

La Figura 5.14 muestra la estructura del colorante rojo empleado en los ensayos de adsorción de colorante. Se empleó el software ChemDraw 21.0.0. para medir la distancia entre los átomos de los extremos de la molécula resultando ser de 1,85 nm.

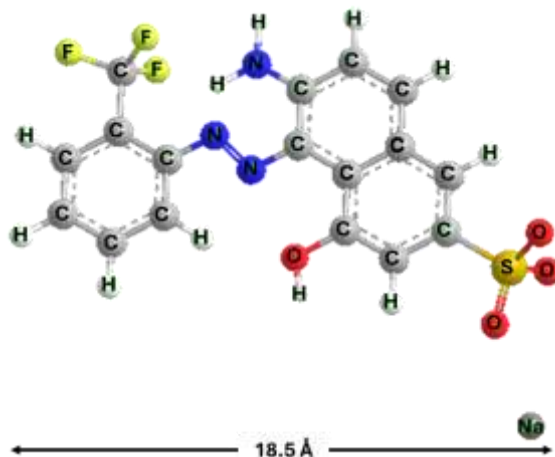


Figura 5.14. Fórmula estructural del colorante RED GRA 200%.

La composición elemental del colorante se analizó mediante EDX. Los resultados indicaron que el componente principal es el carbono, junto con un porcentaje considerable de oxígeno (Tabla 5.5).

Tabla 5.5. Composición elemental del colorante RED GRA 200%.

Colorante	Masa (%)							
	C	O	N	S	Na	Cl	Cu	P
RED GRA 200%	49,7±0,1	28,3±0,1	3,4±0,1	7,1±0,0	10,1±0,0	0,9±0,0	0,1±0,0	0,1±0,0

Los resultados del estudio de la estabilidad del colorante mostraron que en el intervalo de pH 8-11.5 la disolución de colorante rojo sufre un viraje tornando a color amarillo en donde la $\lambda_{\max}$ es de 482 nm. El cambio de color suele deberse a la presencia de un cromóforo cerca del punto de ionización de la molécula [194]. Se demostró la estabilidad del colorante en todas las concentraciones y a pH ácido y natural durante 4 días, ya que no se observaron cambios en la absorbancia. Sin embargo, sí se observaron cambios a pH alcalino a partir de 48 h, motivo por el cual los ensayos de adsorción se realizaron durante un máximo de 48 h.

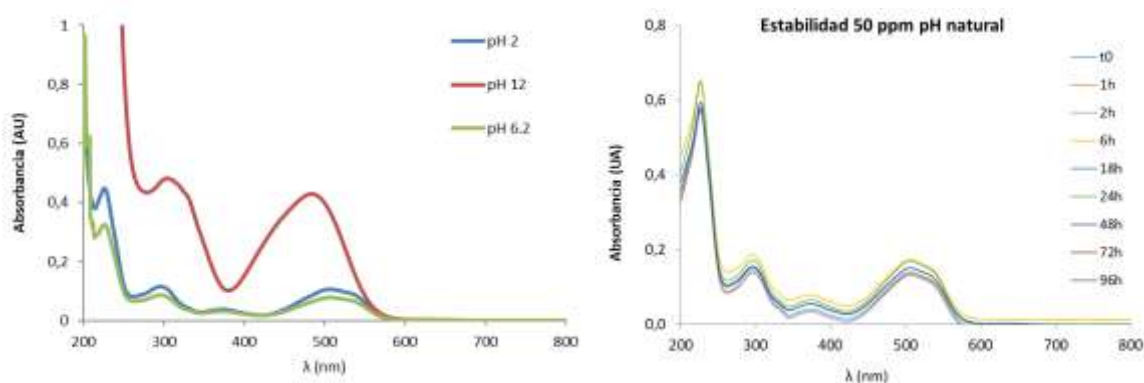


Figura 5.15. Estabilidad del colorante rojo (50 mg L⁻¹). Izquierda: espectro a t = 0 a pH ácido, natural y alcalino. Derecha: espectros a pH 6,2 a diferentes tiempos (0 - 96 h).

La constante de disociación ácida (pK_a) es un parámetro importante para comprender mejor el comportamiento de las sustancias químicas. Al variar la disponibilidad de protones o la acidez del medio, el equilibrio cambia, lo que permite medir la capacidad de liberación o disociación de protones de un sitio. El pK_a podría describirse como el pH al cual las formas protonadas y desprotonadas son iguales y predice el estado de ionización de la molécula en relación al pH. Por lo tanto, el sitio estará más desprotonado o protonado cuanto mayor o menor sea el pH que el pK_a , respectivamente [195]. La determinación de la constante de disociación ácida (pK_a) se realizó mediante un método espectroscópico UV-Visible en donde se estimó a partir del punto de corte de la Figura 5.16b, midiendo la absorbancia a las dos longitudes de onda máximas previamente determinadas para cada valor de pH. El pK_a del colorante rojo tiene un valor de 10,6. Este parámetro está relacionado con su estructura molecular y grupos funcionales, y dado que a menor pK_a más fuerte la acidez, el colorante utilizado en este estudio podría clasificarse como ácido débil [195].

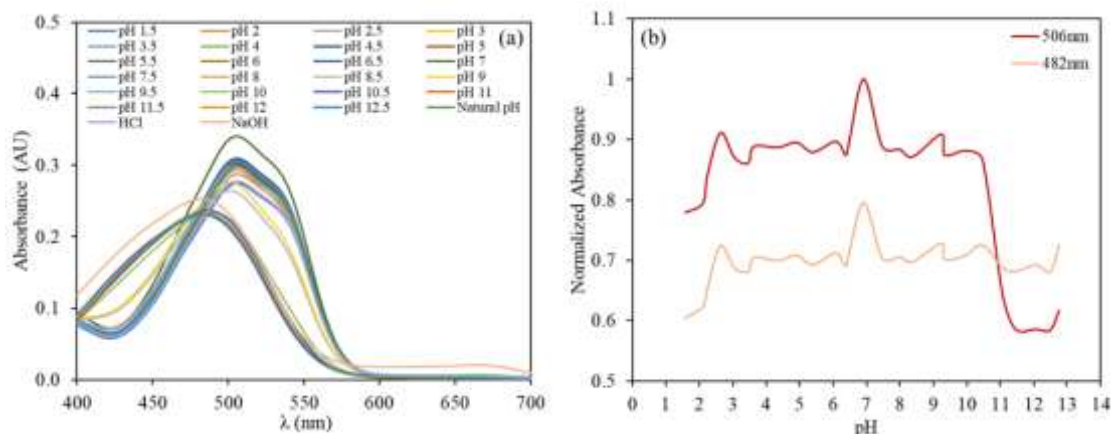


Figura 5.16. a) espectro UV-VIS a diferentes pH (1,5 - 11); b) espectro de intensidad normalizada en función del pH.

5.6 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN EN DISCONTINUO

Se han llevado a cabo varias series de experimentos de adsorción utilizando los carbones PAN-C, PAN-C-Act, PAN-S-C y CAC como adsorbentes de colorante rojo en disolución acuosa.

5.6.1 Efecto del pH

El pH constituye un parámetro determinante en los procesos de adsorción, incidiendo de manera significativa en la capacidad adsorbente de los materiales. En este contexto, se estudió la adsorción de colorante rojo sobre diferentes carbones en función del pH de la disolución de colorante, abarcando condiciones ácidas (1,9 - 2,3), neutras (6 - 6,8) y alcalinas (11,8 - 12,6) en el rango de dos concentraciones iniciales de colorante ($24 - 28 \text{ mg L}^{-1}$ y $231 - 285 \text{ mg L}^{-1}$) y dosis de adsorbente ($0,43 - 0,53$ y $1,73 - 1,91 \text{ g L}^{-1}$) a 298 K y 48 h .

La Figura 5.17 representa una comparación del efecto del pH sobre la eficiencia de eliminación del colorante para los adsorbentes PAN-C, PAN-S-C, PAN-C-Act y CAC. Se observó que la eficiencia de adsorción de los carbones varió en función del pH, especialmente para PAN-C y PAN-S-C. En general, los mayores porcentajes de adsorción se obtuvieron a pH ácido. Además, el carbón PAN-C-Act mostró el mejor rendimiento de eliminación, incluso mejor que el comercial, con una eliminación del colorante de aproximadamente el 100%.

Considerando el punto de carga cero de los carbones (pH_{PZC}), 8,3 y 8,2 para PAN-C y PAN-S-C, respectivamente, y 7,4 tanto para PAN-C-Act como para CAC, se infiere que en medios ácidos y neutros ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$) predominan los grupos funcionales catiónicos en la superficie del carbono. Sin embargo, en condiciones alcalinas ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$) la superficie del carbón está cargada negativamente. Dado que el colorante es un ácido débil (pK_a de 10,6) su forma predominante en disolución acuosa en condiciones ácidas es aniónica, lo que favorece su adsorción sobre superficies con carga positiva. Este comportamiento también ha sido evidenciado por Al-Degs *et al.* [196] con un carbón activado comercial F-400. Además, la presencia de grupos funcionales oxigenados, como los grupos cetona e hidroxilo, confiere basicidad a la superficie de los carbones. En este sentido, el PAN-C-Act mostró un aumento del contenido en oxígeno tras la activación con KOH respecto a los otros dos carbones sintetizados. Por el contrario, PAN-C es el carbón con menor eficiencia de eliminación, alcanzando un % de eliminación máximo del 36,2% ($5,1 \text{ mg g}^{-1}$) a pH 2, con una dosis de adsorbente (S/L) de $1,7 \text{ g L}^{-1}$, y concentración inicial de 24 mg L^{-1} . Esta baja eficiencia se atribuye a limitación estéricas,

PAN-C presenta baja área superficial BET ($36,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y volumen de poros ($0,0178 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Por último, las variaciones de pH observadas en la Tabla 5.6 para las disoluciones de pH natural, se deben a que la disolución se volvió ligeramente alcalina al aumentar la concentración inicial.

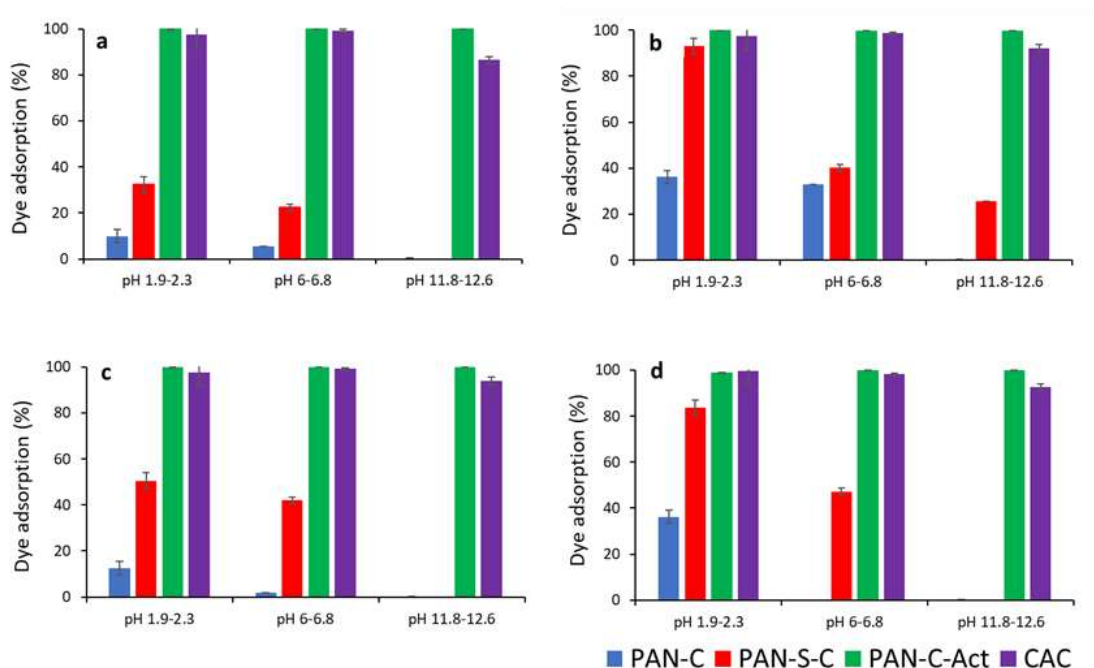


Figura 5.17. Efecto del pH en la adsorción (%) de colorante para PAN-C, PAN-S-C, PAN-C-Act, y CAC. a) $C_i = 24-28 \text{ mg L}^{-1}$, $S/L = 0,43-0,53 \text{ g L}^{-1}$; b) $C_i = 24-28 \text{ mg L}^{-1}$, $S/L = 1,73-1,91 \text{ g L}^{-1}$; c) $C_i = 230-285 \text{ mg L}^{-1}$, $S/L = 0,43-0,53 \text{ g L}^{-1}$ y d) $C_i = 230-285 \text{ mg L}^{-1}$, $S/L = 1,73-1,91 \text{ g L}^{-1}$

Tabla 5.6. Condiciones experimentales y parámetros cinéticos del modelo de pseudo segundo orden.

Muestra	Parámetros experimentales			Adsorción (%)	$q_{\max}^5$ (mg g ⁻¹)	Modelo Pseudo-second-order		
	pH	S/L (g L ⁻¹)	C _i (mg L ⁻¹)			k ₂ (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	q _e ⁶ (mg g ⁻¹)	R ²
CAC	2,0	0,53	24	97,4	43,7	1,733	43,9	1
	2,0	0,44	250	97,5	556,1	0,032	555,6	0,99
	2,0	1,76	24	97,4	13,3	11,772	13,0	0,99
	2,0	1,91	250	99,8	130,3	0,593	129,87	1
	6,1	0,5	25	99,2	55,2	0,550	54,9	0,99
	6,5	0,46	234	99,1	506,6	0,01	500	0,99
	6,0	1,75	24	98,6	13,5	1,663	13,5	0,99
	6,5	1,74	236	98,2	133,2	1,186	129,9	1
	12,6	0,43	25	86,4	49,9	0,260	49,5	0,99
	12,1	0,45	259	93,9	545,8	0,012	526,3	0,99
	12,6	1,74	26	92,1	13,8	15,093	12,9	0,99
	12,1	1,78	260	92,6	135,0	0,047	133,3	0,99
PAN-C	2,0	0,44	24	9,9	5,4	0,351	5,4	0,99
	2,3	0,45	256	12,5	70,5	0,008	67,1	0,96
	2,0	1,70	24	36,2	5,1	0,254	4,9	0,98
	2,0	1,87	256	35,8	49,0	0,029	47,8	0,99
	6,0	0,44	24	5,5	0,3	0,307	2,3	0,99
	6,5	0,48	231	2,0	9,6	—	—	—
	6,1*	1,87	24	32,8	4,2	0,06	3,6	0,73
						*k ₁ 0,06 (h ⁻¹) ⁷	*20,7	*0,93
	6,5	1,80	231	0	0	—	—	—
	11,9	0,40	28	0	0	—	—	—
	11,8	0,40	278	0	0	—	—	—
	11,8	1,80	28	0	0	—	—	—
	11,8	1,80	259	0	0	—	—	—
PAN-S-C	2,0	0,46	24	32,3	16,7	0,314	16,8	0,99
	2,0	0,46	247	47,1	252,7	0,8	250,0	1
	2,0	1,86	24	92,0	11,9	0,923	11,9	0,99
	2,0	1,84	256	80,9	112,7	0,792	112,6	1
	6,0	0,47	25	22,3	11,9	0,472	12,2	0,97
	6,8	0,40	252	42,0	57,4	0,303	57,5	1
	6,1	1,90	25	40,2	5,3	4,163	5,3	1
	6,8	1,84	252	47,2	64,5	0,343	64,5	1
	12,0	0,40	25	0	0	—	—	—
	12,1	0,40	258	0	0	—	—	—
	12,0	1,85	28	25,7	3,9	94,413	3,4	0,99
	12,1	1,80	244	0	0	—	—	—
PAN-C-Act	1,9	0,45	24	100,0	52,8	0,226	52,6	0,99
	1,9	0,47	285	99,9	602,3	0,026	625,0	1
	1,9	1,86	24	100,0	12,9	29,954	12,9	1
	1,9	1,89	285	99,0	149,1	0,748	149,3	1
	6,1	0,46	25	99,6	53,6	0,161	53,2	0,99
	6,7	0,49	246	100,0	505,0	0,800	500,0	1
	6,1	1,86	25	99,8	13,4	6,300	13,3	1
	6,7	1,88	246	100,0	130,7	0,593	129,9	1
	11,9	0,47	25	99,1	52,8	1,191	52,9	1
	12,0	0,48	265	100,0	549,5	0,324	555,6	1
	11,9	1,85	25	99,8	13,5	0,898	13,4	1
	12,0	1,90	265	100,0	139,4	5,184	138,9	1

⁵ $q_{\max}$ corresponde a la capacidad máxima de adsorción determinada experimentalmente.⁶ q_e es la cantidad de colorante adsorbido en el equilibrio de acuerdo al modelo de ajuste.⁷ *Mejor ajuste con el modelo de primer orden.

5.6.2 Efecto de las propiedades estructurales del carbón

En términos generales, los materiales con mayor área superficial (N_2) tienden a exhibir una mayor capacidad de adsorción de las moléculas objetivo. Para profundizar en la influencia de esta propiedad, se analizó el efecto del área superficial específica (BET) determinada mediante fisisorción de CO_2 a 273 K y N_2 a 77 K (Tabla 5.1) sobre la eficiencia de adsorción del colorante rojo. En este análisis, se correlacionaron las áreas superficiales específicas de los distintos carbones estudiados; PAN-C ($36,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), PAN-S-C ($150,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), PAN-C-Act ($3154,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y CAC ($1059,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$); con los porcentajes de eliminación de colorante obtenidos a distintos valores de pH (ácido: 1,9 - 2,3; neutro: 6 - 6,8; y básico: 11,8 - 12,6), utilizando la mayor concentración inicial ($23 - 285 \text{ mg L}^{-1}$) y la menor dosis de adsorbente ($0,43 - 0,53 \text{ g L}^{-1}$), como se observa en las Figura 5.18a y Figura 5.18b.

De manera general, los resultados indican una tendencia ascendente en la eficiencia de adsorción a medida que aumenta el área superficial determinada con N_2 , independientemente del pH de la disolución. En particular, la Figura 5.18a muestra que para materiales con áreas superficiales extremadamente bajas (determinadas por N_2), la eficiencia de adsorción tiende a valores cercanos a cero. En contraste, los datos representados en la Figura 5.18b sugieren que la superficie específica determinada por adsorción de CO_2 no presenta una correlación significativa con la eficiencia de adsorción del colorante. Incluso a pH alcalino, se observaron porcentajes de adsorción cercanos a cero para materiales con áreas superficiales de hasta $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Estudios previos [197] han establecido que la superficie específica obtenida con CO_2 a 273 K está asociada principalmente a poros de tamaño ultramicroscópico ($d_p < 0,7 \text{ nm}$), los cuales, en muchos casos, resultan inaccesibles para moléculas de mayor tamaño debido a restricciones estéricas.

Este fenómeno de exclusión por tamaño se evidencia claramente en el caso del carbón PAN-C, cuya área superficial alcanza $36,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (con N_2 a 77 K) y $148,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (con CO_2 a 273 K). En este caso, aproximadamente el 80% del área total corresponde a ultramicroporosidad (Tabla 5.1), lo cual limita significativamente la capacidad de adsorción del colorante, tal como reflejan los bajos porcentajes de eliminación obtenidos bajo todas las condiciones experimentales (Tabla 5.6).

Por otro lado, el material PAN-S-C, aunque también es un carbón no activado, fue modificado mediante dopaje con azufre, lo que se tradujo en una notable mejora en la eficiencia de adsorción. En condiciones óptimas (pH 2, $S/L = 1,9 \text{ g L}^{-1}$ y concentración inicial de 24 mg L^{-1}), se alcanzó un valor máximo de eliminación del 92,0% ($q_{\text{max}} = 11,9 \text{ mg g}^{-1}$). Esta mejora se atribuye a la formación de mesoporos inducida por la incorporación de azufre en la estructura del carbón, los cuales representan el 68% del volumen total de poros del material (Tabla 5.1), favoreciendo así el acceso del colorante a la superficie activa del adsorbente.

En concordancia con lo anterior, el material PAN-C-Act, destacó por presentar una elevada área superficial total y un considerable volumen mesoporoso, reflejándose al mostrar los valores máximos en eficiencia de adsorción bajo todas las condiciones evaluadas (Tabla 5.6). Por lo tanto, a partir de la Figura 5.18a, se concluye que la capacidad de adsorción del colorante se correlaciona estrechamente con el área superficial accesible determinada mediante N_2 a 77 K (excluyendo la contribución de la ultramicroporosidad), consolidándose esta propiedad como un parámetro crítico en el diseño y evaluación de materiales adsorbentes.

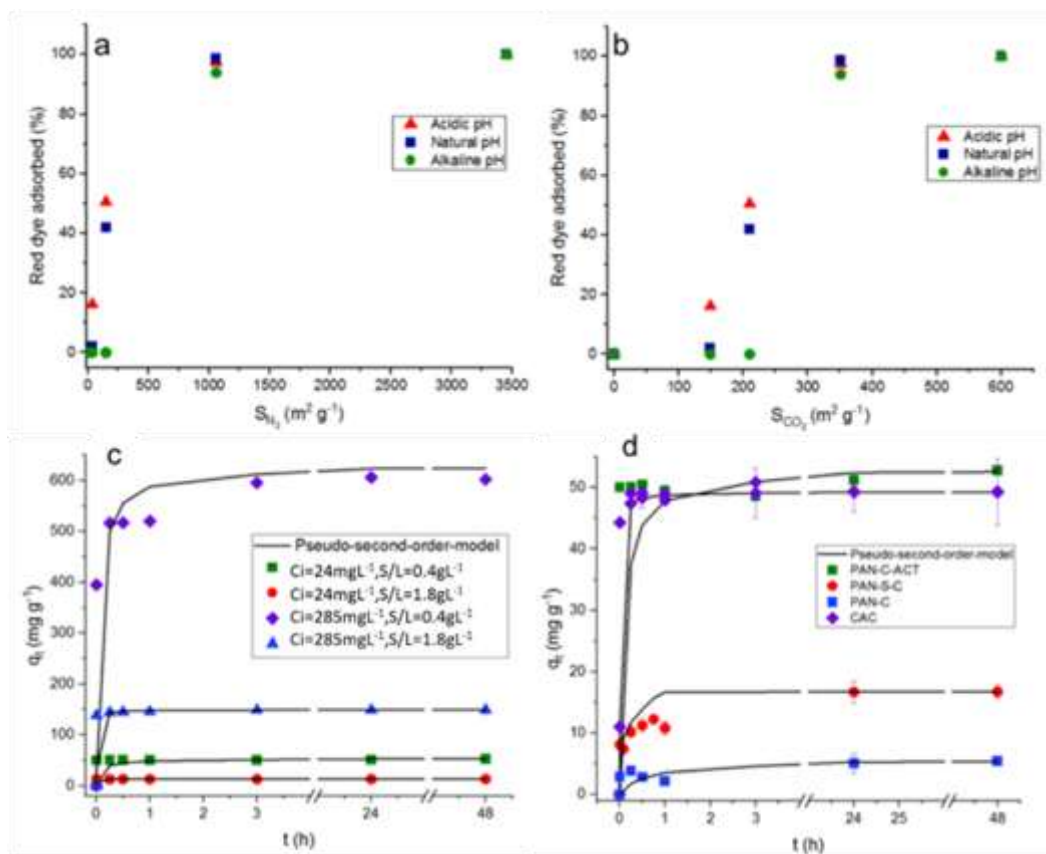


Figura 5.18. Gráficas superiores: Influencia del área superficial a) N_2 a 77 K y b) CO_2 a 273 K, en la adsorción de colorante a 48 h (pH, 1,9-2,3; 6-6,8; 11,8-12,6, C_i , 230 - 285 $mg L^{-1}$ and S/L , 0,43-0,53 $g L^{-1}$). Gráficas inferiores: Cinéticas de adsorción. Las líneas corresponden con el modelo de pseudo segundo orden. c) Efecto de la concentración inicial (C_i = 24 y 285 $mg L^{-1}$) y dosis de adsorbente (0,45-0,47 y 1,86-1,89 $g L^{-1}$) en la capacidad de adsorción de PAN-C-Act a pH 2 y 298 K. d) Efecto del adsorbente en la cinética de adsorción a 298 K (C_i = 24-28 $mg L^{-1}$ y 0,43-0,53 $g L^{-1}$)

5.6.3 Efecto de la concentración inicial y de la dosis de adsorbente

La concentración inicial del colorante, la cual varió en el rango de 24 - 28 $mg L^{-1}$ a 231 - 285 $mg L^{-1}$, y en función de las propiedades del carbón, afectó significativamente en la capacidad de adsorción, como se muestra en la Tabla 5.6. Para condiciones fijas de pH y relación sólido/líquido (S/L), se observó que un incremento en la concentración inicial del colorante condujo, en general, a un aumento en la capacidad de adsorción para todos los carbones. Se alcanzaron valores máximos de 70,5 $mg g^{-1}$ para PAN-C, 252,7 $mg g^{-1}$ para PAN-S-C, 602,3 $mg g^{-1}$ para PAN-C-Act y 556,1 $mg g^{-1}$ para CAC, bajo condiciones ácidas (pH $\approx$ 2), $S/L \approx$ 0,5 $g L^{-1}$ y concentración inicial en el rango de 231 - 285 $mg L^{-1}$. Esta tendencia también se evidenció en los estudios cinéticos de adsorción para PAN-C-Act, a distintas concentraciones iniciales y dosis del adsorbente, como se observa en la Figura 5.18c.

En cuanto a la influencia de la dosis del adsorbente, se identificó un efecto positivo sobre el porcentaje de eliminación del colorante, como se refleja en la Figura 5.17. Al comparar la Figura 5.17a y Figura 5.17b, así como la Figura 5.17c y Figura 5.17d, se observa un incremento generalizado en la eficiencia de adsorción para los materiales PAN-C y PAN-S-C, especialmente en condiciones de pH ácido y natural, e incluso bajo condiciones alcalinas con concentración inicial más baja (24 - 28 $mg L^{-1}$). El aumento en la dosis de adsorbente

proporciona una mayor disponibilidad de sitios activos en la superficie del material, lo que favorece el incremento del porcentaje de adsorción, fenómeno corroborado en la Tabla 5.6.

No obstante, se evidenció que la capacidad de adsorción (mg g^{-1}) presenta una tendencia decreciente con el incremento de la dosis de adsorbente en carbones porosos como PAN-C-Act, como se observa tanto en la Tabla 5.6 como en la Figura 5.18c.

La Figura 5.18d presenta los datos cinéticos de adsorción del colorante rojo para los carbones, mostrando el efecto del tipo de adsorbente sobre la adsorción del colorante a 298 K durante 48 h ($C_i = 24\text{--}28 \text{ mg L}^{-1}$; $S/L = 0,43\text{--}0,53 \text{ g L}^{-1}$). Entre todos los materiales analizados, PAN-C-Act y el carbón activado comercial (CAC) mostraron los mejores resultados, alcanzando los mayores porcentajes de eliminación del colorante.

5.6.4 Modelización de la cinética de adsorción

Los estudios cinéticos resultan fundamentales, ya que proporcionan información relevante sobre el mecanismo que rige el proceso de adsorción [198]. En la Figura 5.18d se muestra el efecto del tiempo en la capacidad de adsorción del colorante rojo por parte de los carbones porosos bajo condiciones de pH ácido ($\text{pH} \approx 2$). Se observa una adsorción rápida durante los primeros minutos, alcanzándose la capacidad máxima de adsorción a las 24 h para PAN-C, 3 h para PAN-S-C y tan solo 15 minutos para PAN-C-Act, en todos los ensayos realizados. PAN-C-Act presenta una capacidad de adsorción ligeramente superior en comparación con el carbón activado comercial (CAC), lo que se refleja en la Figura 5.18d por lo que PAN-C-Act posee una cinética de adsorción más favorable.

Las Tabla 5.6 y Tabla 5.7 presentan los parámetros cinéticos ajustados a los modelos de pseudo-segundo orden e intraparticular, respectivamente, junto con sus coeficientes de determinación correspondientes. Los bajos valores de R^2 obtenidos para el modelo de pseudo-primer orden indican que dicho modelo no describe adecuadamente los datos experimentales. En contraste, el modelo cinético de pseudo-segundo orden mostró un mejor ajuste para la mayoría de los materiales, con coeficientes de determinación superiores a 0,96, excepto en el caso de PAN-C a pH natural (Tabla 5.6).

En lo que respecta al mecanismo de difusión del colorante, se observó que en los materiales PAN-C y PAN-S-C la adsorción ocurre mediante un proceso en dos etapas: transferencia de masa externa seguida por difusión intraparticular, como lo indica el ajuste al modelo de difusión intraparticular (Tabla 5.7). PAN-C-Act y CAC exhiben un mecanismo de adsorción en dos etapas, comenzando con una rápida adsorción del colorante en el carbón. Sin embargo, estos materiales no se ajustan adecuadamente al modelo de difusión intraparticular, dado que sus coeficientes de determinación son, en general, inferiores a 0,5.

En términos generales, se observa una buena concordancia entre las capacidades de adsorción calculadas y experimentales bajo el modelo cinético de pseudo-segundo orden (Tabla 5.6, Figura 5.18c, Figura 5.18d). La adsorción está influenciada por diversos factores, tales como las propiedades texturales y superficiales del adsorbente, la naturaleza de los grupos funcionales presentes en la superficie, las interacciones adsorbato-adsorbente y el proceso de difusión del adsorbato dentro de la matriz porosa. Los resultados obtenidos en este estudio sugieren que el proceso global de adsorción del colorante rojo está principalmente controlado por interacciones químicas entre el adsorbato y la superficie del carbón.

Tabla 5.7. Condiciones experimentales y parámetros del modelo de difusión intraparticular para los ensayos de adsorción de colorante rojo.

Muestra	Parámetros experimentales			Modelo intraparticular de difusión					
	pH	S/L (g L ⁻¹)	C _i (mg L ⁻¹)	Primera etapa			Segunda etapa		
				K _{1d} (mg g ⁻¹ h ^{-0,5})	I ₁ (mg g ⁻¹)	R ²	K _{2d} (mg g ⁻¹ h ^{-0,5})	I ₂ (mg g ⁻¹)	R ²
CAC	2,0	0,53	24	61,35	18,24	0,50	0,06	44,78	0,03
	2,0	0,44	250	503,67	190,16	0,55	6,02	516,29	0,79
	2,0	1,76	24	16,53	5,63	0,44	0,11	12,45	0,41
	2,0	1,91	250	176,73	59,34	0,44	0,12	128,92	0,02
	6,1	0,5	25	80,07	20,36	0,58	0,06	54,34	0,14
	6,5	0,46	234	553,11	66,56	0,85	25,43	362,05	0,67
	6,0	1,75	24	19,001	5,47	0,47	0,04	13,23	0,59
	6,5	1,74	236	175,85	59,12	0,44	0,05	130,55	0,01
	12,6	0,43	25	79,60	16,14	0,54	0,67	45,06	0,19
	12,1	0,45	259	317,18	114,40	0,76	24,67	371,74	0,77
	12,6	1,74	26	71,14	16,97	0,61	0,86	44,12	0,29
	12,1	1,78	260	378,18	98,76	0,80	24,70	371,14	0,77
PAN-C	2,0	0,44	24	5,51	1,23	0,57	0,51	2,15	0,93
	2,3	0,45	256	89,38	10,25	0,84	6,49	21,47	0,90
	2,0	1,70	24	47,13	8,62	0,67	3,06	26,87	0,99
	2,0	1,87	256	20,32	2,94	0,95	0,10	20,62	0,03
	6,0	0,44	24	0,28	0,01	0,96	0,02	0,35	0,92
	6,5	0,48	231	—	—	—	—	—	—
	6,1*	1,87	24	0,47	0,27	0,85	—	—	—
	6,5	1,8	231	—	—	—	—	—	—
	11,9	0,4	28	—	—	—	—	—	—
	11,8	0,4	278	—	—	—	—	—	—
	11,8	1,8	28	—	—	—	—	—	—
	11,8	1,8	259	—	—	—	—	—	0,92
PAN-S-C	2,0	0,46	24	11,68	3,77	0,62	1,28	10,35	0,93
	2,0	0,46	247	355,72	93,88	0,52	0,72	249,18	0,99
	2,0	1,86	24	13,22	1,05	0,96	0,47	10,80	0,72
	2,0	1,84	256	258,27	41,39	0,42	1,08	107,45	0,94
	6,0	0,47	25	8,04	1,62	0,91	—	—	—
	6,8	0,4	252	89,38	0,76	0,99	11,15	43,40	0,56
	6,1	1,90	25	9,04	0,31	0,93	0,73	4,25	0,73
	6,8	1,84	252	102,09	4,50	0,88	1,07	58,28	0,63
	12,0	0,4	25	—	—	—	—	—	—
	12,1	0,4	258	—	—	—	—	—	—
	12,0	1,85	28	3,49	1,01	0,67	0,02	3,54	0,04
	12,1	1,8	244	68,53	14,13	0,63	0,03	44,08	0,09
PAN-C-Act	1,9	0,45	24	44,81	23,55	0,38	0,41	49,65	0,89
	1,9	0,47	285	736,27	168,26	0,56	12,85	529,11	0,60
	1,9	1,86	24	11,39	6,01	0,38	0,02	12,83	0,84
	1,9	1,89	285	181,03	60,86	0,37	0,59	145,57	0,65
	6,1	0,46	25	48,72	23,48	0,42	0,15	51,4	0,12
	6,7	0,49	246	351,37	223,0	0,48	1,93	515,53	0,27
	6,1	1,86	25	16,28	5,8	0,34	0,01	13,28	0,04
	6,7	1,88	246	115,07	58,85	0,39	0,20	129,25	0,49
	11,9	0,47	25	65,86	23,11	0,35	0,09	52,48	0,32
	12,0	0,48	265	552,79	274,65	0,25	0,28	560,43	0,30
	11,9	1,85	25	16,12	5,83	0,34	0,09	12,92	0,34
	12,0	1,90	265	140,21	69,01	0,25	0,01	139,09	0,47

6 OPTIMIZACIÓN ESTRUCTURAL DE CARBONES MULTIFUNCIONALES

*Los resultados de este capítulo se recogen en el artículo (pendiente de publicación): Separation and Purification Technology: Lidia Domínguez-Ramos^{1,2,3}, Diego Gómez-Díaz¹, M. Sonia Freire¹, Giulio Malucelli⁴, Massimo Lazzari^{2,3} and Julia González-Álvarez¹. Effect of fabrication conditions on the porous structure of polyacrylonitrile-derived carbons and their influence on dye adsorption and gas separation. Journal of Industrial and Engineering Chemistry (En revisión)

¹Departamento de Ingeniería Química, ETSE, Universidade de Santiago de Compostela, Rua Lope Gómez de Marzoa s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain.

²Departamento de Química Física, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, Avenida das Ciencias s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain

³Centro Singular de Investigación en Química Biolóxica e Materiais Moleculares (CiQUS), Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain

⁴Department of Applied Science and Technology, Politecnico di Torino, Viale Teresa Michel 5, 15121 Alessandria, Italy

6.1 ANTECEDENTES

En el Capítulo 6 se llevó a cabo una investigación más exhaustiva de como los parámetros de fabricación de los carbones influyen en sus propiedades texturales y superficiales, así como en su capacidad de adsorción de dióxido de carbono y de colorante. Para ello se fabricaron carbones a diferentes temperaturas de pirólisis, relaciones de dopante y activador.

6.2 DISEÑO Y FABRICACIÓN DE CARBONES POROSOS

Los carbones fabricados en este capítulo se muestran en la Tabla 6.1 que recoge los parámetros experimentales de fabricación estudiados en este capítulo. La metodología de fabricación se detalla en la sección 4.1.

Tabla 6.1. Condiciones experimentales de fabricación de los carbones y sus composiciones.

Material (PAN-T-S-KOH) ^a	Temperatura (K)	PAN:S	C:KOH	Composición (peso %) ^b			
				C	N	O	S
PAN-873-2-0	873	1:2	1:0	65,8	1,7	17,1	15,4
PAN-1123-2-0	1123	1:2	1:0	77,3	2,8	16,4	3,5
PAN-998-4-0	998	1:4	1:0	70,9	7,1	15,7	6,2
PAN-873-0-2	873	1:0	1:2	72,8	15,4	11,8	0
PAN-1123-0-2	1123	1:0	1:2	92,6	5,9	1,5	0
PAN-873-4-2	873	1:4	1:2	75,3	13,1	10,3	1,3
PAN-1123-4-2	1123	1:4	1:2	-	-	-	-
PAN-873-2-4	873	1:2	1:4	66,3	23,6	6,2	3,9
PAN-1123-2-4	1123	1:2	1:4	85,3	10,2	2,8	1,6
PAN-998-0-4	998	1:0	1:4	91,1	8,3	0,6	0
PAN-998-4-4	998	1:4	1:4	-	-	-	-
PAN-998-2-2	998	1:2	1:2	-	-	-	-

^a T es la temperatura de carbonización/activación, S es la relación de S en PAN:S, y KOH es la relación de activante en C:KOH; ^b determinado por XPS.

6.3 CARACTERIZACIÓN

6.3.1 Punto de carga cero

La Figura 6.1 muestra la determinación de este parámetro para tres carbones derivados de PAN fabricados bajo diferentes condiciones experimentales, correspondiendo a la intersección con la diagonal mostrada en el gráfico. Se puede observar que dependiendo de las condiciones de fabricación/activación, los valores determinados del punto de carga cero muestran diferencias notables. Este procedimiento se ha aplicado a todos los materiales fabricados en este capítulo, y los resultados se presentan en la Tabla 6.2.

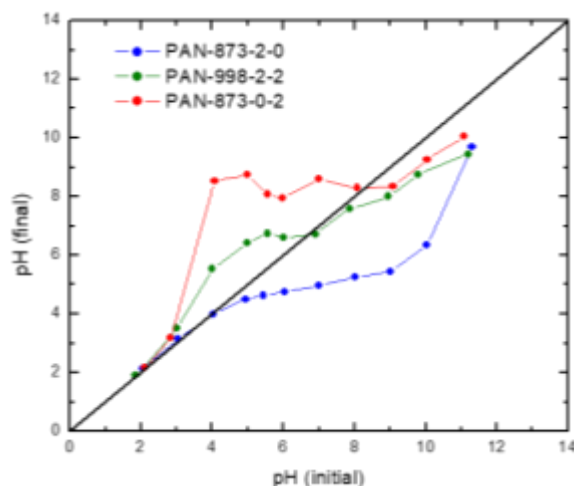


Figura 6.1. Punto de carga cero (pH_{PZC}) de los carbones.

Aunque resulta difícil extraer conclusiones sobre la influencia de las diferentes variables modificadas durante el proceso de fabricación del carbón, se puede concluir que un aumento de la temperatura tiende a elevar el valor del pH_{PZC} . Con respecto al papel de la presencia de azufre o KOH, resulta complejo extraer conclusiones directas. En el Capítulo 5 se concluyó que el carácter de la superficie del carbón puede influir en el fenómeno de adsorción, ya que el CO_2 tiende a comportarse como un ácido de Lewis.

Tabla 6.2. Valores determinados de pH_{PZC} de los carbones.

Material (PAN-T-S-KOH)	pH_{PZC}
PAN-873-2-0	3.8
PAN-1123-2-0	5.6
PAN-998-4-0	7.4
PAN-873-0-2	8.3
PAN-1123-0-2	7.2
PAN-873-4-2	2.5
PAN-1123-4-2	7.4
PAN-873-2-4	3.5
PAN-1123-2-4	4.4
PAN-998-0-4	7.6
PAN-998-4-4	7.4
PAN-998-2-2	6.5

6.3.2 Análisis XPS

La incorporación efectiva de diferentes grupos funcionales en los carbones se siguió mediante XPS (espectros seleccionados en la Figura 6.2; las composiciones de carbono C-N-O-S se resumen en la Tabla 6.1). Se observó la formación de grupos que contienen N procedentes de los monómeros de acrilonitrilo, grupos que contienen O por la etapa de estabilización oxidativa, y grupos que contienen S por la adición directa de azufre. Las señales XPS de alta resolución de N1s y S2p también nos permitieron revelar la presencia de grupos específicos, tales como sulfona C-SO₂-C y puentes de sulfuro C-S-C (pico centrado alrededor de 168 y 164 eV, respectivamente) [60], y grupos piridínicos y pirrólicos (pico deconvolucionado centrado alrededor de 398,4 y 400,6 eV, respectivamente) [199]. Con respecto a los grupos C, especialmente los enlaces C=C y C-C, con picos alrededor de 284,5 y 286 eV, pero también tipo éter (C-O, 288 eV) y carbonilo (C=O, 290 eV) están presentes en todos los carbones. La cantidad relativa de estos grupos funcionales específicos dentro de cualquier elemento es constante. Por otro lado, la cantidad de cada familia de grupos funcionales, es decir, la incorporación de N, O y S en los carbones, depende fuertemente de las condiciones de fabricación.

Como tendencia general, la cantidad de grupos que contienen S parece depender de la relación azufre: PAN y las condiciones finales de temperatura de tratamiento, con el valor más alto de 15,4% en peso para 873 K (PAN-873-2-0). Por el contrario, la activación reduce el contenido de azufre, con los valores residuales más bajos para la mayor relación KOH:carbono y temperatura de activación. El contenido de nitrógeno, en el rango 0.6-17.1% en peso, se ve afectado por las temperaturas de tratamiento, con la menor cantidad residual de grupos que contienen N en los carbones activados no sometidos a sulfuración y activados hasta 1123 K (PAN-1123-0-2). Como se esperaba, el contenido de grupos que contienen O aumenta con la activación y es inversamente proporcional a la temperatura de tratamiento, con la mayor cantidad de 23,6% en peso de O para PAN-873-2-4.

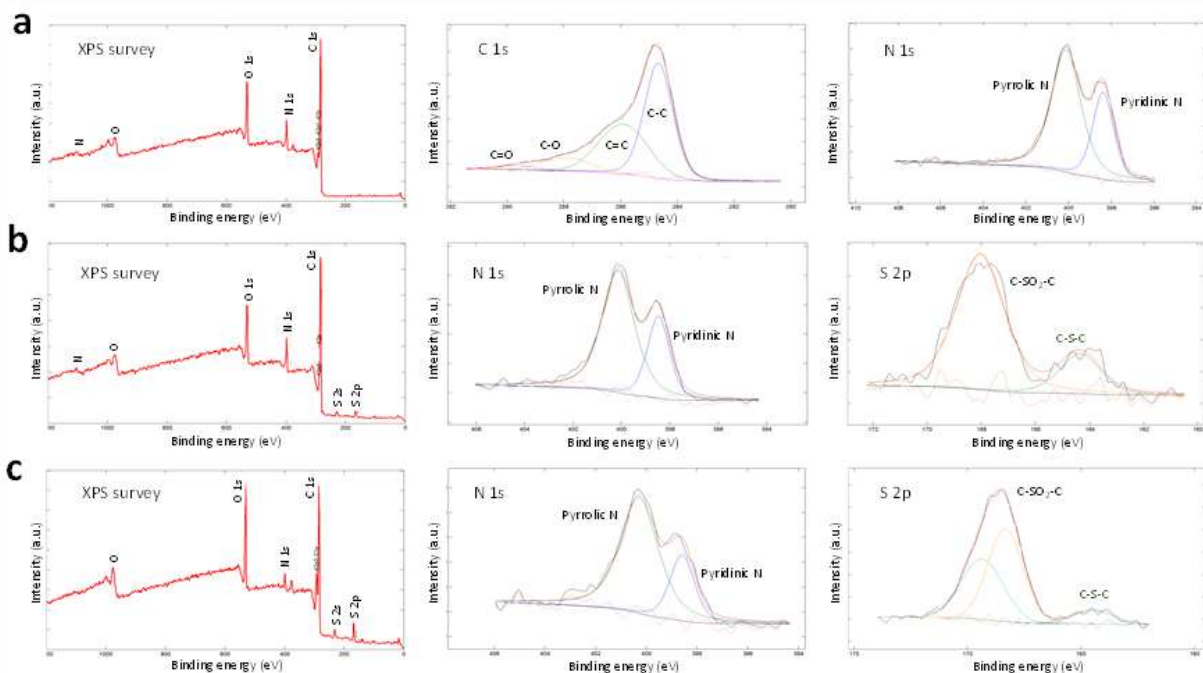


Figura 6.2. Espectros XPS de a) PAN-873-0-2, b) PAN-873-2-4 y c) PAN-873-2-4.

6.3.3 Análisis SEM

A partir del análisis SEM, es posible reconocer algunas características morfológicas estructurales comunes que dependen estrictamente de los procesos de activación y, especialmente, de sulfuración (Figura 6.3). La carbonización sin dopaje de azufre produce carbones con una superficie compacta y lisa, aparentemente sin mesoporosidad (Figura 6.3d,e,l). Por el contrario, la presencia de azufre actúa como un oxidante suave, estabilizando la morfología y dando lugar a partículas vesiculadas en el rango de 50-200 nm. Como un parámetro adicional que afecta la morfología, las temperaturas de activación más altas parecían favorecer la formación de agregados globulares más grandes, con casi ningún efecto de la relación PAN:azufre y carbon:KOH en sus estructuras vesiculares.

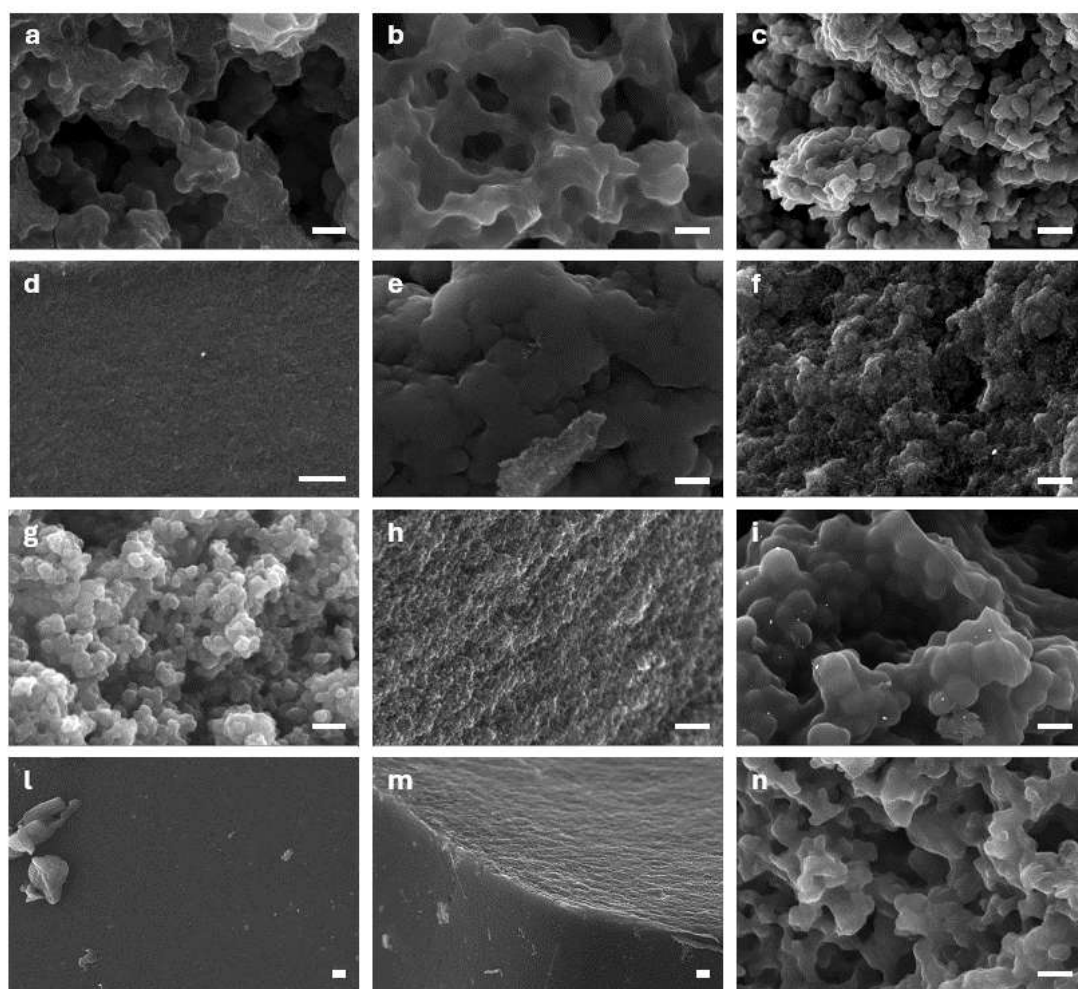


Figura 6.3. Imágenes SEM de los carbones: a) PAN-873-2-0; b) PAN-1123-2-0; c) PAN-998-4-0; d) PAN-873-0-2; e) PAN-1173-0-2; f) PAN-873-4-2; g) PAN-1123-4-2; h) PAN-873-2-4; i) PAN-1123-2-4; l) PAN-998-0-4; m) PAN-998-4-4; n) PAN-998-2-2. En todas las imágenes la relación a escala es de 200 nm.

6.3.4 Área superficial y tamaño de poro

En relación con las características relacionadas con la estructura porosa y la superficie específica generada en los diferentes carbones, la Figura 6.4 muestra en los gráficos (a)-(d) las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K. A primera vista, se observan isotermas con diferentes formas, lo que está claramente relacionado con la estructura de poros y específicamente con la distribución del tamaño de poros presente en los materiales fabricados.

Primero, el gráfico (a) en la Figura 6.4 muestra el comportamiento observado para carbones no activados con KOH, pero en los que se utilizaron diferentes temperaturas de carbonización en presencia de azufre. Se puede observar que la cantidad adsorbida es relativamente baja, y la forma de la isoterma es similar al tipo II, que se asocia con sólidos no porosos o macroporosos. Para estos sólidos (PAN-873-2-0, PAN-1123-2-0 y PAN-998-4-0), se observa la presencia de una rodilla, que corresponde a la formación de la monocapa y la posterior adsorción de multicapas. El espesor de la multicapa adsorbida generalmente parece aumentar sin límite cuando $P/P_0 = 1$. Se observa que al aumentar la temperatura utilizada para la preparación de los carbones, la cantidad de N_2 adsorbida aumenta significativamente, lo que inicialmente indica la generación de una mayor superficie específica.

Como puede verse en los otros gráficos incluidos en la Figura 6.4 (b-c), que muestran las isotermas de adsorción de N_2 para carbones activados con KOH, la cantidad adsorbida es significativamente mayor. Esto es consistente con el hecho de que la activación del carbono típicamente conduce a un aumento en la estructura porosa disponible [200] y, consecuentemente, a un aumento en la superficie específica.

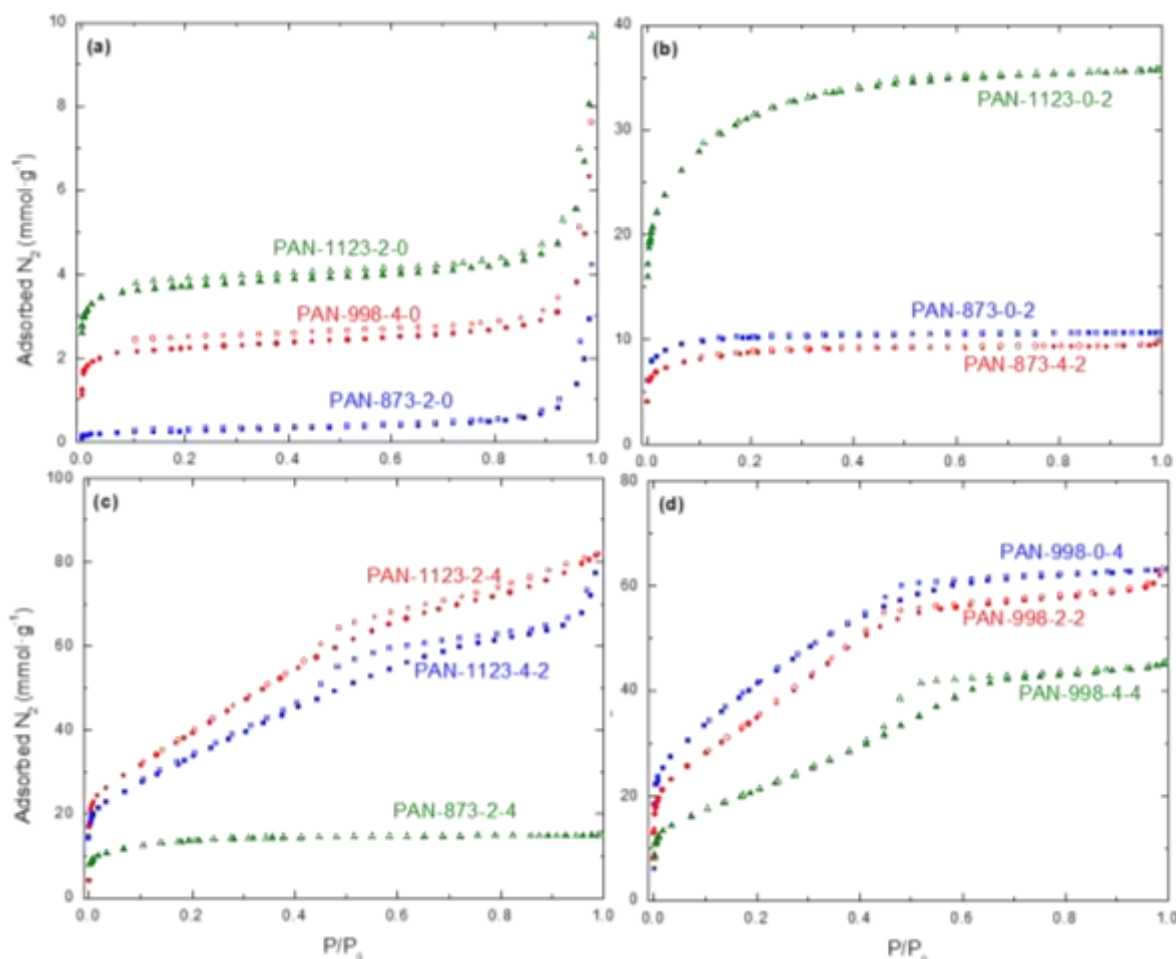


Figura 6.4. Isotermas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K de los carbones fabricados en este capítulo.

Dentro de los carbones fabricados en ausencia de azufre (PAN-873-0-2, PAN-1123-0-2 y PAN-998-0-4 en los gráficos (b) y (d)), se observa que PAN-873-0-2 y PAN-1123-0-2 muestran isotermas tipo I, y específicamente de tipo Ib, mientras que el material PAN-998-0-4 muestra una isoterma bastante diferente que concuerda con el tipo IVa. La isoterma I está relacionada

en este tipo de materiales principalmente con sólidos microporosos, ya que tiende a generar una monocapa adsorbida debido a la dificultad de generar multicapas en poros de diámetro pequeño. En el caso de estos materiales y especialmente en PAN-1123-0-2, el rango en el que se forma la rodilla es mucho mayor, lo que debe clasificarse como isothermas tipo Ib. Este tipo de isoterma más específico está relacionado con sólidos microporosos, pero en los que este tipo de poro tiende a incluirse en el tipo supramicroporoso (diámetros mayores de 0,7 nm). Se observa claramente que el rango de presiones relativas durante la rodilla es mucho mayor para PAN-1123-0-2 que para PAN-873-0-2, por lo que un aumento de la temperatura (manteniendo constante la cantidad de agente activador) tiende a generar poros de mayor diámetro. La isoterma mostrada por el material PAN-998-0-4 muestra diferencias importantes con las analizadas previamente, ya que se observa un aumento continuo en la cantidad de nitrógeno adsorbido, y la meseta se alcanza a presiones relativas bastante altas. También aparece la formación de un pequeño bucle de histéresis. Este tipo (IVa) de isoterma de adsorción se observa generalmente para materiales que tienen principalmente una estructura porosa formada por mesoporos. La formación de este tipo de sólidos se generaría por el uso de una mayor cantidad de agente activador, lo que estaría de acuerdo con las conclusiones alcanzadas en estudios previos [201].

En el análisis del papel desempeñado por la presencia de azufre en la estructura porosa de los carbones, la comparación de las isothermas correspondientes a los sólidos PAN-873-0-2 y PAN-873-4-2 (gráfico (b) en la Figura 6.4) no muestra prácticamente diferencias en relación con la forma y magnitud de las isothermas. Por lo tanto, se generan materiales microporosos independientemente de la presencia de azufre. Por otro lado, cuando el material se fabrica de la misma manera, pero a una temperatura más alta (PAN-1123-4-2), se puede observar que la forma de la isoterma (tipo IVa) cambia en comparación con el PAN-1123-0-2, por lo que un aumento de temperatura en presencia de azufre juega un papel importante, aumentando el tamaño de los poros a valores correspondientes a mesoporos. En el Capítulo 5, PAN-C-Act se preparó con una relación carbón:KOH de 1:4 y PAN-S-C con una relación PAN:S de 1:4, ambos se prepararon a una temperatura de 1073 K. Estos materiales también mostraron una isoterma tipo IVa. Cuando se evaluó el efecto de la temperatura (PAN-873-0-2 y PAN-1123-0-2) en ausencia de azufre, se observó un aumento muy significativo en la cantidad de nitrógeno adsorbido (lo que provocará un aumento en la superficie específica) pero no en la forma, y por lo tanto en el tipo de isoterma.

Una comparación interesante involucra la isoterma correspondiente a PAN-873-2-4 con la mencionada anteriormente para PAN-873-4-2, ya que esta última mostró un sólido altamente microporoso, y cuando se invierten las cantidades de KOH y azufre, se obtiene el mismo tipo de material microporoso y con una magnitud similar en la cantidad absorbida. Por lo tanto, el papel de la cantidad de KOH no parece tener un peso importante (en presencia de azufre), y por otro lado, puede parecer que la temperatura sí lo tiene. Este hecho se confirma analizando la isoterma perteneciente a PAN 1123-2-4 con las mismas condiciones que PAN-873-2-4 pero utilizando una temperatura de activación más alta. En este caso, como ya ocurrió en el material PAN1123-4-2, se observa la generación de un sólido mesoporoso y alcanza valores ligeramente superiores a PAN-1123-4-2, probablemente causado por una mayor presencia de KOH. Basado en los comportamientos descritos incluidos en la Figura 6.4, al aumentar la temperatura de activación y comparar las isothermas de los materiales PAN-873-4-2 y PAN-1123-2-4, y por otro lado las de PAN-873-2-4 y PAN-1123-2-4, se puede concluir que la temperatura juega un papel muy importante en las características del diámetro de los poros que se generan en los

carbones. Un aumento de temperatura tiende a aumentar la presencia de mesoporosidad [202]. En el caso de carbones activados con una menor relación de KOH (PAN-1123-0-2 y PAN-873-0-2), un aumento de temperatura no muestra un cambio en el tipo de isoterma (causado por un aumento en la mesoporosidad), pero sí muestran una rodilla más ancha para alta temperatura, lo que estaría relacionado con un aumento en el tamaño de los poros dentro de la microporosidad [203].

El gráfico (d) en la Figura 6.4 muestra las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K para materiales activados a una temperatura intermedia y variando las cantidades de agente activador (KOH) y azufre (S). En todos los casos, se observó la generación de carbones activados con características mesoporosas. La comparación de las isotermas de los materiales PAN-1123-0-2 y PAN-998-0-4 muestra que un sólido mesoporoso se puede obtener a temperaturas ligeramente más bajas si se aumenta la cantidad de KOH. Este comportamiento concuerda con los resultados obtenidos con las mismas condiciones experimentales de presencia de KOH y S a 1073 K mostrados en el Capítulo 5.

Finalmente, PAN-998-4-4 y PAN-998-2-2 dan una idea de la influencia de la cantidad de KOH y S manteniendo la relación entre ellos. Se observa que en ambos casos los sólidos son mesoporosos, pero la cantidad de nitrógeno adsorbido es significativamente mayor en el caso del uso de las cantidades más pequeñas de estos productos químicos. Este comportamiento podría estar relacionado con el hecho de que una gran cantidad de KOH y S pueden causar poros de gran diámetro que provocan una disminución global en la superficie específica. Las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno se han utilizado para obtener más información sobre la estructura porosa de estos carbones basados en PAN, y específicamente para la determinación de la superficie específica utilizando la ecuación de BET, así como el volumen de huecos correspondiente a los microporos y mesoporos. Esta información se incluye en la Tabla 6.3. Como se indicó previamente, la superficie específica producida en los diferentes materiales está relacionada con la cantidad de nitrógeno que adsorbe, aunque está limitada al rango de presión relativa utilizado para el ajuste BET. El uso de un agente activador (KOH) resultó en un aumento significativo en la superficie específica determinada utilizando las isotermas de adsorción de N₂. Por ejemplo, se puede observar un aumento de más de 1000 m² g⁻¹ cuando se añadió KOH a PAN-873-2-0 para producir PAN-873-2-4. La misma tendencia se observa en la comparación entre PAN-1123-2-0 y PAN-1123-2-4 (aumento de 2878 m² g⁻¹), o entre PAN-998-4-0 y PAN-998-4-4 (aumento de 1510 m² g⁻¹).

Tabla 6.3. Características estructurales de los carbones fabricados partir de PAN.

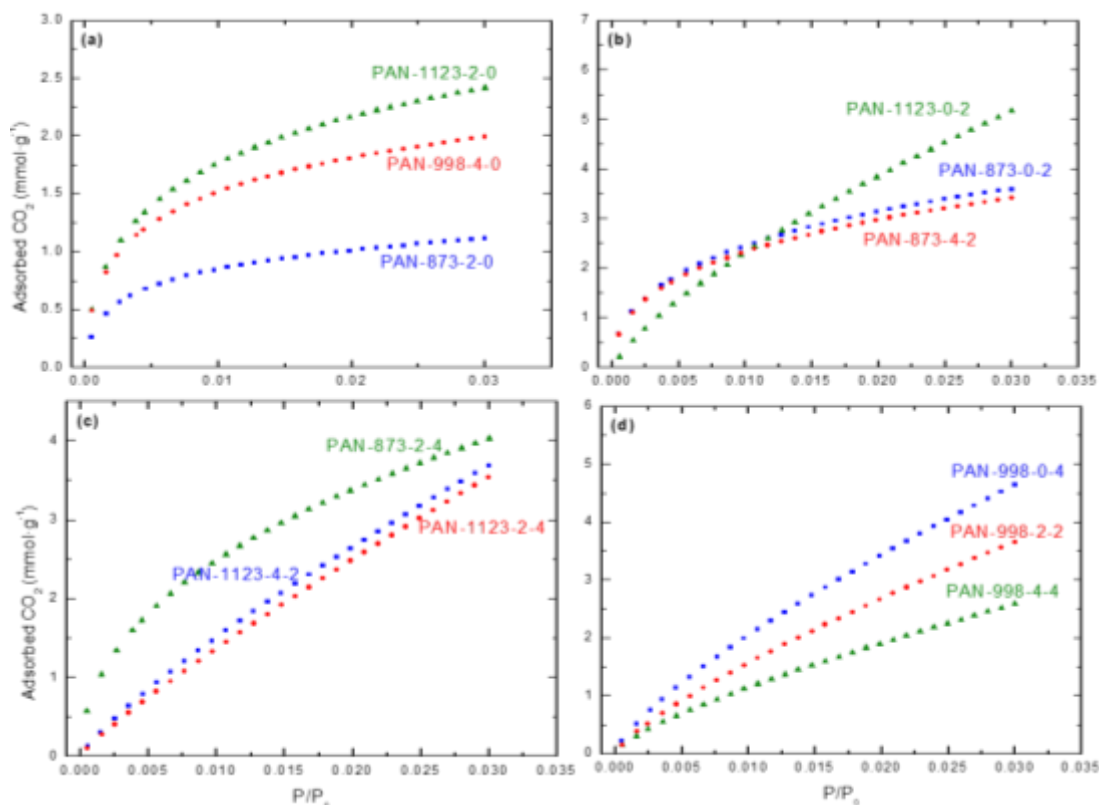
Material (PAN-T-S-KOH)	S _{BET} ^a (m ² g ⁻¹)	S _{BET} ^b (m ² g ⁻¹)	V _{total} (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	Microporosidad (%)
PAN-873-2-0	20,7	444,6	0,130	0,130	0,000	0
PAN-1123-2-0	316,8	227,5	0,279	0,223	0,056	20,1
PAN-998-4-0	191,7	181,2	0,219	0,201	0,018	8,2
PAN-873-0-2	865,1	319,8	0,368	0,032	0,336	91,3
PAN-1123-0-2	2462,4	581,3	1,240	0,328	0,912	73,5
PAN-873-4-2	692,0	297,3	0,331	0,058	0,273	82,5
PAN-1123-4-2	2723,0	496,5	2,676	2,623	0,053	2,0
PAN-873-2-4	1115,5	352,6	0,519	0,098	0,421	81,1
PAN-1123-2-4	3194,5	593,0	2,828	2,671	0,157	5,6
PAN-998-0-4	3322,0	531,9	2,184	1,651	0,533	24,4
PAN-998-4-4	1701,7	242,9	1,573	1,565	0,008	0,5
PAN-998-2-2	2837,8	428,1	2,134	1,968	0,166	7,8

*a: isotermas con N₂; b isotermas con CO₂

En general, se puede observar que el uso de una temperatura más alta en la etapa de activación tiende a generar una mayor superficie específica cuando las otras variables se mantienen constantes. El mismo comportamiento se observa usualmente cuando la cantidad de agente activador se incrementa en la preparación de carbón activado, lo cual concuerda con estudios previos [204] [205]. Pero analizando el papel del azufre en este parámetro de gran interés para muchas de las aplicaciones de este tipo de materiales, se observa que la presencia de este compuesto genera una disminución en la superficie específica. Por ejemplo, en la comparación de los siguientes pares de materiales PAN-873-0-2/PAN-873-4-2 (20% menor) y PAN-873-2-4/PAN-998-4-4 (51% menor), aunque en el caso del uso de temperaturas más altas (PAN-1123-0-2/PAN-1123-4-2) se observa un ligero aumento (10% mayor). En el Capítulo 5 también se observó que la presencia de azufre en carbones activados a 1073 K y con una relación carbón:KOH de 1:4 causó una disminución en la superficie específica (22% menor), en concordancia con las conclusiones alcanzadas en el presente trabajo. Este comportamiento puede estar claramente influenciado por el papel del azufre, que puede tender a generar poros más grandes [177], lo cual se observa en la Tabla 6.3.

La Tabla 6.3 también muestra los datos correspondientes al volumen generado por cada tipo de poro, y más específicamente el porcentaje de microporosidad. Las conclusiones basándose en la forma de las isothermas, encajan con los resultados determinados para el grado de microporosidad determinado a partir del valor del volumen generado por cada tipo de poro. Específicamente, los materiales PAN-1123-4-2, PAN-998-0-4, PAN-998-4-4 y PAN-998-2-2 muestran alta mesoporosidad, especialmente notable para el material PAN-1123-2-4. Por el contrario, los materiales PAN-873-0-2, PAN-1123-0-2, PAN-873-4-2 y PAN-873-2-4 tienen un carácter altamente microporoso. Estos resultados experimentales indican que dependiendo de las condiciones de operación y la cantidad de agente activador y/o azufre presente en la fabricación, se pueden fabricar carbones con diferente estructura porosa, permitiendo la posibilidad de que este tipo de materiales puedan ser utilizados para diferentes propósitos. De la misma manera se han determinado isothermas de adsorción de dióxido de carbono a 273 K con el fin de obtener más información sobre la estructura porosa de estos materiales.

La Tabla 6.5 muestra las diferentes isothermas obtenidas para la adsorción de dióxido de carbono a 273 K para los diferentes materiales. El comportamiento general es un aumento en la cantidad adsorbida de este gas a medida que aumenta la presión. Aunque parece el mismo tipo de comportamiento, se observan diferencias importantes como en el caso de los analizados previamente en la Tabla 6.4. De la misma manera que se observó en las isothermas de adsorción de N₂, la activación de carbones basados en PAN tiende a aumentar significativamente la cantidad de gas adsorbido en algunos casos.


 Figura 6.5. Adsorciones CO₂ a 273 K de carbones de PAN.

En relación con la forma de las isothermas de CO₂, las correspondientes a los materiales no activados (PAN-1123-2-0, PAN-998-4-0 y PAN-873-2-0) y algunos activados (PAN-873-0-2, PAN-873-4-2 y PAN-873-2-4) muestran un comportamiento similar, con un aumento importante de la cantidad de gas adsorbido a bajas presiones y una tendencia más suave cuando se supera una presión relativa de 0.01. Se observó un comportamiento diferente para los otros materiales sin la presencia de este cambio en la pendiente con el aumento de la presión. Para los carbones activados es claro que el uso de temperaturas superiores a 873 K provoca este cambio en el comportamiento de las isothermas de adsorción de CO₂, observándose una pendiente más constante.

En relación con la información obtenida previamente y mostrada en la Tabla 6.3, el comportamiento obtenido para PAN-873-0-2, PAN-873-4-2 y PAN-873-2-4 estaría relacionado con su carácter altamente microporoso. El grado de microporosidad determinado utilizando las isothermas de adsorción de N₂ muestra valores superiores al 80% para estos materiales. PAN-1123-0-2 muestra un comportamiento intermedio y correspondería a un material ligeramente microporoso (73,5%). Este comportamiento concuerda con conclusiones previas sobre las características porosas de los materiales, ya que estudios anteriores [206] [207] han concluido que el CO₂ tiende a aumentar su adsorción en poros de diámetro pequeño (microporosos y especialmente en ultramicroporos). Por lo tanto, a bajas presiones, el CO₂ tiene una alta afinidad por este tipo de poros y esa es la razón por la que la cantidad adsorbida en estos materiales aumenta a bajas presiones. Una vez que los poros más pequeños se saturan, la pendiente de adsorción con la presión es menor (menor afinidad por poros más anchos). Por esta razón, los otros carbones activados no muestran la rodilla que se observa para los materiales microporosos, y se obtiene un comportamiento más lineal. En el caso de PAN-1123-0-2,

tampoco muestra una rodilla muy evidente, pero su comportamiento es más cercano al de los materiales microporosos a bajas presiones y a los materiales mesoporosos a altas presiones.

Las isothermas de adsorción de CO₂ también se han utilizado para determinar la superficie específica (véase la Tabla 6.3) generada por los poros dentro de la ultramicroporosidad ($D_p < 0,7$ nm) [181]. Estos datos no son consistentes con las conclusiones previas alcanzadas para los carbones no activados (PAN-1123-2-0, PAN-998-4-0, PAN-873-2-0) porque los valores del porcentaje de microporosidad son bajos para este tipo de carbones. Sin embargo, considerando los datos determinados para el CO₂ adsorbido y el volumen correspondiente a los poros de pequeño tamaño, la Tabla 6.3 muestra que la superficie específica debida a los ultramicroporos para los carbones no activados es bastante grande, especialmente cuando se compara con la determinación con N₂. De esta manera, se puede concluir que los carbones no activados tienen una estructura altamente microporosa. Para estos materiales, las isothermas de adsorción de N₂ no se consideran altamente relevantes, ya que la difusión de dichas moléculas en poros de pequeño tamaño es muy limitada.

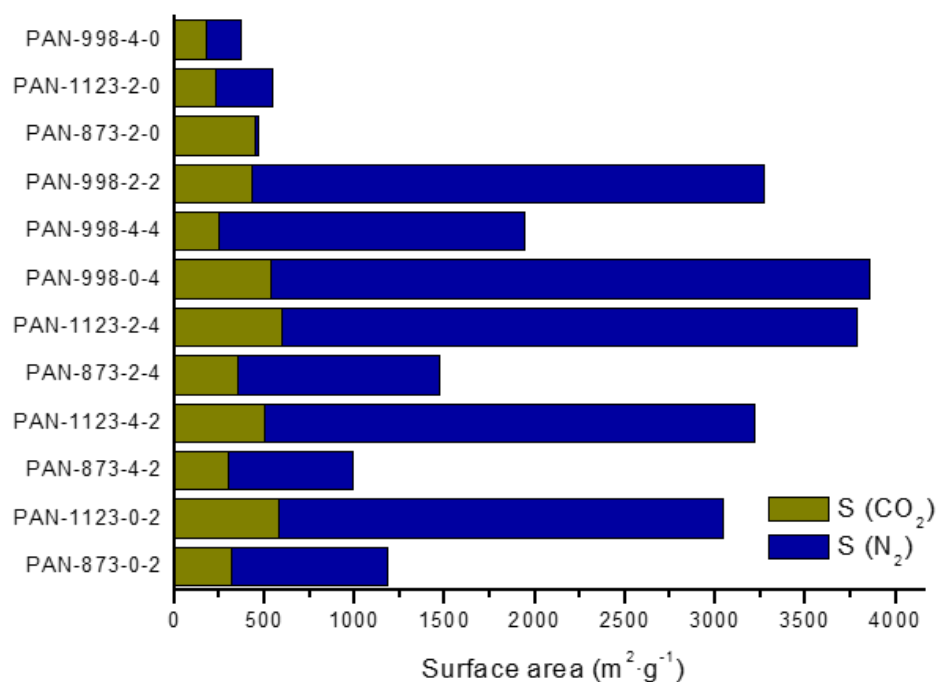


Figura 6.6. Área superficial determinada mediante isothermas de adsorción de N₂ y CO₂.

Para los carbones activados se puede observar que cuando se detecta un aumento en la superficie específica determinada con N₂, también se detecta un aumento en la superficie específica determinada con CO₂ (correspondiente a poros pequeños). Este comportamiento puede deberse al hecho de que al aumentar la temperatura o la cantidad de KOH, aumenta la disponibilidad de la estructura porosa, tanto mesoporos como microporos. En cualquier caso, el aumento observado en la superficie específica determinada por N₂ es siempre mayor que la obtenida utilizando CO₂ (Figura 6.6), por ejemplo, comparando PAN-998-4-0 y PAN-998-4-4 o PAN-1123-2-0 y PAN-1123-2-4. Por esta razón, siempre se observa una disminución en el grado de microporosidad en estos casos.

6.4 APLICACIÓN DE CARBONES DE PAN EN PROCESOS DE SEPARACIÓN DE GASES

Teniendo en cuenta las características previamente mostradas de los carbones basados en PAN bajo diferentes condiciones experimentales, es decir, la presencia de altas superficies específicas, permite considerarlos para su uso en procesos de separación mediante operación de adsorción. Uno de los posibles usos podría ser la separación de gases, en la que la presencia de microporos suele desempeñar un papel importante, especialmente en los procesos de separación de CO_2 [208]. Previamente, ya se ha indicado el diferente comportamiento observado en las isotermas de adsorción mostradas en la Figura 6.5. En esta figura, se puede observar que, dependiendo de la presión utilizada, el carbón que alcanza valores más altos de la cantidad de CO_2 adsorbido varía.

La Figura 6.7 muestra la relación entre la cantidad de dióxido de carbono adsorbido a 15 kPa y el grado de microporosidad de los materiales. El uso de una presión de 15 kPa se justifica por la concentración de CO_2 en corrientes de postcombustión, en las que este gas alcanza bajas concentraciones y, por lo tanto, se vuelve más complicada la adsorción y separación de gases. Los datos experimentales obtenidos a esta presión nos permiten observar claramente la importancia de la microporosidad en la capacidad de adsorción. A medida que aumenta el grado de microporosidad, también aumenta la adsorción de dióxido de carbono. Este comportamiento concuerda con las conclusiones alcanzadas en estudios previos [209] [210] utilizando carbones activados a partir de diferentes precursores de biomasa. Se confirma que la adsorción de este gas en poros pequeños mejora la adsorción [211] y, según estudios previos, también la selectividad con respecto a otros gases [212]. La Figura 6.7 también muestra la variación del tamaño de poro promedio con respecto a la microporosidad, observándose una disminución en este parámetro a medida que aumenta la microporosidad. Este comportamiento debería esperarse, aunque la determinación del diámetro promedio puede estar muy influenciada por la distribución del tamaño de poro.

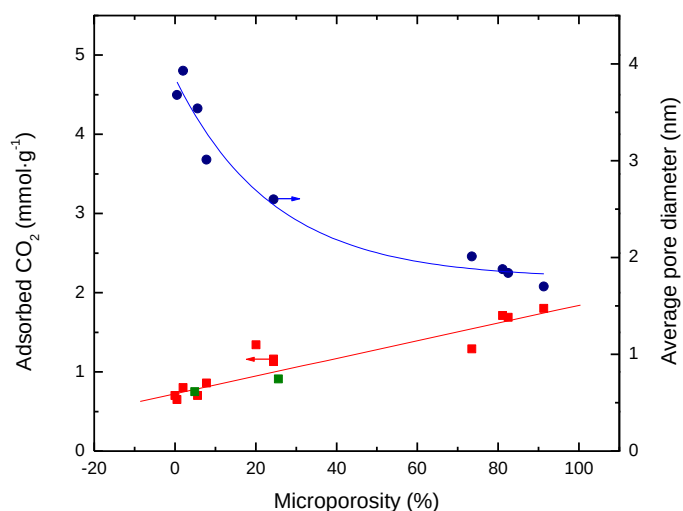


Figura 6.7. Efecto de la microporosidad en la adsorción de CO_2 a 15 kPa y tamaño de poro promedio. Se muestran en comparación datos del Capítulo 5 (■)

Al analizar el papel de la presencia de heteroátomos o grupos funcionales en los materiales, basándonos en la información proporcionada en la Tabla 6.1, no se observa una correlación clara con los valores de adsorción de CO_2 , al contrario de lo que se ha observado al analizar las características de la estructura porosa de los carbones basados en PAN (Figura 6.7). Por lo tanto, se puede concluir que el papel de las características de la estructura porosa tiene un mayor peso

para evaluar su potencial para la adsorción y separación de CO_2 , en comparación con la influencia de la presencia de heteroátomos o la química superficial en estos adsorbentes.

La Figura 6.8 muestra el comportamiento de los modelos de Langmuir y Freundlich para dos adsorbentes fabricados a partir de PAN. Para estos adsorbentes, se puede observar que el modelo de Freundlich tiende a ajustar mejor los datos experimentales. Analizando el comportamiento de todos los carbones fabricados en el presente trabajo, los parámetros de ajuste para ambos modelos se muestran en la Tabla 6.4. También se indica el valor SSR para evaluar la idoneidad del modelo a los datos experimentales. Se observa claramente que para todos los carbones utilizados para la adsorción de CO_2 , el modelo de Freundlich muestra un mejor comportamiento.

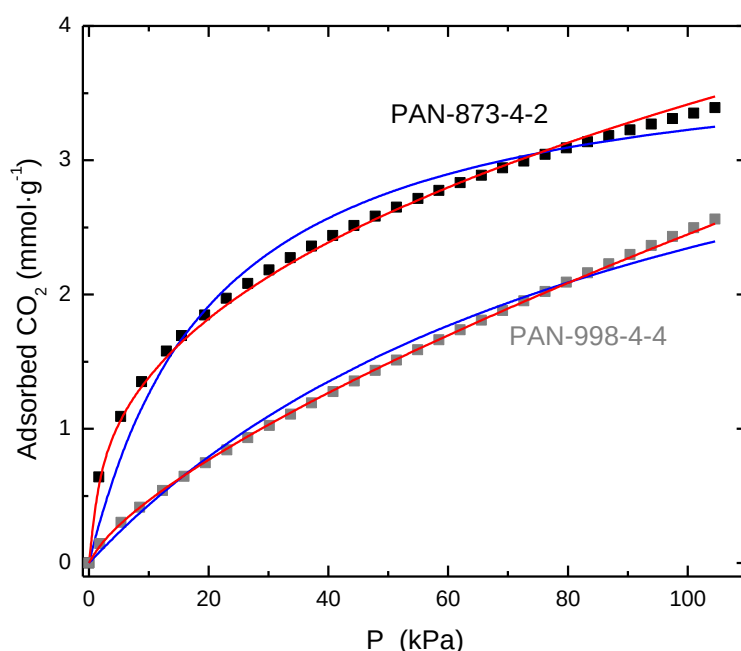


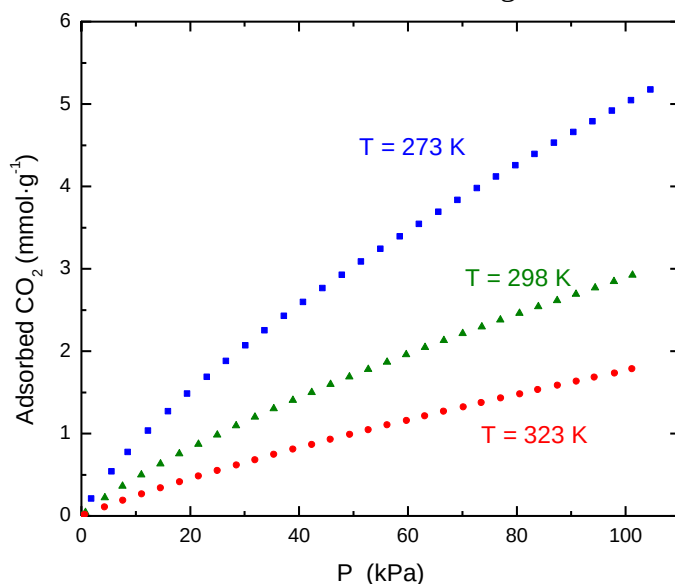
Figura 6.8. Datos experimentales y modelos para isoterma de adsorción de CO_2 . (---) Langmuir, (---) Freundlich.

Considerando el buen rendimiento del modelo de Freundlich para modelar la adsorción de CO_2 en carbones basados en PAN, se pueden analizar los parámetros de ajuste mostrados en la Tabla 6.4 para este modelo, ya que un estudio previo ha concluido que el parámetro nF proporciona información sobre las características superficiales del material [213]. De esta manera, se observa que el parámetro nF alcanza valores más altos para los adsorbentes no activados (valores entre 2,805 y 3,147), lo que indicaría que la superficie de estos materiales es más heterogénea. Esta conclusión es consistente con los resultados obtenidos en el Capítulo 5. Para los carbones activados, se observa que el uso de baja temperatura (873 K) permite alcanzar los valores más altos de este parámetro (que van desde 2,150 hasta 2,561) debido a que el tratamiento de activación no fue muy agresivo. Cuando se utilizaron temperaturas superiores a 873 K, los valores de nF disminuyeron en todos los casos (que van desde 1,133 hasta 1,391), lo que estaría relacionado con una superficie energéticamente más homogénea y apoya el hecho de que la adsorción es de tipo físico. En todos los casos, el valor del inverso de nF toma valores entre 0 y 1, lo que permite concluir que el proceso de adsorción es favorable.

Tabla 6.4. Valores de los parámetros de los modelos de adsorción de isothermas de CO₂ a 273 K.

Material	Langmuir			Freundlich		
	$n_{m,L}$	K_L	SSR	n_F	K_F	SSR
(PAN-T-S-KOH)	(mmol·g ⁻¹)	(kPa ⁻¹)		(-)	(mmol·kPa ⁿ ·g ⁻¹)	
PAN-873-2-0	1,212	0,077	0,045	3,147	0,265	0,027
PAN-1123-2-0	2,703	0,062	0,197	2,805	0,482	0,097
PAN-998-4-0	2,147	0,075	0,139	3,118	0,461	0,073
PAN-873-0-2	4,378	0,045	0,574	2,438	0,573	0,045
PAN-1123-0-2	10,277	0,009	0,318	1,288	0,144	0,104
PAN-873-4-2	3,888	0,049	0,491	2,561	0,566	0,055
PAN-1123-4-2	9,294	0,006	0,142	1,203	0,079	0,007
PAN-873-2-4	4,878	0,034	0,626	2,150	0,469	0,028
PAN-1123-2-4	12,019	0,004	0,068	1,133	0,060	0,006
PAN-998-0-4	8,953	0,009	0,409	1,327	0,140	0,001
PAN-998-4-4	4,561	0,070	0,174	1,391	0,089	0,005
PAN-998-2-2	7,669	0,008	0,220	1,286	0,100	0,001

Por otro lado, con respecto al valor del parámetro K_F , se observa una disminución en su valor con la temperatura utilizada para fabricar los carbones. Valores más altos para este parámetro indican interacciones más fuertes entre el adsorbato y el adsorbente. Considerando tanto los datos experimentales mostrados previamente en la Figura 6.5 como las conclusiones alcanzadas por otros investigadores [208], se ha llevado a cabo trabajo adicional relacionado con procesos de separación de gases por adsorción. Específicamente, para esta parte del trabajo, se han seleccionado aquellos carbones que han mostrado las características más interesantes: a saber, aquellos materiales con alta microporosidad y superficie específica basados en los datos de la Tabla 6.3. Por lo tanto, se han llevado a cabo estudios sobre la adsorción de CO₂ a diferentes temperaturas para obtener más información sobre el proceso de adsorción en este tipo de materiales. La Figura 6.9 muestra un ejemplo de la influencia de la temperatura en la magnitud y forma de las isothermas de adsorción de CO₂. Se puede observar que a medida que aumenta la temperatura a la que ocurre el proceso de adsorción, la cantidad adsorbida disminuye significativamente. Este comportamiento es consistente con un proceso de adsorción física. Con respecto a la forma de la isoterma, no se observan cambios significativos.


 Figura 6.9. Influencia de la temperatura en las isothermas de adsorción de CO₂ empleando el carbón PAN-1123-0-2.

Los datos experimentales para la adsorción de CO₂ en los materiales seleccionados a temperaturas diferentes a 273 K también se han ajustado utilizando los modelos de Langmuir y Freundlich, y los parámetros correspondientes se muestran en las Tabla 6.5 y

Tabla 6.6. Se puede observar que, al igual que con los datos experimentales para la adsorción de CO₂ a 273 K, el modelo de Freundlich se ajusta a los datos experimentales de manera más satisfactoria a 298 y 323 K. De manera similar, se observa que un aumento en la temperatura tiende a causar una disminución en los valores de los parámetros del modelo de ajuste. La disminución observada en el valor de K_F a medida que aumenta la temperatura confirma aún más el tipo de adsorción física previamente observado para estos materiales.

Tabla 6.5. Parámetros de los modelos de las isothermas de equilibrio de adsorción de CO₂ a 298 K.

Material	Langmuir			Freundlich		
	n _{m,L}	K _L	SSR	n _F	K _F	SSR
(PAN-T-S-KOH)	(mmol·g ⁻¹)	(kPa ⁻¹)		(-)	(mmol·kPa ⁿ ·g ⁻¹)	
PAN-873-0-2	3,097	0,040	0,218	2,428	0,392	0,019
PAN-1123-0-2	7,027	0,007	0,034	1,237	0,072	0,018
PAN-873-4-2	2,824	0,038	0,141	2,382	0,342	0,023
PAN-873-2-4	1,760	0,051	0,047	2,714	0,285	0,031
PAN-998-0-4	5,903	0,007	0,055	1,270	0,069	0,001

Tabla 6.6. Parámetros de los modelos de las isothermas de equilibrio de adsorción de CO₂ a 323 K.

Material	Langmuir			Freundlich		
	n _{m,L}	K _L	SSR	n _F	K _F	SSR
(PAN-T-S-KOH)	(mmol·g ⁻¹)	(kPa ⁻¹)		(-)	(mmol·kPa ⁿ ·g ⁻¹)	
PAN-873-0-2	2,160	0,040	0,153	1,941	0,178	0,039
PAN-1123-0-2	5,685	0,004	0,007	1,148	0,033	0,009
PAN-873-4-2	2,040	0,031	0,065	1,733	0,122	0,081
PAN-873-2-4	1,367	0,037	0,021	2,088	0,128	0,017
PAN-998-0-4	3,755	0,007	0,033	1,185	0,032	0,001

Basándonos en los datos experimentales sobre la influencia de la temperatura en la adsorción de CO₂, se puede llevar a cabo el análisis del calor de adsorción involucrado en este tipo de adsorbente. Este parámetro se considera importante al evaluar el tipo de adsorción que ocurre y su relación con las etapas de regeneración del adsorbente. Este valor depende de las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente y el grado de cobertura de la superficie del adsorbente [214], lo que hace importante llevar a cabo la determinación del calor de adsorción en todo el rango de adsorción de CO₂.

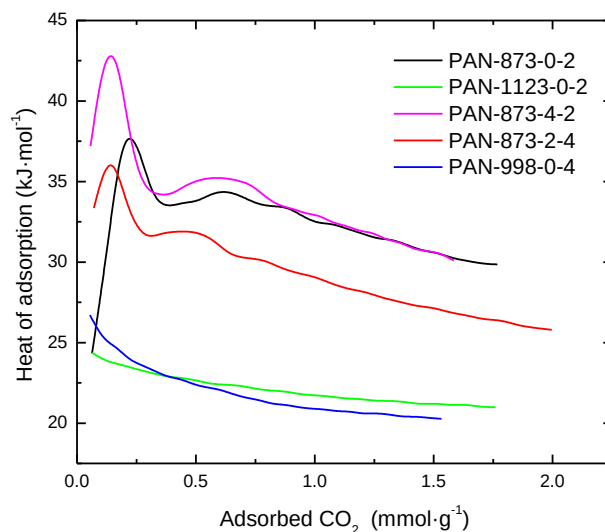


Figura 6.10. Influencia de la superficie del adsorbente y las condiciones de fabricación en el calor de adsorción.

El calor de los valores de adsorción determinados para los carbones seleccionados correspondientes a los estudios de separación de CO₂ se muestran en la Figura 6.10, junto con la influencia de las condiciones de fabricación y el grado de cobertura superficial. Primero, la magnitud de este parámetro fue inferior a 40 kJ·mol⁻¹, lo que indica que tiene lugar la adsorción física. Por otro lado, se puede observar que, generalmente, hay una disminución en el calor de adsorción a medida que aumenta la cantidad de CO₂ adsorbido. Este comportamiento tiende a observarse en adsorbentes con porosidad correspondiente a poros muy pequeños (ultramicroporosidad). El CO₂ tiende a adsorberse preferentemente en estos poros pequeños, donde se producen interacciones adsorbato-adsorbente más fuertes, lo que está relacionado con los grandes valores de calor de adsorción alcanzados a bajas coberturas superficiales[191].

Analizando la influencia de las condiciones de fabricación, se puede observar que los materiales que muestran los valores de calor de adsorción más bajos son PAN-1123-0-2 y PAN-998-0-4. Como se ve, estos materiales se produjeron a temperaturas más altas y también exhibieron un menor grado de microporosidad. Además, el uso de altas temperaturas tiende a reducir los grupos funcionales presentes en la superficie del material adsorbente, afectando la intensidad de las interacciones adsorbato-adsorbente. La disminución en la intensidad de estas interacciones es consistente con las conclusiones previas extraídas del análisis de los parámetros de ajuste del modelo de Freundlich. Con respecto a los carbones que han mostrado valores de calor de adsorción más altos, estos son los fabricados a una temperatura de 873 K, con o sin la presencia de azufre. La presencia de una mayor cantidad de KOH tiende a disminuir el calor de adsorción, de manera similar a lo que se observó con el uso de temperaturas más altas. En otras palabras, es un tratamiento de activación más agresivo, que tiende a reducir la presencia de grupos funcionales adecuados en la superficie de los carbones [215].

El uso de adsorbentes para la separación de gases requiere combinar una buena capacidad de adsorción con alta selectividad hacia el gas que se va a adsorber, en relación con los otros gases presentes en la corriente de gas. Por esta razón, es necesario evaluar la selectividad para los materiales seleccionados. Para ello, se realizó la adsorción de nitrógeno para evaluar el comportamiento de los materiales en relación con una corriente modelo típica de un proceso de postcombustión (15% CO₂ y 85% N₂). Los experimentos se llevaron a cabo utilizando el mismo

procedimiento experimental que los analizados previamente para CO₂, y la Tabla 6.6 muestra los parámetros de ajuste correspondientes a los modelos de Langmuir y Freundlich.

En contraste con el comportamiento observado previamente para los experimentos de adsorción de CO₂ para los diferentes carbones basados en PAN, el modelo que muestra un mejor rendimiento es el modelo de Langmuir. Este modelo se recomienda para sistemas donde la adsorción es enteramente física, lo que puede considerarse apropiado para el nitrógeno. Estudios previos han demostrado que la adsorción de este gas sigue un comportamiento de tipo físico.

Tabla 6.6. Parámetros de los modelos de las isotermas de equilibrio de adsorción de N₂ a 273 K.

Material	Langmuir			Freundlich		
	n _{m,L}	K _L	SSR	n _F	K _F	SSR
(PAN-T-S-KOH)	(mmol g ⁻¹)	(kPa ⁻¹)		(-)	(mmol kPa ⁿ g ⁻¹)	
PAN-873-0-2	0,608	0,009	1·10 ⁻⁴	1,198	0,007	0,006
PAN-1123-0-2	1,996	0,004	2·10 ⁻⁵	1,102	0,009	0,006
PAN-873-4-2	0,883	0,005	1·10 ⁻⁶	1,129	0,006	0,002
PAN-873-2-4	0,890	0,007	1·10 ⁻⁴	1,174	0,007	0,012
PAN-998-0-4	2,838	0,002	2·10 ⁻⁶	1,060	0,007	0,002

Para determinar la selectividad de CO₂ en una mezcla de gases binaria, se utilizó el modelo IAST (Teoría Ideal de la Solución Adsorbida), ya que tiene en cuenta la adsorción competitiva entre los gases presentes en la fase gaseosa en contacto con el material adsorbente. Los datos correspondientes a la selectividad para los diferentes carbones basados en PAN se muestran en la Figura 6.11. Se observa claramente que existen diferencias entre los diferentes materiales. Particularmente, los materiales PAN-1123-0-2 y PAN-998-0-4 alcanzan los peores valores de selectividad con respecto a la adsorción de CO₂ en presencia de N₂. Estos carbones se fabricaron utilizando las temperaturas más altas. Este comportamiento también se observó cuando se analizaron los valores calculados para el calor de adsorción (Figura 6.10), donde estos materiales mostraron los valores más bajos para este parámetro.

De la misma manera que en el análisis del calor de adsorción, la selectividad de CO₂ alcanza valores más bajos debido a un menor grado de microporosidad, ya que la adsorción de CO₂ se ve favorecida por la presencia de poros de pequeño tamaño. De hecho, con respecto a los valores de selectividad calculados, existe una buena correlación entre el grado de microporosidad (véase la Tabla 6.3) y los valores alcanzados para la selectividad, con un aumento de este parámetro a medida que aumenta la microporosidad.

Como se mencionó anteriormente, al analizar la carga de CO₂ obtenida utilizando los diferentes carbones basados en PAN, se analizó la presencia de heteroátomos, sin observar ningún tipo de influencia positiva en los valores de selectividad.

La Figura 6.11 también muestra la comparación de los datos obtenidos para la selectividad de CO₂ utilizando resultados experimentales obtenidos con los carbones estudiados en el Capítulo 5. Algunos carbones fabricados en este trabajo previo alcanzaron valores de selectividad similares a los mejores carbones desarrollados en el presente trabajo. La principal diferencia es que en el trabajo previo los mejores carbones no estaban activados (PAN-1073-0-0 y PAN-1073-0-2), lo que significa que a pesar de tener altos valores de selectividad, no son

completamente adecuados porque la capacidad de adsorción no es muy alta debido a la baja superficie específica alcanzada al no haber sido sometidos a un proceso de activación.

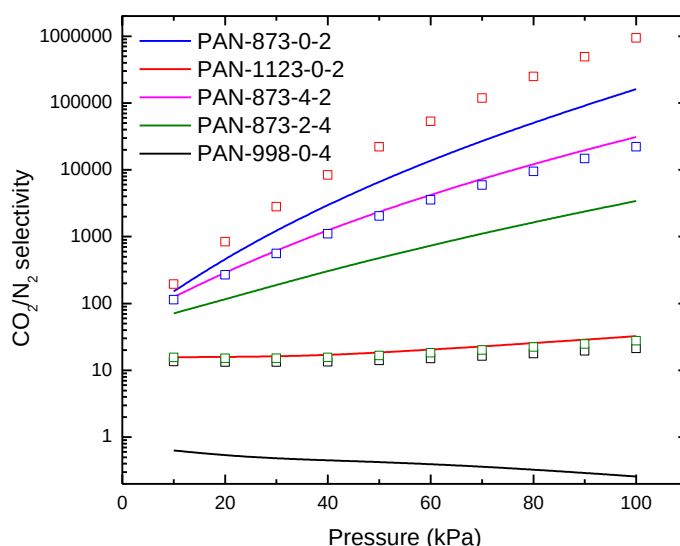


Figura 6.11. Influencia de las condiciones de fabricación en la selectividad de CO_2 para carbones basados en PAN.

6.5 APLICACIÓN DE CARBONES DE PAN EN ADSORCIÓN DE COLORANTES EN DISOLUCIÓN

Sobre la base de las conclusiones alcanzadas a partir de los datos experimentales mostrados en la Figura 6.4, los materiales con menor microporosidad que mostraron isothermas relacionadas con materiales mesoporosos no parecen adecuados para su uso en procesos de separación de gases por adsorción, pero quizás podrían ser de interés para la separación de moléculas más grandes. El uso de la adsorción para la eliminación de contaminantes de soluciones acuosas se ha centrado comúnmente en la separación de colorantes (debido a su baja concentración en agua). Este tipo de sustancias suelen consistir en moléculas de alto peso molecular y tamaño, y están presentes en un gran número de industrias (es decir, textil, madera, etc.) [216].

Los datos experimentales de adsorción de colorante utilizando los diferentes materiales fabricados en el presente estudio se muestran en la Figura 6.12. Esta figura también indica el valor de la superficie específica de cada uno de los materiales adsorbentes con el objetivo de poder concluir que no existe concordancia entre esta característica y la cantidad de colorante adsorbido. Por ejemplo, la diferencia entre la cantidad adsorbida entre PAN-873-2-4 (con $1115,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y PAN-998-4-4 (con $1701,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) no justificaría un cambio en la cantidad adsorbida de $190,2 \text{ mg g}^{-1}$ a $1018,2 \text{ mg g}^{-1}$. Puede verse que, bajo las condiciones experimentales seleccionadas, se produce una adsorción completa utilizando PAN-1123-0-2, PAN-1123-4-2, PAN-1123-2-4, PAN-998-0-4, PAN-998-4-4 y PAN-998-2-2. Con base en estos resultados, se puede concluir que los materiales que fueron clasificados como mesoporosos (excepto PAN-1123-0-2) son los que logran una eliminación completa de este contaminante. La diferencia en el comportamiento de PAN-1123-0-2 con respecto a PAN-873-0-2, PAN-873-4-2 y PAN-873-2-4 en términos de la adsorción del colorante rojo puede deberse al hecho de que en el caso de PAN-1123-0-2, la rodilla observada (véase la Figura 6.1) está presente durante un rango de presión relativa mayor, lo que implica la existencia de microporos en el rango de tamaño más grande. Estos resultados indican que existe un cierto grado de

exclusión por tamaño en los materiales más microporosos, ya que la dependencia de la superficie específica no muestra una tendencia clara.

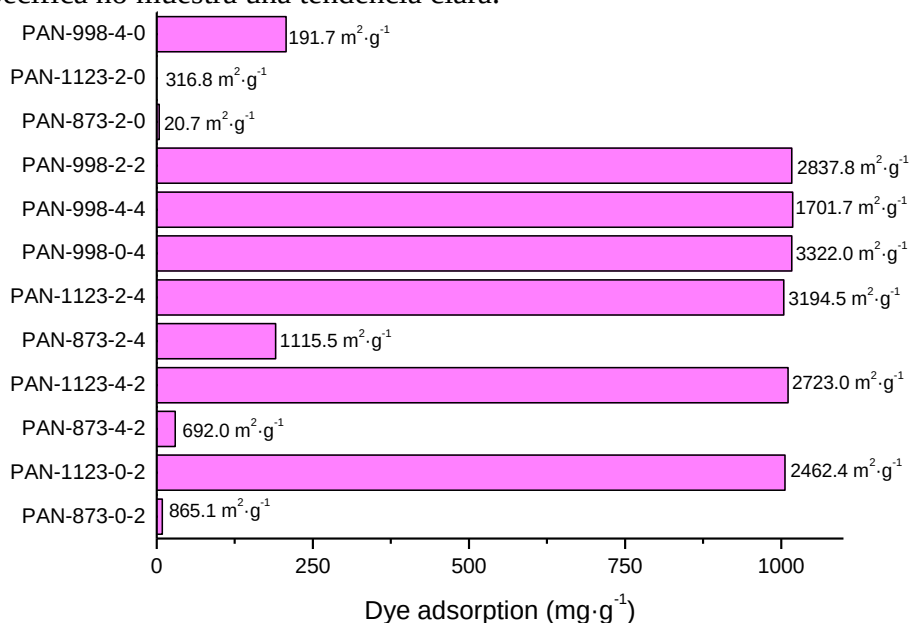


Figura 6.12. Cantidad de colorante adsorbido por cada carbón. $C_i = 25$ ppm, relación S/L = 0,5, pH natural = 8,02.

Para confirmar este comportamiento, la Figura 6.13 muestra la influencia del tamaño de poro promedio en la cantidad de colorante adsorbido. En este caso, este comportamiento está claramente influenciado por el tamaño de poro del material adsorbente. Se observa que un tamaño de poro de 2 nm o mayor, permite una adsorción completa del contaminante. Entonces permite confirmar algunas limitaciones para el acceso de moléculas a la estructura porosa o errores de tipo difusional. Esta conclusión concuerda con las dimensiones de la molécula de colorante [216]. Específicamente, la dimensión más grande que se ha estimado para esta molécula de colorante es de alrededor de 1,3 nm. Por esta razón, los carbones con un diámetro de poro mayor de 2 nm han mostrado una importante capacidad de adsorción, ya que una gran parte de la estructura porosa está disponible para la adsorción del colorante.

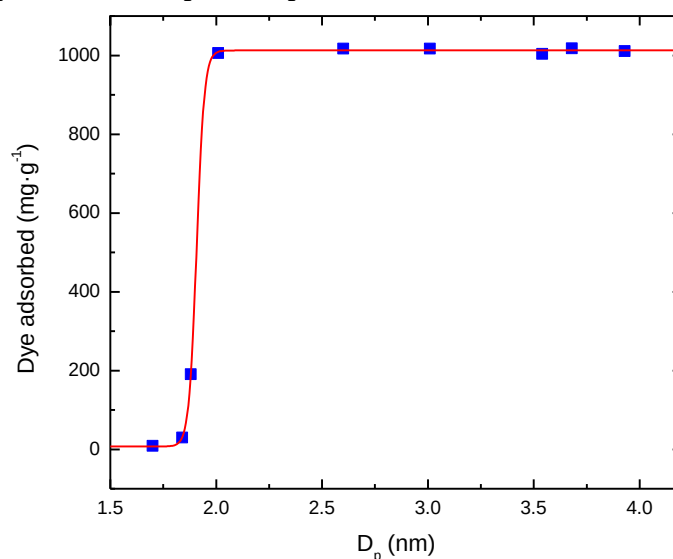


Figura 6.13. Efecto del diámetro de poro en la capacidad de adsorción del colorante rojo. $C_i = 500$ ppm; relación S/L = 0,5; pH natural (8,02)

7 CARBONES NANOPOROSOS ORDENADOS JERARQUICAMENTE A PARTIR DE COPOLÍMEROS DE BLOQUE

*Los resultados mostrados en este capítulo se publicaron en Diego Gómez-Díaz¹, Lidia Domínguez-Ramos^{1,2,3}, Giulio Malucelli⁴, María Sonia Freire¹, Julia González-Álvarez¹ y Massimo Lazzari^{2,3}. S/N/O-Enriched Carbons from Polyacrylonitrile-Based Block Copolymers for Selective Separation of Gas Streams. *Polymers*. 2024, 16 (2), 269.

<https://doi.org/10.3390/polym16020269>

¹Departamento de Ingeniería Química, ETSE, Universidade de Santiago de Compostela, Rua Lope Gómez de Marzoa s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain

²Departamento de Química Física, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, Avenida das Ciencias s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain

³Centro Singular de Investigación en Química Biolóxica e Materiais Moleculares (CiQUS), Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain

⁴Department of Applied Science and Technology, Politecnico di Torino, Viale Teresa Michel 5, 15121 Alessandria, Italy

7.1 ANTECEDENTES

Los copolímeros en bloque (BCs), gracias a su capacidad de autoensamblaje en estructuras periódicas a escala nanométrica [52] pueden generar morfologías nanofásicas útiles como plantillas para la fabricación de nanomateriales funcionales [50]. Esto permite ajustar las propiedades del carbón resultante como el tamaño de poro y el área superficial. El ajuste de la morfología por medio de la longitud de los bloques permite controlar el tamaño de los poros [72].

En este capítulo se estudió el uso de copolímeros en bloque PAN-*b*-PMMA como precursores para la obtención de materiales carbonosos con estructura porosa, orientados a aplicaciones de adsorción, particularmente en la separación de gases y eliminación de colorante en disolución acuosa. Se diseñaron BCs con un bloque de PAN de bajo peso molecular y distintas proporciones del bloque PMMA para favorecer la formación de la estructura porosa. Además, se evaluó el efecto del dopado con heteroátomos (N, O y S), analizando su influencia sobre la capacidad de adsorción. Finalmente, se exploró la relación entre la fracción volumétrica de PAN (ϕ_{PAN}), la morfología del carbón y sus propiedades adsorbentes, con el fin de entender el mecanismo de formación estructural a partir de estos precursores.

7.2 FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBONES DE PAN-B-PMMA

7.2.1 Síntesis de PAN-b-PMMA

Se sintetizaron una serie de copolímeros dibloque con estructura PAN-*b*-PMMA mediante polimerización radicalaria por transferencia de grupo (ATRP). En la Figura 4.1 se muestra la síntesis que se llevó a cabo asegurándose el control de las longitudes relativas de bloque [217]. Las composiciones de los copolímeros de bloque fueron seleccionadas para obtener diferentes morfologías, es decir, estructuras esféricas, cilíndricas y lamelares con PAN como bloque minoritario para BC10/90, BC26/74 y BC43/57, respectivamente (Figura 7.1) [218].

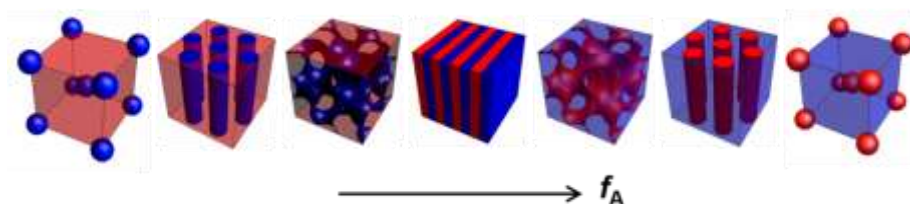


Figura 7.1. Morfologías del copolímero según su composición. Fase azul: PAN, fase roja: PMMA.

En la Tabla 4.1 se recoge la composición de cada copolímero sintetizado. Debido al alto valor de los parámetros de interacción de Flory-Huggins en el sistema PAN-PMMA, no fue necesario un elevado peso molecular para aprovechar las peculiaridades de los BCs. Un peso molecular del bloque PAN de solo 1,3 kDa fue suficiente para inducir la separación de fases [219] [174], permitiendo así que morfologías con nanodominios, lo más pequeños posible, se transformasen en carbones nanoestructurados.

7.3 FABRICACIÓN DE LOS CARBONES DE BC

La metodología de fabricación de los carbones se detalla en la sección 4.1. La Figura 7.2 muestra un esquema del proceso de fabricación. Tal y como se discute en la introducción, el proceso de estabilización oxidativa es crucial, esta etapa permite preservar las estructuras formadas por la ciclización de las cadenas de PAN e incorpora grupos oxigenados [220]. A continuación, en la etapa de pirólisis a alta temperatura se descompone la “autoplantilla” formada por la fase PMMA a través de un mecanismo de despolimerización [221], favoreciendo la formación de una estructura carbonosa con elevada microporosidad y tendencia a la grafitización [222]. Los carbones dopados con S se obtuvieron bajo flujo continuo de N_2 para evitar la fácil oxidación y combustión del azufre [222].

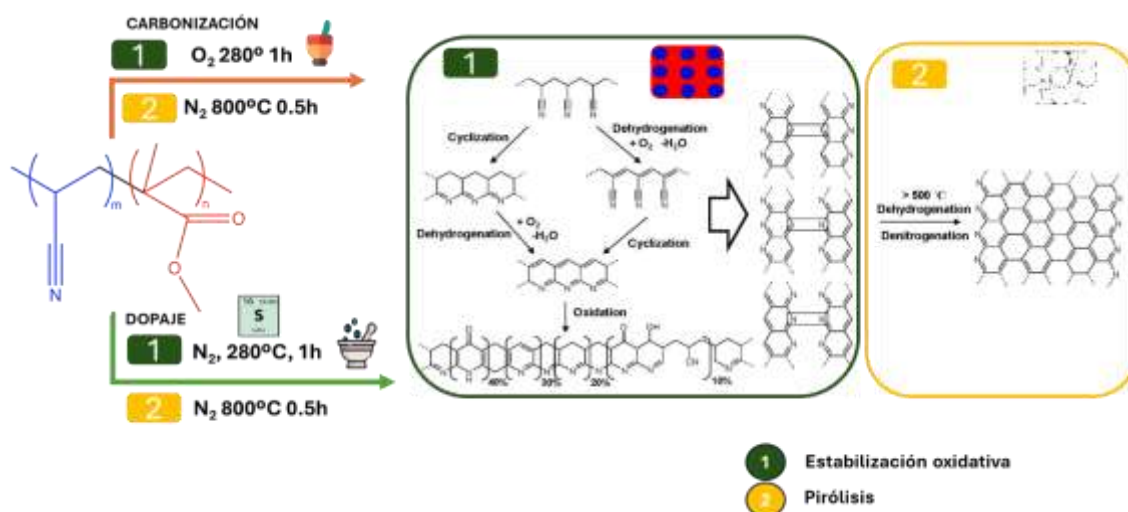


Figura 7.2. Esquema del proceso de fabricación de carbones a partir de BC.

7.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES DE BC

7.4.1 Caracterización química y estructural

Con el objetivo de cuantificar el comportamiento térmico durante la pirólisis, los materiales carbonosos y sus correspondientes homopolímeros precursores fueron analizados mediante análisis termogravimétrico (TGA), bajo condiciones experimentales que simulan las utilizadas en el proceso de pirólisis a gran escala llevado a cabo en el horno tubular. Los rendimientos de

carbón obtenidos se presentan en la Tabla 7.1. Para su identificación, las dos series de muestras se nombraron añadiendo las letras “O” o “S” al acrónimo del precursor de BC, indicando si se obtuvieron con un proceso de estabilización oxidativa o en presencia de azufre, respectivamente.

Tabla 7.1. Rendimiento de carbonización y caracterización estructural mediante isotermas de adsorción de N₂ (77 K) y CO₂ (273 K).

Carbón	% C (peso)	S _{N2} ¹ (m ² g ⁻¹)	V _T ² (cm ³ g ⁻¹)	V _{mes} ³ (cm ³ g ⁻¹)	V _{mic} ⁴ (cm ³ g ⁻¹)	Microporosidad (%)	D _p ⁵ (nm)	S _{CO2} ⁸ (m ² g ⁻¹)	Adsorción ⁶ (mmol g ⁻¹)
BC10/90-O	5,9	18,3±0,3	0,0089	0,0007	0,0082	92,1	2,0	222,7±2,3	1,3
BC26/74-O	16	12,3±0,1	0,0091	0,0059	0,0032	35,2	3,0	181,7±2,2	1,0
BC43/57-O	24	1,5±0,1	0,0029	0,0029	0,0000	0,0	7,9	77,6±1,1	0,3
BC10/90-S	6,2	371,6±2,2	0,7411	0,7023	0,0388	5,2	8,0	190,8±3,2	1,1
BC26/74-S	15	368,6±4,8	0,2527	0,1227	0,1300	51,4	2,7	249,9±4,4	1,4

Tal como era previsible [199], el contenido de PMMA en los precursores no influye significativamente en el rendimiento final de carbono, debido a su volatilización completa durante el proceso de pirólisis. El rendimiento de carbón proviene exclusivamente de PAN, con valores que oscilan entre aproximadamente el 6 % para BC10/90-O y BC10/90-S, y hasta el 24 % para BC43/57-O.

7.4.1.1 Espectroscopia RAMAN

La naturaleza parcialmente gráfica de los carbones se confirmó mediante espectroscopia Raman. Como ya se estudió en el Capítulo 5 para los carbones preparados a partir del homopolímero de PAN, los espectros muestran las bandas características centradas en 1350 cm⁻¹ (banda D) y 1593 cm⁻¹ (banda G), asociadas con la respiración de los anillos hexagonales de C en los bordes o los defectos de la estructura del carbono (banda D), y a las vibraciones del enlace C=C en planos sp² de carbono gráfico (banda G) [222] [223], respectivamente. En la Figura 7.3 se muestra un ejemplo de los espectros Raman de los carbones BC10/90-O y BC10/90-S.

La posición de la banda G es indicativa de un elevado grado de grafitización, mientras que la relación de intensidad entre las bandas D y G (I_D/I_G) se correlaciona inversamente con el tamaño de los cristales de grafito [224]. Se estimó en el rango de 0,88 a 0,95 para todos los carbonos, en línea con los valores obtenidos para los carbonos de los precursores de PAN [225] [226].

¹ S: Área superficial

² V_T: Volumen total de poro

³ V_{mes}: Volumen mesoporo

⁴ V_{mic}: Volumen microporo

⁵ D_p: diámetro de poro

⁶ Determinado a 15kPa

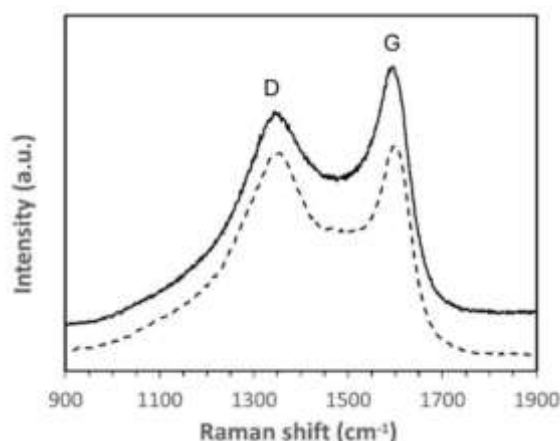


Figura 7.3. Espectro Raman de BC10/90-O (línea continua) and BC10/90-S (línea discontinua) en el rango 900-1900 cm^{-1}

7.4.1.2 Análisis XPS

La incorporación efectiva de heteroátomos en la matriz carbonosa; nitrógeno procedente del precursor PAN, oxígeno introducido mediante la etapa de estabilización oxidativa, y azufre incorporado por adición directa; así como la identificación de los tipos específicos de grupos funcionales formados, fue analizada mediante XPS (Figura 7.4). Las estructuras que contienen N consisten en estructuras piridínicas (pico deconvolucionado de N1s centrado en 398,4 eV) y pirrólicas (400,8 eV), eventualmente con pequeñas cantidades de grupos de óxido de piridina (403,0 eV) [199]. La relación de nitrógeno pirrólico a piridínico es de 0,8 - 1,1 para las series BC-O y BC-S. En cuanto a los enlaces carbono-oxígeno en la serie BC-O, el espectro C1s fue deconvolucionado en cuatro contribuciones principales: un primer pico a 284,4 eV atribuido a enlaces sp^2 C=C, un segundo a 285,5 eV correspondiente a enlaces sp^3 C-C, y dos picos adicionales localizados en 287,2 eV y 289,4 eV, asignables a enlaces C-O tipo éter y grupos carbonilo C=O, respectivamente [227]. Para los materiales de la serie BC-S, el análisis de la región Sp^2 mostró 3 bandas. Un pico de baja intensidad, centrado en 168,6 eV y representando menos del 10 % del contenido total de azufre, se atribuye a especies de azufre oxidado, como puentes de sulfona (C-SO₂-C) [60]. Los dos picos principales, ubicados a 163,6 eV y 164,8 eV, corresponden respectivamente a los estados de oxidación $\text{S}2\text{p}_{3/2}$ y $\text{S}2\text{p}_{1/2}$ de los enlaces tipo sulfuro (C-S-C) [60].

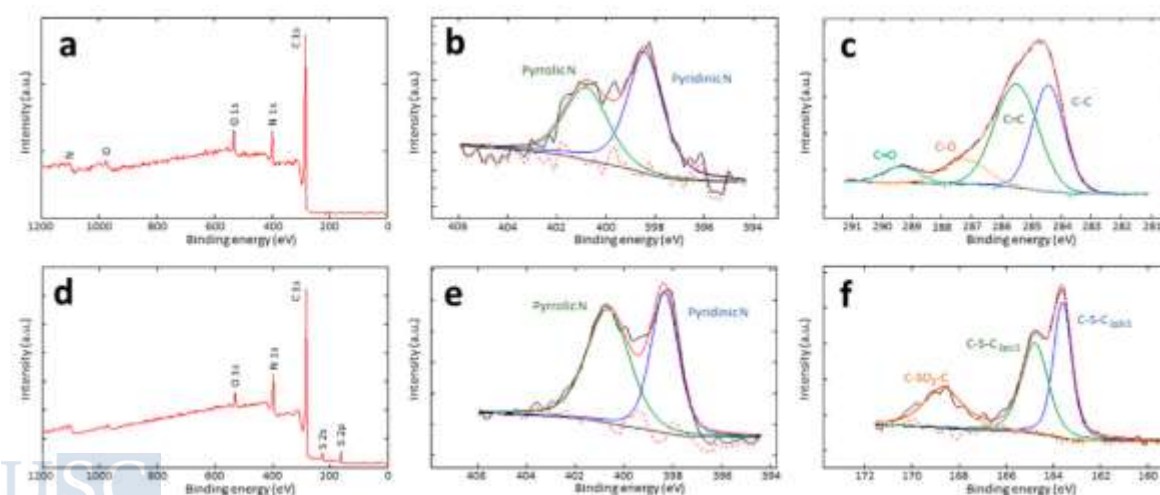


Figura 7.4. Espectros XPS de BC26/74-O (a), (b) y (c); espectros XPS de BC26/74-S: (d), (e) y (f).

Los resultados de composición obtenidos mediante XPS muestran similitud entre las dos series de carbones sintetizadas. Por un lado, los carbones BC-O presentaron un contenido de C, N y O de aproximadamente 81, 13 y 6 % en peso y por otro lado, los carbones BC-S mostraron un contenido de C, N, O y S de 80, 12, 5 y 3 % en peso. En ambos casos el contenido total de heteroátomos se encontraba entre el 19-21 %. Estos valores también son muy similares a los determinados para los carbones sintetizados a partir del homopolímero de PAN como precursor. Otro punto a tener en cuenta es el tamaño del polímero, observándose que una mayor longitud del BC no influye en los procesos químicos implicados en la formación de los carbones pirolíticos. El copolímeros de dibloque de PAN con poli(acrilato de butilo) también mostró un comportamiento similar [228].

7.4.1.3 Caracterización SEM

Para visualizar de forma más directa la superficie de los carbones se tomaron imágenes con un microscopio SEM, revelando su nanoestructuración. La comparación entre los carbones de la serie BC-O en la Figura 7.5a-c con la imagen de la Figura 7.5d que representa una morfología más homogénea del carbon derivado del homopolímero de PAN (PAN-C) confirma el papel clave de PMMA como bloque de sacrificio que induce porosidad en la estructura, al menos a escala mesoporosa. Se observó que un incremento en la cantidad de PAN, en su fracción volumétrica (ϕ PAN), condujo a la formación de poros menos definidos y estructuras más compactas. Además, las morfologías de los carbones BC-O no reproducen las estructuras típicas asociadas al autoensamblaje de copolímeros dibloque convencionales. Únicamente en los carbones BC10/90-O y BC26/74-O se observan estructuras que recuerdan a morfologías tipo giroideas, propias de copolímeros dibloque, aunque estas estructuras solo se predicen para BC con mayor ϕ PAN. Esta aparente incongruencia puede explicarse considerando la hipótesis propuesta por Liu *et al.* [229], quienes plantean que el autoensamblaje de copolímeros dibloque en morfologías termodinámicamente estables requiere un tratamiento térmico a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea (T_g) y, en su caso, de fusión (T_m) de todos los bloques constituyentes [218]. En el caso específico del copolímero PAN-*b*-PMMA, ambos bloques presentan temperaturas T_g en el intervalo de 363 - 373 K, mientras que el PAN exhibe una T_m entre 573–593 K [191], intervalo en el cual también inicia su degradación térmica. Por tanto, durante la etapa de estabilización oxidativa a 553 K, la ciclación-oxidación del PAN inmoviliza prematuramente la morfología del copolímero en un estado metaestable antes de alcanzar la separación de fases termodinámicamente estable. En consecuencia, la estructura final tras la descomposición completa del PMMA en la etapa de pirólisis depende fuertemente de la composición del BC, por lo que no se obtendrán estructuras bicontinuas bien desarrolladas a partir de cualquier composición, lo que potencialmente conduce a una morfología esférica o lamelar. De este modo, únicamente los copolímeros con ϕ PAN en el rango aproximado 0,10 a 0,30, que potencialmente permiten la formación de morfologías cilíndricas o giroideas, parecen buenos candidatos para sintetizar carbones con poros interconectados [230] [231].

Los carbones sintetizados en presencia de azufre presentaron una estructura muy diferente a los no dopados, y todos mostraron morfologías muy similares entre sí e incluso con el carbón dopado con S del homopolímero PAN, PAN-S (Figura 7.5f, Figura 7.5d). Esta morfología se caracteriza por la presencia de glóbulos con forma esférica con dimensiones entre 50 a 100 nm. En un artículo del grupo Matyjaszewski [228] indican que el S juega un doble rol en la síntesis del carbón, como agente estabilizador de la morfología y como dopante que permite crear carbones codopados con elevada área superficial y control preciso del poro. Además, aseguran que esta síntesis con S sin etapa de estabilización oxidativa permite un mayor control de la

porosidad. En cambio, los resultados observados en este capítulo evidencian una menor eficacia del azufre con respecto al oxígeno para estabilizar las morfologías en desarrollo, puede que el motivo sea que el S un oxidante más suave que el O_2 . Esto provoca que las fases metaestables no se fijan, como sucede en los procesos con O_2 , por lo que las estructuras de carbono siguen evolucionando hasta llegar a la volatilización completa del PMMA alcanzando un patrón común, independientemente de la composición del precursor de PAN

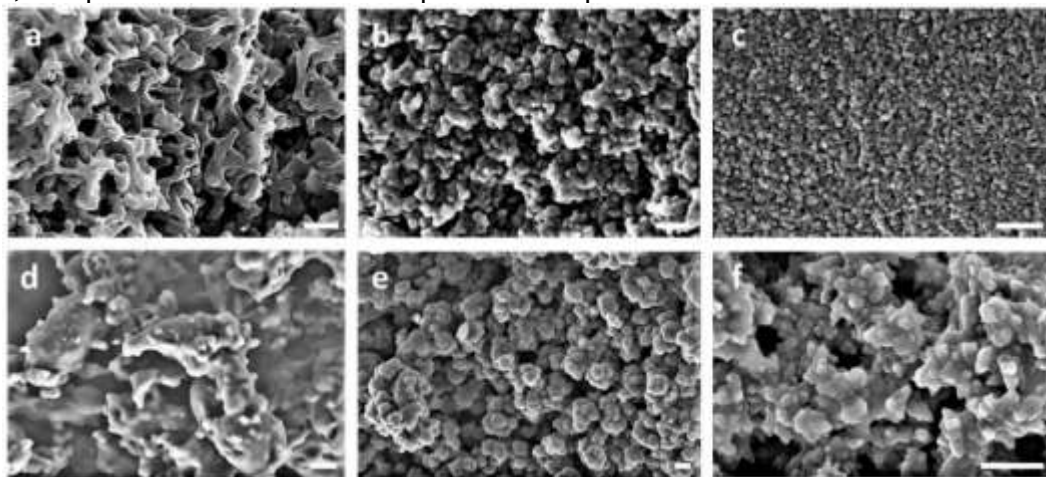


Figura 7.5. Imágenes SEM de BC10/90-O (a), BC26/74-O (b), BC43/57-O (c), PAN-C (d), PAN-S (e) y BC10/90-S (f). Barra de escala de 200 nm en todas las imágenes, excepto d (2 μ m).

7.4.2 Área superficial y tamaño de poro

Las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K de los carbones sintetizados sin azufre (serie BC-O) y con azufre (serie BC-S) se muestran en la Figura 7.6, lo que permite obtener información sobre su estructura porosa. Las isotermas muestran ciertas diferencias tanto en la forma y magnitud de adsorción de nitrógeno.

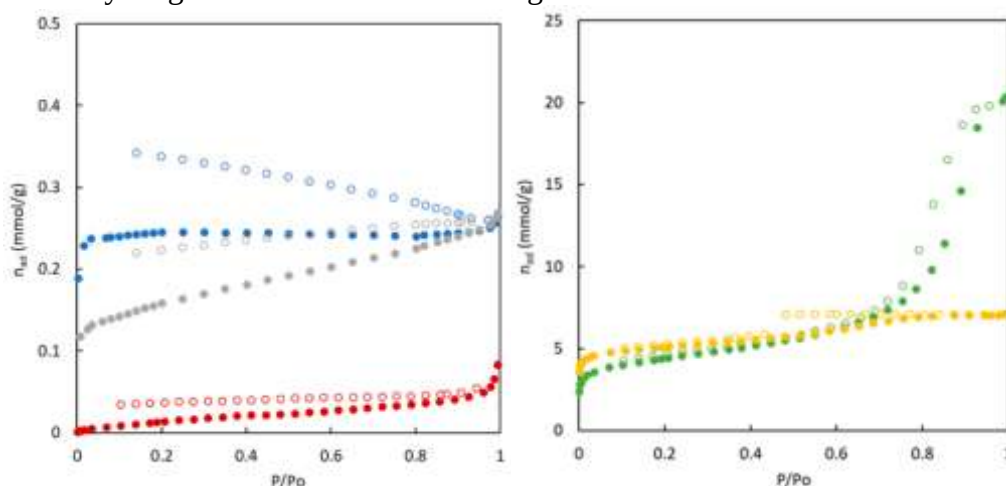


Figura 7.6. Isotermas de adsorción (símbolos llenos) y desorción (símbolos vacíos) de N_2 (77 K) para carbones de BC. Gráfica derecha: copolímeros sin S, BC10/90-O (azul), BC26/74-O (gris), BC43/57-O (rojo). Gráfica izquierda: copolímeros dopados con S, BC10/90-S (verde), BC26/74-S (amarillo).

Los datos experimentales correspondientes a materiales fabricados en ausencia de azufre mostraron que la cantidad de nitrógeno adsorbido es baja en todos los casos, pero se observa una relación directa entre la fase MMA y la cantidad de nitrógeno adsorbido, de tal forma que los BC con mayor MMA presentaron una mayor capacidad de adsorción (Figura 7.6 izq.). También se observó que las formas de las isotermas eran ligeramente diferentes. Mientras que

para el BC con baja composición de MMA mostró isothermas tipo IV (BC43/57-O y BC26/74-O) relacionadas con una alta presencia de mesoporos [58], para el BC con una mayor fase de MMA (BC10/90-O) la isoterma fue de tipo I característica de materiales microporosos. La clasificación de las isothermas para estos materiales concuerda con el cálculo del porcentaje de microporosidad incluido en la Tabla 7.1. Por tanto, una mayor fase de MMA en el precursor tiende a generar una mayor microporosidad en el material carbonoso.

El análisis de las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno para materiales obtenidos en presencia de azufre (Figura 7.6 dch.) indica diferencias importantes en comparación con los materiales sin azufre. Por un lado, la cantidad de nitrógeno adsorbido en la superficie de los materiales es mucho mayor para los materiales dopados con azufre en todo el rango de presión relativa. Todos estos materiales alcanzan una primera meseta cercana a 5 mmol g^{-1} . A alta presión relativa, el nitrógeno adsorbido se incrementa principalmente para el material BC10/90-S. Además, se observa un bucle de histéresis para todos los materiales dopados con azufre.

Considerando la clasificación IUPAC de isothermas de adsorción/desorción, se permite considerar a todas las isothermas de la serie BC-O (Figura 7.6 dcha) de tipo IV. Este tipo de forma de isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K es característica de sólidos con una mesoporosidad importante. Este tipo de sólidos mesoporosos tienden a generar multicapas de nitrógeno cuando aumenta la presión relativa (incrementando la cantidad de nitrógeno adsorbido). La primera parte de las isothermas a baja presión relativa se debe a la formación de la monocapa. Además, la presencia de un bucle de histéresis se relaciona con la condensación de nitrógeno en los mesoporos. Para los materiales dopados con S (BC-S) la relación entre la fase MMA y la capacidad de adsorción de nitrógeno es inversamente proporcional que para los materiales sin azufre (BC-O). Los BC-S al disminuir la cantidad de MMA aumenta la microporosidad mostrando una mejora importante del nitrógeno adsorbido debido a la formación de multicapas. La distribución del tamaño de poro apoya estas conclusiones sobre el tipo de poros en los diferentes materiales. Por ejemplo, la Figura 7.7 muestra la presencia predominante de mesoporos en BC10/90-S, mientras que BC10/90-O alcanza valores muy bajos de volumen poroso. Este tipo de análisis no permite analizar en detalle el rango de microporos.

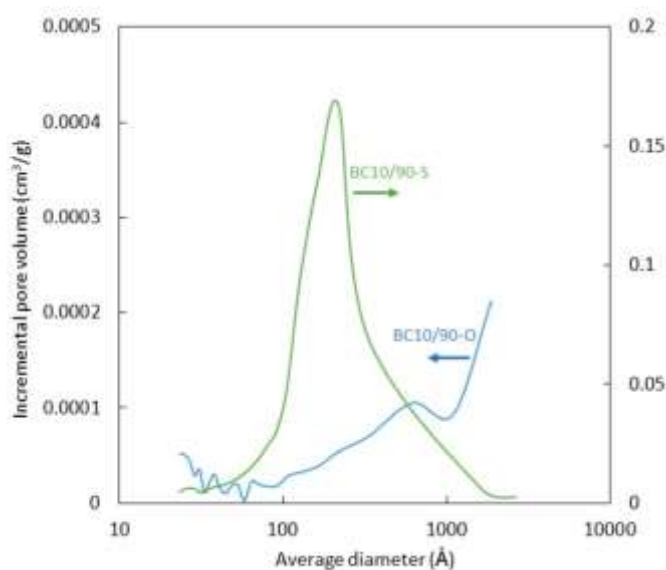


Figura 7.7. Distribución del tamaño de poro para BC10/90-S y BC10/90-O

Los datos experimentales correspondientes a las isothermas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K se pueden utilizar para analizar la estructura porosa de los sólidos. Específicamente, los datos de área superficial y de tamaño de poro se han incluido en la Tabla 4.1. Los datos calculados muestran que los materiales sin dopaje de azufre presentan valores de área superficial muy bajos (por debajo de $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Por otro lado, el uso de azufre como agente dopante permite alcanzar un área superficial mayor (entre 369 y $372 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). La presencia de S elemental durante la fabricación del carbón y su integración en la matriz explica el aumento del área superficial y concuerda con estudios previos [232]. También se observa la influencia de la composición de BC en el valor del área superficial de los materiales sin dopar. De esta forma, los BC con mayor cantidad de bloque de sacrificio mostraron mayores áreas superficiales debido a la formación de porosidad con la degradación de la fase MMA en la etapa de pirólisis. Los resultados correspondientes a los carbonos con azufre no muestran la influencia de la composición de los polímeros. El comportamiento general muestra la siguiente tendencia: $BC10/90-S > BC26/74-S > BC10/90-O > BC26/74-O > BC43/57-O$.

Las isothermas de adsorción de nitrógeno también permiten calcular el volumen poroso de cada tipo de poro. Al analizar los materiales BC-O, se observa la presencia de tipos de poro muy diferentes. Por ejemplo, un bajo contenido de PMMA en el precursor de BC pareció generar únicamente mesoporos en el material, mientras que una mayor presencia de PMMA potenció la generación de microporos. Por tanto, una menor presencia de PMMA aumenta el tamaño de los poros, y en general provoca una disminución significativa de la estructura porosa. Se observó el comportamiento opuesto (en relación con el porcentaje de microporosidad) para los carbonos BC-S. Sin embargo, la presencia de azufre no permite alcanzar un alto porcentaje de microporosidad, ya que la presencia de este tipo de átomo tiende a aumentar el diámetro de poro [177]. De la misma manera que se comentó previamente para los materiales sintetizados en ausencia de azufre, una disminución en la cantidad de la composición del bloque de PMMA de sacrificio tiende a disminuir la estructura porosa. Sin embargo, la presencia de azufre aumenta el volumen poroso en todos los casos. Todos estos resultados concuerdan con el hecho de que el tamaño de poro en BC10/90-S es mayor que en los demás materiales; además, favorece la formación de multicapas a altas presiones relativas, como se observa en la Figura 7.6. En el caso de BC26/74-S, muestra un comportamiento similar a presiones relativas inferiores a 0,7. Sin embargo, la mayor presencia de microporosidad evita el aumento brusco de la adsorción de nitrógeno a altas presiones relativas. Estos resultados experimentales y las diferencias observadas según la composición del copolímero permiten concluir que el ajuste de las cantidades de PMMA promueve la síntesis de materiales con diferentes tamaños y volúmenes de poro. Una comparación de los datos experimentales actuales con los obtenidos para carbonos de homopolímeros de PAN [218] indica que el uso de precursores de BC solo aumenta el área superficial, generada por supramicroporos y mesoporos (determinada con N_2 a 77 K), en carbonos dopados con azufre, mientras que se observa una ligera disminución para los demás materiales.

Varios estudios [178] [181] han concluido que los ensayos de adsorción de nitrógeno a 77 K no son suficientes para caracterizar la estructura porosa de los carbonos debido a problemas de difusión en los microporos por parte del nitrógeno. Por esta razón, al igual que en el Capítulo 5 y 6 se obtuvieron datos experimentales adicionales reemplazando el adsorbato; en particular, se registraron las isothermas de adsorción de dióxido de carbono a 273 K para todos los materiales investigados. Estos ensayos nos permiten analizar la microporosidad en profundidad,

específicamente la ultramicroporosidad (diámetro de poro inferior a 0,7 nm), donde las moléculas de nitrógeno presentan limitaciones de difusión por su tamaño.

La Figura 7.8 muestra las isothermas de adsorción de CO₂ a 273 K para los diferentes carbones sintetizados en el presente trabajo. Se observa una diferencia importante cuando se comparan las isothermas de adsorción experimentales de la Figura 7.8 con los datos discutidos previamente de las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, ya que las diferencias entre los materiales BC-O y BC-S son pocas. BC43/57-O muestra la mayor diferencia en comparación con los demás, con el valor mas bajo de CO₂ adsorbido. Este comportamiento concuerda con el porcentaje de microporosidad (Tabla 7.1) que mostró la ausencia de este tipo de poros. El valor del área superficial calculado con la isoterma de adsorción de CO₂ (77,6 m² g⁻¹) indicó que este material posee una estructura de ultramicroporos no detectada por la isoterma de adsorción de N₂. La tendencia observada en el área superficial debido a la ultramicroporosidad es: BC26/74-S > BC10/90-O > BC26/74-S > BC26/74-O > BC43/57-O. Esta tendencia no concuerda con el porcentaje de microporosidad, ya que este último se determina mediante adsorción de N₂ a 77 K.

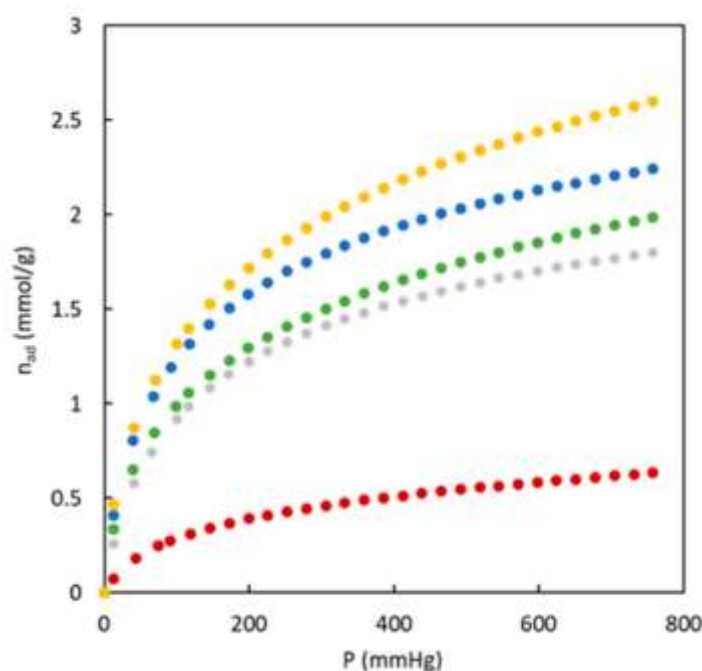


Figura 7.8. Isothermas de adsorción correspondientes a CO₂ (273 K) para carbones de copolímeros con y sin azufre. BC10/90-O (azul), BC26/74-O (gris), BC43/57-O (rojo), BC10/90-S (verde), BC26/74-S (amarillo)

En general, el análisis conjunto del área superficial determinada con N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K indica que el área superficial debida a la ultramicroporosidad ($d_p < 0,7$ nm) es similar para la mayor parte de los carbones con o sin azufre. La principal diferencia se observa en el área superficial generada por poros inferiores a 0,7 nm. La Figura 7.9 analiza la influencia de la composición de BC (en términos de cantidad molar de MMA, expresada como porcentaje) en el precursor sobre el área superficial determinada para ambos adsorbatos. El área superficial determinada con N₂ a 77 K está muy influenciada por la presencia de azufre en la estructura mientras que la composición del BC no resultó ser un factor importante. Por otro lado, en los ensayos de adsorción de CO₂ a 273 K, el contenido molar de MMA en el precursor si afecto significativamente a los valores de área superficial determinados para los carbones dopados con S. Para los BC-O, un aumento en la cantidad de PMMA tiende a aumentar la

ultramicroporosidad. Se observa el comportamiento opuesto para los carbones BC-S. En cuanto a la magnitud del área superficial, el uso de un porcentaje de MMA superior al 70% permite alcanzar valores similares en carbones con y sin S. Considerando los resultados previamente analizados, se puede concluir que la composición del copolímero tiene una mayor influencia en la estructura ultramicroporosa y el área superficial generada por este tipo de porosidad. La Tabla 7.1 también permite evaluar el papel del tamaño de poro medio en el área superficial, que disminuye con el aumento del tamaño de poro.

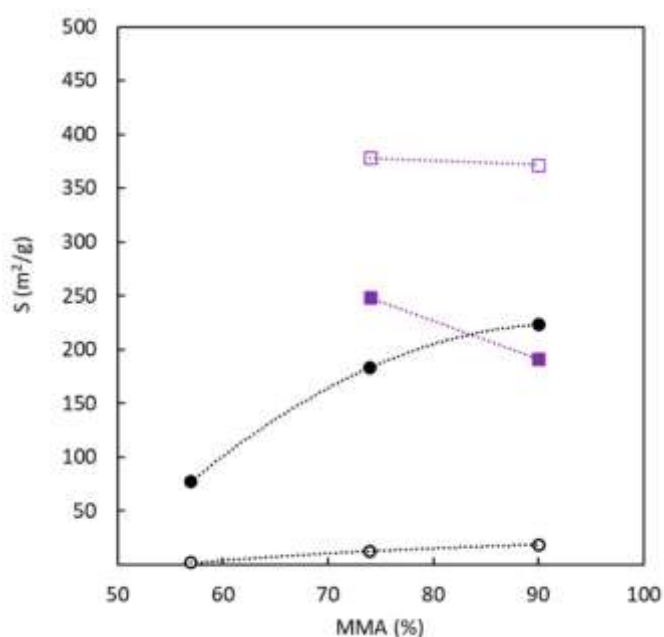


Figura 7.9. Efecto de la composición del copolímero sobre el área superficial determinada por la adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K. Sin azufre: (círculo negro vacío) N₂ a 77 K, (círculo negro lleno) CO₂ a 273 K. Con azufre: (cuadrado morado vacío) N₂ a 77 K, (cuadrado morado lleno) CO₂ a 273 K.

La influencia del átomo de S en la porosidad $> 0,7$ nm ya fue estudiada por el grupo de Fecher *et al.* [233] quienes demostraron que durante la grafitización los grupos que contienen S se forman preferentemente en los sitios de terminación superficial termodinámicamente más estables de las estructuras gráficas (Figura 7.10). Debido a sus mayores dimensiones con respecto a los átomos de carbono, los átomos de azufre tienden a sobresalir de las capas de grafito, aumentando la distancia entre capas desarrollando así una microporosidad adicional, la supramicroporosidad (supramicroporos $0,7$ nm $< D_p < 2$ nm). Una segunda hipótesis que respalda el aumento en la porosidad observada se basa en la presencia de orbitales *d* más grandes y polarizables en el azufre, donde el par solitario de electrones puede interactuar con especies electronegativas, como el oxígeno, para fortalecer la adsorción del CO₂ [177]. Estas conclusiones concuerdan con los resultados experimentales (Tabla 7.1) en donde se observa que los carbones con azufre alcanzan valores similares de ultramicroporosidad, pero además, muestran un aumento en la supramicroporosidad (determinada con N₂ a 77 K) en comparación con los carbones sin azufre.

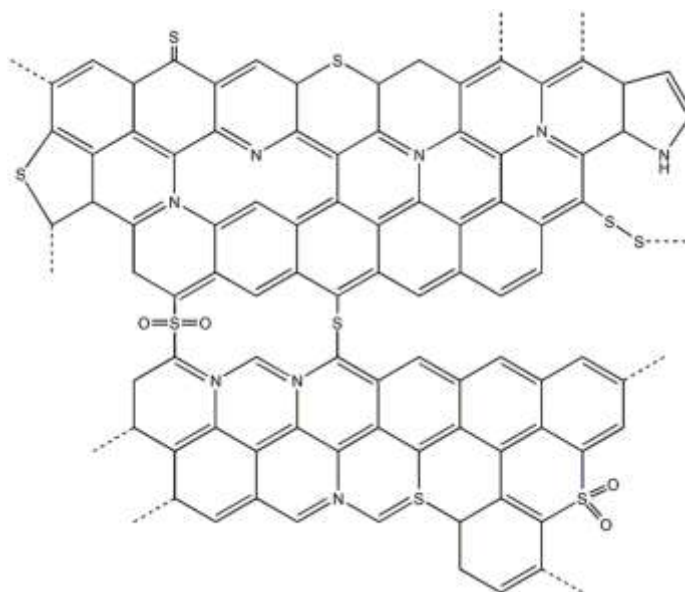


Figura 7.10. Estructura aproximada de la red gráfica de los carbones codopados determinada a partir de los resultados de XPS.

La comparación de los resultados actuales con las características de los carbones generados a partir de homopolímeros de PAN vistas en los Capítulos 5 y 6 permite concluir que el principal factor se asocia al desarrollo de porosidad en el rango, $D_p > 0,7$ nm, principalmente en materiales dopados con S que potencian este tipo de porosidad (supramicroporos y mesoporos). Estas conclusiones concuerdan con reportes previos acerca del papel del bloque de sacrificio en este tipo de material que intenta aumentar la mesoporosidad [199].

7.5 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN DE GASES

Con el propósito de evaluar el potencial de los carbones sintetizados como adsorbentes para la separación de gases, esta sección se centra en investigar su uso frente a una corriente compuesta por una mezcla binaria de CO_2 y N_2 , representativa de una corriente de postcombustión. Para llevar a cabo esta evaluación, se compararon las isotermas de CO_2 y N_2 a 273 K; un ejemplo de los resultados experimentales obtenidos se muestra en la Figura 7.11 .

Los datos experimentales mostrados en la Figura 7.11 indican que los carbones tienen una mayor afinidad por las moléculas de CO_2 , alcanzando valores diez veces superiores a la adsorción de N_2 . Este comportamiento es muy interesante ya nos muestra que estos materiales son adsorbentes que pueden alcanzar una separación adecuada. Además, se observa una clara tendencia del efecto del azufre en las isotermas. Se puede ver que la presencia de azufre mejora la adsorción de ambos gases. Por un lado, el área superficial determinada previamente ($368,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) puede estar relacionada con la mayor adsorción de nitrógeno. En comparación, la mayor adsorción de dióxido de carbono puede ser producida por el efecto conjunto de una mayor área superficial de ultramicroporos ($249,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y la afinidad de este gas por el azufre, lo que concuerda con los resultados obtenidos en el Capítulo 5.

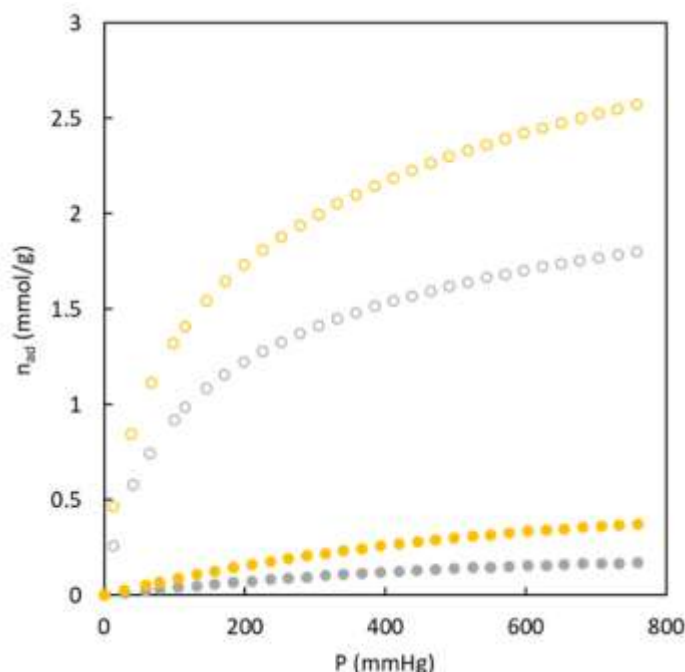


Figura 7.11. Datos experimentales de isoterma de adsorción para N_2 (símbolos llenos) y CO_2 (símbolos vacíos) a 273 K. BC26/74-O (gris), BC26/74-S (amarillo).

7.5.1 Selectividad

La Figura 7.12A muestra los valores calculados de selectividad aparente para la mezcla CO_2/N_2 en función de el porcentaje de microporosidad de cada carbon. El análisis de la influencia de esta característica sobre la capacidad de adsorción de CO_2 (y, en consecuencia, sobre la selectividad) resulta relevante, dado que varios estudios [178] [178] [234] han indicado la posible correlación entre los microporos y la selectividad en sistemas multicomponente. La Figura 7.12A muestra que la influencia de la microporosidad tiene un efecto bajo, probablemente debido a la ausencia de ultramicroporosidad. El resultado más importante observado para los datos de selectividad aparente es la mejora importante en la selectividad de CO_2 sin dopar (BC-O) que puede estar relacionada con la superficie específica despreciable i correspondiente a supramicroporos y mesoporos (área superficial determinada con N_2 a 77 K) y la presencia principal de ultramicroporos. Varios autores consideran que la estimación de la selectividad del CO_2 puede mejorarse mediante la aplicación de la Teoría de la Solución Ideal de Adsorción (IAST) [168], ya que este análisis termodinámico permite considerar cierto grado de competencia entre moléculas por los sitios activos en la superficie sólida. Esta teoría analiza el equilibrio de adsorción gas-sólido basándose en los conceptos de equilibrio líquido-vapor [155] [235].

Los datos de selectividad de CO_2 calculados mediante IAST también se incluyen en la Figura 7.12 (símbolos vacíos). Las tendencias obtenidas sobre la influencia de la microporosidad en la selectividad de IAST son similares a las descritas para la selectividad aparente. Respecto a la magnitud de este parámetro, IAST permite estimar valores de selectividad de CO_2 superiores a los correspondientes a la selectividad aparente. Esta diferencia concuerda con el efecto de la adsorción competitiva entre los gases considerados. El aumento en los valores de IAST para carbones dopados con azufre es insignificante, pero la diferencia significativa para materiales no dopados, acercándose a valores cercanos a 100.

Específicamente para carbones no dopados (BC-O), los cálculos de IAST indican que se puede alcanzar una pureza en las moléculas adsorbidas cercana al 95 % de CO₂.

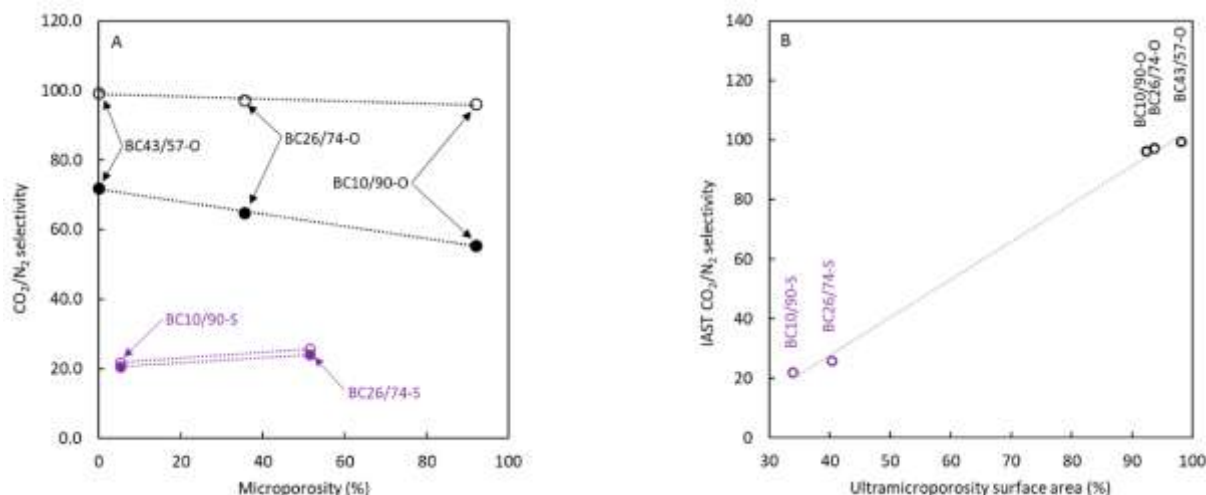


Figura 7.12. Influencia de la microporosidad, determinada con N₂ a 77 K (A), y la ultramicroporosidad, determinada comparando el área superficial determinada con N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K sobre los datos de selectividad de CO₂ (B). Símbolos llenos= selectividad aparente, Símbolos vacíos= selectividad IAST.

Los valores calculados mediante IAST no indican diferencias entre los valores de selectividad de los materiales no dopados. Este hallazgo se puede atribuir a la muy baja área superficial asociada con microporos y mesoporos; además, el efecto de la ultramicroporosidad sobre la selectividad de IAST es similar para todos los materiales no dopados, aunque la adsorción de CO₂ podría ser diferente.

La influencia positiva de la microporosidad en la adsorción de CO₂ se ha establecido en los últimos años, Figura 7.12A no concuerda con ella. Para dilucidar mejor la influencia de la ultramicroporosidad en la selectividad, se incluye la Figura 7.12B. Esta figura solo tiene en cuenta el área superficial producida por los ultramicroporos ($d_p < 0,7$ nm) y, por lo tanto, los resultados respaldan la discusión anterior, destacando una clara mejora de la selectividad con el área superficial aportada por los poros de tamaño pequeño. La importancia de los ultramicroporos en la selectividad está relacionada con el mayor momento cuadrupolar y el menor diámetro cinético del dióxido de carbono en comparación con el nitrógeno. Ambos parámetros hacen de los ultramicroporos un entorno adecuado para la adsorción de dióxido de carbono, reduciendo la presencia de moléculas de nitrógeno en estos poros.

Considerando que la capacidad de adsorción y la selectividad de CO₂ son factores importantes para evaluar la idoneidad de los adsorbentes para aplicaciones industriales, la Tabla 7.1 también incluye información sobre la cantidad de CO₂ adsorbida a 15 kPa. Los datos experimentales correspondientes a este parámetro muestran su relación directa (Figura 7.13) con el área superficial correspondiente a la ultramicroporosidad (determinada con CO₂ a 273 K). Sin embargo, esta relación no se observó para microporos y mesoporos grandes (determinados con N₂ a 77 K). Por lo tanto, es posible concluir que la ultramicroporosidad tiene el papel más importante en el proceso de separación de CO₂ por adsorción. Los resultados de capacidad de adsorción y selectividad de CO₂ indicaron que el carbón BC10/90-O posee características adecuadas para la separación de CO₂ de una corriente típica de gas de postcombustión.

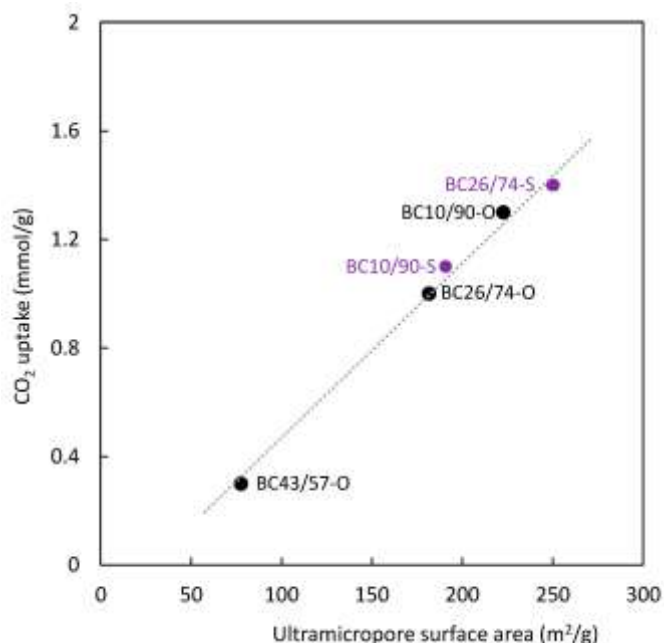


Figura 7.13. Relación entre el área superficial ultramicroporosa (determinada con CO₂ a 273 K) y la captación de CO₂. T= 273 K. P= 15 kPa.

La discusión de los resultados previos sobre la capacidad de adsorción y selectividad del dióxido de carbono nos permite concluir la gran importancia de algunas características porosas de los adsorbentes, como el área superficial (principalmente la ultramicroporosa), el tamaño de poro y el volumen de poro. Además, la presencia de heteroátomos puede proporcionar características superficiales que mejoran la adsorción del CO₂. Los carbones fabricados en este capítulo han mostrado un ligero aumento en la presencia de N en los materiales BC-O, mientras que en los carbones BC-S se comprobó la presencia de S en la matriz (sección 7.4.1.2). La mejora de la adsorción de CO₂ no se relaciona en este caso de forma clara a la presencia de estos heteroátomos [236] [237], pero si se afirma que la presencia de azufre provoca un aumento en el tamaño de los poros (Tabla 7.1), lo que aumenta la captación de CO₂ y reduce la selectividad.

La notable influencia de la ultramicroporosidad en la selectividad hacia el CO₂ se debe a que, en poros extremadamente pequeños, se intensifican las interacciones físicas, como las fuerzas Van de Waals y las interacciones electroestáticas. Estas condiciones favorecen una adsorción más eficiente del CO₂. Esta explicación coincide con lo reportado en estudios previos que destacan el papel clave de estos mecanismos en procesos de adsorción física dentro de estructuras porosas de dimensiones subnanométricas [238] [239].

La Tabla 7.2 recoge los valores de captura y selectividad de CO₂ obtenidas para diferentes materiales carbonosos obtenidos a partir de distintos precursores. En base a esto, se observa que los carbones producidos mediante una etapa de activación tienden a generar una alta captación de dióxido de carbono, pero con valores de selectividad relativamente bajos. Solo los materiales fabricados a partir de óxido de grafeno y nanofibras de carbono pueden alcanzar valores interesantes para ambos parámetros. Una desventaja de estos materiales radica en la complejidad del proceso de síntesis en comparación con otros materiales.

Tabla 7.2. Datos de la literatura correspondientes a la captación y selectividad de CO₂ para algunos adsorbentes carbonosos.

Adsorbente (precursor) ^a	Condiciones T (K)/ t(min) ^b	CO ₂ adsorbido (mmol g ⁻¹)	Selectividad (CO ₂ /N ₂)	Referencias
AC (cáscara de maní)	C-823/30 A-953/90/KOH	7,3	7,9	[240]
CA (cascarilla de arroz)	C-793/20 A-1053/60/KOH	6,2	19,9	[183]
Aire acondicionado (bambú)	C-773/90 A-873/90/KOH	7,0	10,2	[241]
OMC (Pluronic F127)	C-623/300	3,0	12,8	[242]
OMC (Pluronic F127 dopado con N)	C-673/120 A-1123/120/KOH	4,9	14,4	[243]
GO (dopado con N)	C-1073/120	6,5	454	[244]
CNF (PAN)	C-873/180	2,3	95	[245]
CMF (PAN)	C-1173/90	3,4	18	[246]
Aire acondicionado (PBZC)	C-773/60 A-873/60/KOH	6,67	35	[247]

^aAC: carbón activado; OMC: carbón mesoporoso ordenado; GO: óxido de grafeno; CNF: nanofibras de carbono; CMF: microfibras de carbono; PBZC: polibenzoxazina. ^b Las condiciones se refieren a la formación de carbono (C) y activación (A).

En general, el carbón más prometedor obtenido a partir de BC fue el BC10/90-O. Este carbón muestra valores interesantes de adsorción y selectividad de CO₂. Cabe destacar que los materiales analizados en este capítulo no han sido activados, lo que explica sus bajos valores de área superficial en comparación con los carbones activados. Además, los carbones activados pueden alcanzar valores más altos de adsorción de CO₂. No obstante, aunque es cierto que incrementa el área superficial del carbón, presenta limitaciones. aunque varias investigaciones indican que aumenta el área superficial de los carbones también reportan la pérdida en la microporosidad en función de los parámetros de activación empleados, provocando el colapso del poro y ensanchándolo formando mesoporos. Diversos estudios reportan una disminución de la microporosidad en función de los parámetros de activación empleados, resultando en el colapso de microporos y su ensanchamiento hacia el rango de mesoporos [248] [249]. Adicionalmente, este proceso puede caracterizarse por un elevado consumo energético, lo que incrementa tanto el coste del adsorbente como su huella de carbono. Es crucial considerar estos aspectos energéticos y económicos al evaluar la sostenibilidad global de la activación en aplicaciones a gran escala.

7.5.2 Influencia de la temperatura

En este capítulo también se analizó la influencia de la temperatura en las isoterms de adsorción de CO₂. La Figura 7.14 muestra algunos ejemplos de resultados experimentales de adsorción de gases para este tipo de análisis. En todos los casos, un aumento de la temperatura mostró una disminución de la cantidad de CO₂ adsorbida por el carbón, lo que concuerda con un proceso de fisisorción. Para la aplicación de estos materiales en la separación de gases (específicamente para la separación de CO₂ por adsorción), es preferible evitar la adsorción química para reducir el coste asociado a la regeneración del adsorbente.

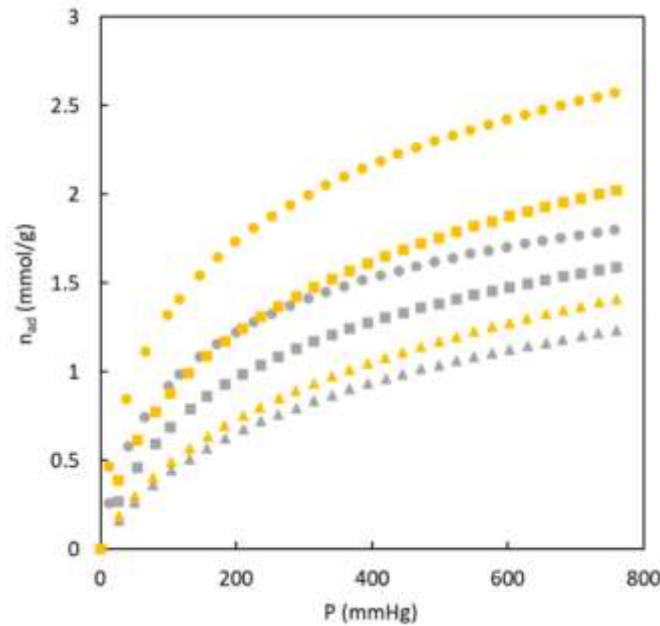


Figura 7.14. Efecto de la temperatura sobre las isothermas de adsorción de CO₂. BC26/74-S (amarillo), BC26/74-O (gris). 273 K (círculo), 298 K (cuadrado), 313 K (triángulo).

Los datos experimentales mostrados en la Figura 7.14 también resaltan que el efecto de la temperatura en la cantidad de CO₂ adsorbido es diferente para ambos materiales (BC26/74-O y BC26/74-S), y esta diferencia podría afectar a la energía involucrada en el proceso de adsorción.

7.5.3 Influencia del ratio de MMA

En relación con la influencia de la composición del copolímero en la captación de CO₂, la Figura 7.15, intenta explicar el efecto de la temperatura y la composición del copolímero. Para todos los adsorbentes, un aumento de la temperatura provoca una disminución de la cantidad de CO₂ adsorbido, pero el efecto causado por la composición del BC muestra comportamientos diferentes para los materiales BC-O y BC-S. Los carbones dopados con azufre muestran una disminución en los valores de captación de CO₂ con el aumento de la fase MMA, a diferencia de los materiales sintetizados sin azufre, que muestran el comportamiento opuesto. Estas tendencias están influenciadas por el tamaño de poro que genera el PMMA en la estructura del carbón. Para los materiales producidos en presencia de azufre, un aumento en el porcentaje de MMA en el precursor aumenta el tamaño de poro mientras que reduce la captación de CO₂ (discutido en la sección 7.4.2). El efecto opuesto se observa para los carbones obtenidos sin azufre.

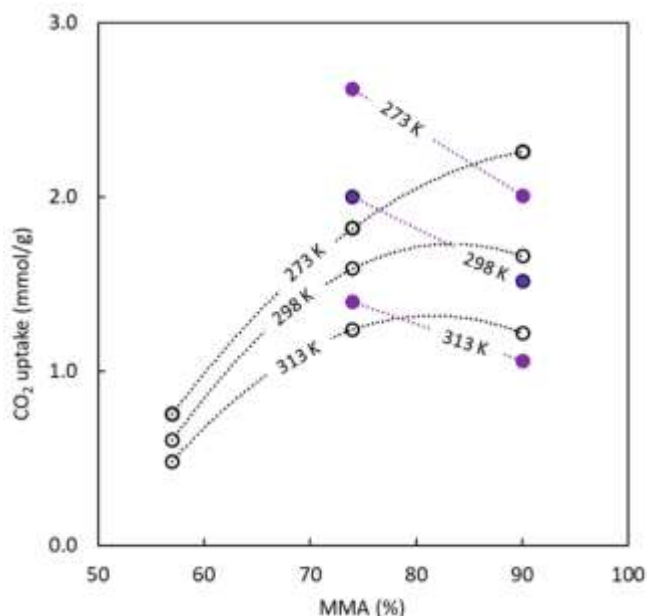


Figura 7.15. Influencia de la composición del copolímero utilizado en el precursor de carbono y la temperatura en la absorción de CO_2 a $P = 101,3 \text{ kPa} = 760 \text{ mmHg}$. Los símbolos llenos corresponden a la serie BC-S; los símbolos vacíos corresponden a la serie BC-O.

7.5.4 Modelización de las isotermas

Los datos experimentales de las isotermas de CO_2 se analizaron empleando algunas de Langmuir, Freundlich y Toth, mostrando buenos resultados. La Tabla 7.3 muestra los parámetros de ajuste correspondientes a cada modelo y la suma de los errores cuadráticos para las diferentes series de datos experimentales.

Tabla 7.3. Parámetros de ajuste correspondientes a la adsorción de CO_2 para las ecuaciones de Langmuir, Freundlich y Toth.

Carbón	T(K)	Langmuir			Freundlich			Toth			
		$n_{m,L}$	K_L	SSE_L	$n_{m,F}$	K_F	SSE_F	$n_{m,T}$	K_T	t	SSE_L
BC10/90-O	273	2,485	0,0095	0,081	3,211	0,2926	0,123	3,586	0,0228	0,48	0,0002
BC10/90-O	298	2,078	0,0047	0,022	2,328	0,0992	0,041	3,306	0,0063	0,53	0,0003
BC10/90-O	323	1,899	0,0023	0,003	1,762	0,0291	0,018	2,791	0,0021	0,67	0,0002
BC26/74-O	273	2,067	0,0761	0,033	2,903	0,1895	0,093	2,810	0,0132	0,55	0,0002
BC26/74-O	298	1,971	0,0049	0,017	2,387	0,1018	0,044	2,891	0,0065	0,57	0,0003
BC26/74-O	323	1,737	0,0030	0,006	1,963	0,0433	0,020	2,754	0,0031	0,59	0,0001
BC43/57-O	273	0,852	0,0074	0,011	2,882	0,0765	0,009	1,505	0,0193	0,41	0,0001
BC43/57-O	298	0,779	0,0059	0,014	2,579	0,0514	0,007	2,110	0,0175	0,32	0,0019
BC43/57-O	323	0,756	0,0025	0,004	1,822	0,0136	0,002	4,742	0,0018	0,29	0,0007
BC10/90-S	273	2,276	0,0071	0,009	2,839	0,1958	0,042	5,262	0,0262	0,33	0,0004
BC10/90-S	298	1,927	0,0073	0,029	2,272	0,0838	0,018	4,622	0,0066	0,39	0,0001
BC10/90-S	323	1,569	0,0026	0,006	1,847	0,0299	0,010	3,187	0,0023	0,51	4×10^{-5}
BC26/74-S	273	2,922	0,0077	0,170	2,935	0,2754	0,080	6,194	0,0289	0,34	8×10^{-6}
BC26/74-S	298	2,95	0,0075	0,147	2,878	0,266	0,077	6,161	0,0252	0,35	7×10^{-6}
BC26/74-S	323	2,005	0,0027	0,014	1,891	0,0423	0,012	5,253	0,0025	0,43	4×10^{-5}

* $n_{m,L}$ y $n_{m,T}$ (mmol g^{-1}); K_L (mmHg^{-1}); K_F ($\text{mmol g}^{-1} \text{mmHg}^{-1/n}$); K_T (mmHg^{-1}); n_F , t y SSE son parámetros adimensionales.

La Figura 7.16 compara el comportamiento de cada modelo para ajustarse a los datos experimentales de las isotermas de adsorción correspondientes para dos seleccionados (BC26/74-O y BC26/74-S). La Figura 7.16 y la Tabla 7.3 muestran que el modelo de Toth se

ajusta mejor a los datos experimentales, mientras que los modelos de Langmuir y Freundlich presentan mayores desviaciones.

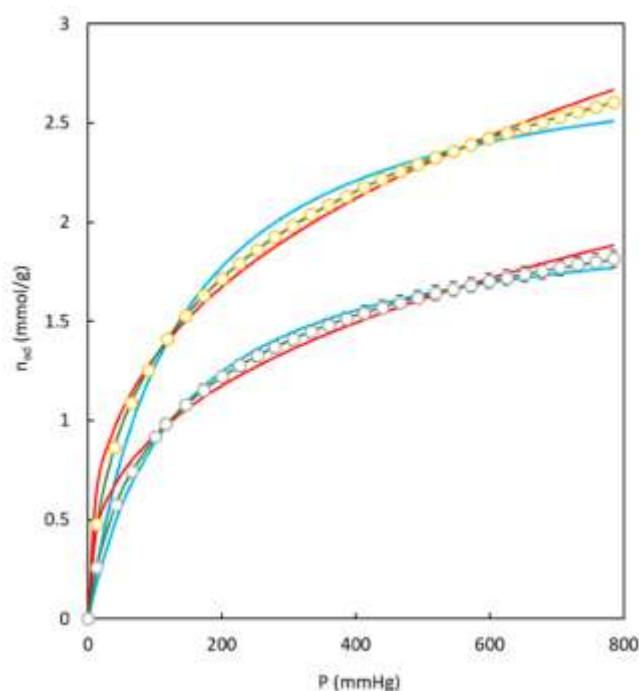


Figura 7.16. Ejemplos del comportamiento de ajuste de los modelos utilizados en este trabajo para datos experimentales de adsorción de CO_2 a 273 K. BC26/74-S ($\circ$, amarillo), BC26/74-O ($\circ$, verde). Langmuir (azul), Freundlich (rojo), Toth (verde).

El modelo de Toth incluye en su ecuación el parámetro t que permite evaluar el grado de homogeneidad de la superficie de un carbon [189]. Si t toma valores cercanos a 1, el modelo de Toth se transforma en la ecuación desarrollada por Langmuir. Sobre esta base, es posible concluir que la superficie del material posee características homogéneas. Los carbonos sintetizados a partir de BC muestran valores de t alejados de 1 para la adsorción de CO_2 . Por esta razón, se sabe que estos materiales tienen un cierto grado de heterogeneidad. En el caso particular de los BC-S, estos resultados concuerdan con los resultados de caracterización, que mostraron un aumento de los grupos funcionales con la presencia de átomos de azufre en la estructura del carbono, lo que concuerda con los resultados de los Capítulos 5 y 6. Esta conclusión concuerda con el hecho de que para los carbonos dopados con azufre, el modelo de Freundlich muestra un mejor ajuste que la ecuación de Langmuir. Entonces, para este tipo de carbono, tanto la fisisorción como la quimisorción podrían contribuir a la adsorción de dióxido de carbono.

7.5.5 Calor de adsorción

Los datos experimentales correspondientes a las isoterma de adsorción de CO_2 a diferentes temperaturas se utilizaron para calcular el calor de adsorción. Para ello se eligió el modelo de Toth con base en los resultados que se muestran en la Tabla 7.3. Los valores de calor de adsorción calculados para los diferentes materiales y en diferentes grados de cobertura de la superficie se muestran en la Figura 7.17. Estos datos nos permiten concluir que la magnitud del calor involucrado en la adsorción de moléculas de CO_2 para todos los carbonos es de 20 - 5 kJ mol⁻¹. La magnitud de este parámetro nos permite confirmar que el tipo de adsorción es física,

que es la misma conclusión a la que se llegó cuando se investigó la influencia de la temperatura en la cantidad de CO₂ adsorbida (sección 7.5.2).

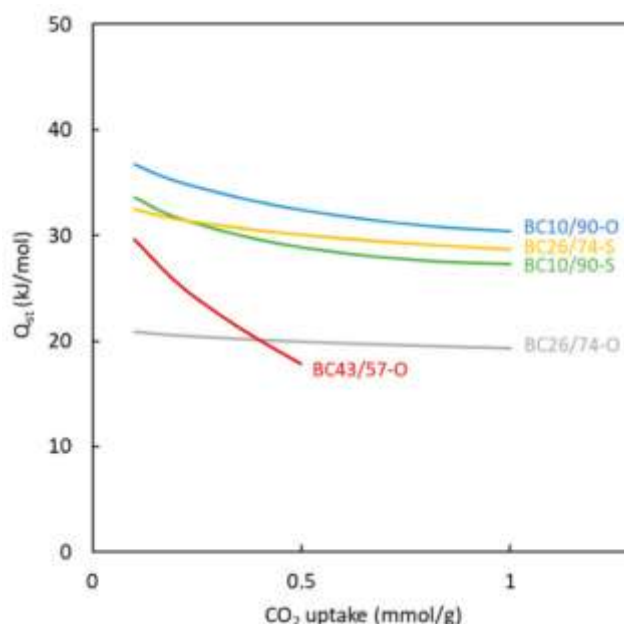


Figura 7.17. Efecto del material y la cobertura de la superficie sobre el valor del calor de adsorción.

Considerando la influencia de la cobertura superficial por el CO₂ adsorbido, se observa una disminución en el valor del calor de adsorción para todos los materiales. Este tipo de comportamiento se ha observado comúnmente para carbones [193] [250]. Se atribuye a la heterogeneidad energética de la superficie de los carbones. Con baja cobertura de CO₂ (es decir, baja cantidad de CO₂ adsorbido sobre la superficie), las moléculas se adsorben principalmente en los ultramicroporos, en donde las interacciones son intensas entre adsorbato y adsorbente. Este comportamiento nuevamente concuerda con los valores del parámetro t del modelo Toth (lejos de 1).

Una comparación entre los resultados calculados correspondientes a los diferentes carbones sintetizados muestra un comportamiento similar para la mayoría de ellos. El carbon BC10/90-O presentó previamente un importante grado de microporosidad, atribuible al alto calor de adsorción. Por otro lado, el valor más bajo de calor de adsorción (BC26/74-O) se alcanza para el carbon con un bajo grado de microporosidad. El carbono BC26/74-O muestra una alta influencia del CO₂ adsorbido en el calor de adsorción. Este hallazgo se debe a la presencia únicamente de ultramicroporosidad en el carbón, lo que contribuye a las grandes interacciones entre el adsorbato y el adsorbente.

Todos los carbones dopados con azufre muestran comportamientos de adsorción similares. El carbono BC10/90-S presenta baja microporosidad, pero el calor de adsorción es similar al de la mayoría de los carbones. Este comportamiento puede deberse a la presencia de grupos funcionales azufre en todos los carbones dopados, que aumentan la intensidad de las interacciones químicas con el CO₂ y no se ven afectados ni por la cobertura superficial ni por el grado de microporosidad. Este comportamiento concuerda con la discusión previa sobre el valor del parámetro t del modelo de Toth para materiales dopados con azufre.

7.6 APLICACIÓN DE CARBONES DE BC EN ADSORCIÓN DE COLORANTES: EFECTO DE LA RELACIÓN MMA

Los resultados obtenidos en los ensayos de adsorción de colorantes muestran diferencias significativas entre las capacidades de adsorción de los carbones no dopados (BC-O) y los carbones dopados con azufre (BC-S) (Tabla 7.4). En el caso de los BC-O, las capacidades de adsorción fueron considerablemente bajas, registrando valores inferiores a 1 mg g^{-1} para una concentración inicial de 8 mg L^{-1} , y menores a 50 mg g^{-1} para una concentración inicial de 515 mg L^{-1} . En ambas condiciones, el porcentaje de adsorción no superó el 6%, lo que significa una eficiencia limitada como adsorbentes de colorante.

Tabla 7.4. Capacidad de adsorción (mg g^{-1}) y % de adsorción de colorante con $C_i = 8 \text{ mg L}^{-1}$ y $C_i = 515 \text{ mg L}^{-1}$ para carbones de BC con y sin S.

Adsorbente (PAN/PMMA)	C_i (mg L^{-1})	Q_t (mg g^{-1})	% adsorción
43/57	8	0,84	6,05
	515	12,12	1,18
24/76	8	0,48	3,50
	515	23,22	2,66
19/81	8	0,56	4,07
	515	41,21	4,48
24/76 S	8	5,68	34,56
	515	66,06	6,41
10/90 S	8	14,48	93,18
	515	526,17	53,15

Estos resultados están en concordancia con los datos de caracterización estructural, los cuales indicaron que los BC-O poseen un área superficial específica reducida ($\sim 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y una estructura altamente ultramicroporosa. Como se mostró en la Figura 7.10, estos materiales presentan una distribución de poros centrada en diámetros inferiores a $0,7 \text{ nm}$. Esta predominancia de ultramicroporos representa una barrera estérica significativa para la adsorción de moléculas orgánicas de mayor tamaño, como los colorantes.

En contraste, los carbones dopados con azufre (BC-S) mejores resultados en su desempeño como adsorbentes. Estos materiales tienen áreas superficiales mayores (369 y $372 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), atribuibles a la incorporación del átomo de azufre durante la síntesis. El dopaje con S favorece un aumento del diámetro de poro hacia la región mesoporosa, lo cual facilita el acceso y la retención de moléculas de mayor tamaño. Esta modificación en la arquitectura porosa está asociada al efecto del azufre como agente estructurante, el cual genera defectos y heterogeneidades que promueven el desarrollo de una porosidad más abierta y accesible.

Asimismo, se observó un incremento notable en la capacidad de adsorción al aumentar la proporción del bloque de sacrificio (MMA) en los carbones BC-S. En la etapa de carbonización el bloque de MMA se pierde generando porosidad. A mayor contenido de MMA, se favorece la formación de estructuras porosas más desarrolladas, lo que se traduce en una mayor área superficial y volumen de poro, y en consecuencia, en un aumento en la eficiencia de adsorción. Sin embargo, en los carbones de BC-O, no se observa una influencia de la composición del BC en la capacidad de adsorción del carbón (Figura 7.18).

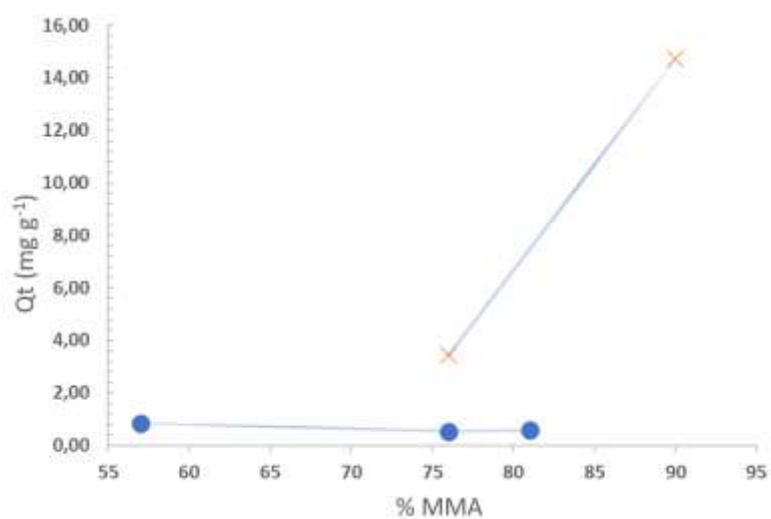


Figura 7.18. Efecto de la relación de MMA en la capacidad de adsorción de los carbones de BC. BC-O: círculos azules; BC-S: X amarilla. Disolución roja Ci = 8 ppm, relación S/L = 0,5, pH = 6,02.

8 CONCLUSIONES

A lo largo de esta tesis se han fabricado y caracterizado diversos materiales carbonosos a partir de los precursores PAN y PAN-*b*-PMMA con el objetivo de investigar el efecto de los parámetros de fabricación en las propiedades del carbón, y, a su vez, como afectan a la capacidad de adsorción de dióxido de carbono y colorante orgánico.

A continuación, se presentan las conclusiones particulares de cada capítulo, seguidas de una conclusión general que resume los aportes más relevantes de esta tesis.

8.1 CARBONES MULTIFUNCIONALES A PARTIR DE PAN

En el Capítulo 5 se llevó a cabo una primera investigación acerca de la fabricación de carbones activados y no activados mediante la pirólisis de PAN con el fin de introducir átomos de nitrógeno en la estructura del carbón. También se investigó el codopaje con la adición directa de azufre elemental.

Los carbones obtenidos se caracterizaron empleando diferentes técnicas analíticas que demostraron la influencia de la carbonización y la eficacia del dopaje. La presencia de las bandas D y G en los espectros RAMAN reflejaron la formación de estructuras grafíticas y los análisis de EDX y XPS mostraron la presencia de heteroátomos en la superficie de los carbones. El análisis del área superficial mostró una influencia significativa de la activación con valores de 3154,9 m² g⁻¹ para PAN-C-Act y 2564,4 m² g⁻¹ para PAN-S-C-Act, ambos valores superiores al del carbón de referencia (CAC) con 1059,9 m² g⁻¹. La activación provocó la pérdida de microporosidad y de grupos funcionales de la superficie de los carbones. Por otro lado, el dopaje con S provocó un aumento en el diámetro del poro afectando a la distribución del tamaño y modificando el grado de microporosidad.

Se realizaron varios estudios para evaluar la eficacia de los carbones como adsorbentes de CO₂: determinación del área superficial con nitrógeno y dióxido de carbono, las isothermas de adsorción, la selectividad y el calor de adsorción. Se observó que la activación, aunque aumenta significativamente el área superficial no tiene efectos positivos en la capacidad de adsorción de dióxido de carbono. La modelización de las isothermas de CO₂ indicó que todos los carbones tienen un buen ajuste a la ecuación de Toth, en donde los carbones activados mostraron alta homogeneidad superficial mientras que los no activados confirman heterogeneidad superficial. El PAN-C no activado mostró un comportamiento prometedor debido a su alta capacidad de adsorción a cargas moderadas y alta selectividad al dióxido de carbono (produciendo corrientes con purzas superiores al 95%), así como un bajo calor de adsorción a alta carga de dióxido de carbono (permitiendo una reducción en la penalización energética de la desorción). La presencia de azufre en el carbón no activado aumenta la adsorción de dióxido de carbono (1,34 mmol g⁻¹), pero disminuye la selectividad. Además, provoca un alto calor de adsorción que podría aumentar la energía necesaria para la desorción del adsorbente. Las características adecuadas del material PAN-C se atribuyen principalmente a la alta ultramicroporosidad de este material. Por lo que se concluye que la microporosidad y, principalmente, la ultramicroporosidad desempeñan un papel fundamental en la adsorción de dióxido de carbono.

En relación a la aplicación de los carbones como adsorbente de colorante orgánico, se observó que el pH es un factor que influye en los procesos de adsorción y, en general, la capacidad de adsorción para todos los carbones aumentó a pH ácido. Además, la concentración inicial del colorante y la dosificación del carbón afectaron considerablemente al rendimiento de adsorción de PAN-C y PAN-S-C. En el caso del carbón activado (PAN-C-Act) el rendimiento máximo de adsorción (aproximadamente 100%) se alcanzó para todas las condiciones ensayadas, con valores superiores a los obtenidos para el carbón activado comercial (CAC). La activación permitió desarrollar de porosidad e incrementar el área superficial específica lo que favoreció la adsorción independientemente del pH. Por el contrario, el carbón sin activar, PAN-C, mostró una capacidad de adsorción prácticamente nula, atribuida a las restricciones estéricas y a la exclusión por tamaño del colorante ($1,85 \text{ nm} > dp \text{ } 0,7 \text{ nm}$). La modelización de las cinéticas de adsorción mostró un mejor ajuste al modelo de pseudo-segundo orden, mientras que el modelo de difusión intraparticular indicó que el mecanismo de adsorción tiene una etapa inicial de transferencia de masa externa, seguida por difusión intraparticular, lo que sugiere que el proceso de adsorción está controlado por mecanismos de fisisorción.

8.2 OPTIMIZACIÓN ESTRUCTURAL DE CARBONES MULTIFUNCIONALES

En el Capítulo 6 se fabricaron 12 carbones a partir de PAN con diferentes características, tanto en relación con la presencia de heteroátomos como a la estructura porosa, utilizando diferentes temperaturas y proporciones de agente activante (KOH) y agente dopante (S). Se emplearon diversas metodologías de análisis para caracterizar físico-químicamente y estructuralmente los carbones. Mediante EDX y XPS se verificó la presencia de heteroátomos en la superficie de los carbones. El azufre mostró una mayor incorporación a la estructura de los carbones, a temperaturas más bajas. Esta influencia también se observó con el nitrógeno y el oxígeno. La activación permitió incrementar la cantidad de O presente en los carbones, pero redujo la cantidad de grupos S y N. Lo que concluye que las condiciones de fabricación tienen una influencia significativa en los carbones basados en PAN, tanto en su química superficial como en su estructura porosa.

El uso de temperaturas más altas y la presencia del agente activante (KOH) tienden a aumentar el área superficial específica de los materiales, pero al mismo tiempo tienden a aumentar el tamaño de los poros, dando lugar principalmente a materiales mesoporosos. En cambio, el uso de temperaturas más bajas dentro del rango estudiado y bajas proporciones de KOH genera materiales microporosos, que pueden presentar características supramicroporosas o ultramicroporosas. Esto permite crear carbones a medida para diferentes tipos de aplicaciones.

Se ha concluido que las características relacionadas con la estructura porosa juegan un papel crucial en la adsorción de CO_2 , observándose una mejora en los materiales con altos grados de microporosidad, que también mostraron altos valores de selectividad hacia el CO_2 en mezclas binarias con N_2 . El modelo de Freundlich proporcionó los mejores resultados al ajustar los datos experimentales de las isothermas de adsorción de CO_2 a diferentes temperaturas. Se observó que los carbones activados presentan una superficie heterogénea, mientras que los carbones activados a altas temperaturas tienen superficies homogéneas. El proceso de adsorción en todos los casos ha sido favorable y de tipo físico. Para las isothermas de adsorción de N_2 , el modelo que proporcionó un mejor ajuste fue el de Langmuir. En relación al análisis del calor de adsorción se determinó que los carbones fabricados a 873 K con o sin S presentaron valores altos de calor de adsorción, sin embargo, en los carbones activados, el calor de adsorción

disminuye según aumenta la cantidad de activante. Lo que significa que el calor de adsorción está directamente relacionado con el porcentaje de microporosidad.

La importancia de la estructura porosa también se observa en estudios con moléculas de mayor tamaño (como el colorante), donde se observó un fenómeno de exclusión por tamaño, limitando completamente la adsorción de este tipo de sustancia en carbones microporosos con un tamaño medio de poro inferior a 2 nm.

8.3 CARBONES NANOPOROSOS ORDENADOS JERÁRQUICAMENTE A PARTIR DE COPOLÍMEROS DE BLOQUE

En el Capítulo 7 se sintetizaron los precursores con estructura PAN-*b*-PMMA por ATRP, con diferentes cantidades de PAN, en fracción volumétrica, para obtener carbones con diferentes estructuras porosas.

La caracterización de los carbones indicó que el bloque PMMA no influyó en el grado de grafitización final del carbón. Los análisis XPS mostraron la incorporación efectiva de los heteroátomos N, S y O en la estructura con un contenido total entre el 19 y el 21 % para las series BC-O y BC-S, valores similares a los obtenidos en los carbones de PAN. Las imágenes SEM revelaron la nanoestructuración de los carbones. La serie BC-O mostró una morfología homogénea en donde según aumenta el tamaño del bloque PMMA los poros son menos definidos y la estructura más compacta. Las imágenes no mostraron la morfología típica asociada al autoensamblaje de los BC, solo el BC10/90-O y el BC26/74-O mostraron estructuras tipo giroideas. Este hallazgo indicó que la temperatura empleada en la etapa de oxidación no fue suficiente y por tanto no se realizó una correcta separación de las fases. Se concluyó que para fabricar carbones con poros interconectados se necesitaría sintetizar un precursor BC con ϕ PAN entre 0,10 y 0,30 con morfologías cilíndrica o giroidea. Por último, la morfología de los BC-S mostraron la formación de glóbulos, igual que en los carbones de PAN, siendo en este caso la presencia de S un factor más importante que el precursor empleado.

La caracterización estructural mediante análisis del área superficial y el tamaño de poro indicó que la presencia de S tiende a modificar la estructura de los carbones, de microporosa a mesoporosa. Un análisis más detallado no mostró una influencia clara de la composición del precursor en el área superficial generada por los ultramicroporos; por el contrario, la presencia de S aumenta el área superficial producida por los supramicroporos y mesoporos. El uso de BCs con un rango de composición molar entre 10/90 y 47/53 como precursores permite la obtención de carbones con diferentes grados de porosidad; teniendo en cuenta su tamaño de poro, los diferentes materiales pueden mostrar características adecuadas para su aplicación en separación de gases, alcanzando valores adecuados de adsorción de gas (teniendo en cuenta la ausencia de procedimiento de activación) y alta selectividad hacia CO₂ (potenciada por el grado de ultramicroporosidad). Los mejores valores de selectividad y captación de CO₂ fueron alcanzados por los materiales BC10/90-O y BC26/74-S lo que concuerda con los valores de calor de adsorción ya que este último indica un mayor grado de interacción entre las moléculas de gas y la superficie. En cualquier caso, el rango de valores de este parámetro nos permite concluir que el tipo de adsorción es físico en todos los casos investigados.

La aplicación de los carbones de BC como adsorbentes de colorantes afirmaron los resultados de la caracterización estructural. Los carbones BC-O mostraron valores bajos de capacidad de adsorción de colorante debido a restricciones estéricas. La estructura de los

carbones BC-O presenta predominancia de poros ultramicroporosos y el tamaño de la molécula de colorante es aproximadamente de 1,85 nm, por lo que no puede acceder al interior del poro. Por otro lado, en los carbones BC-S, la integración del S en la estructura del carbón favorece el aumento del diámetro del poro hacia la región mesoporosa, facilitando el acceso de moléculas de mayor tamaño, como las de colorante.

Estos hallazgos confirman que el PMMA como bloque de sacrificio solo afecta a la morfología de los carbones estabilizados en oxígeno, induciendo nanoestructuración, pero no afecta a su composición química.

8.4 CONCLUSIONES GENERALES

En la presente tesis se han desarrollado diferentes métodos para fabricación de carbones con diferentes cualidades que se han caracterizado mediante diferentes técnicas concluyendo que:

- La carbonización de PAN en dos etapas sin activación y dopaje con S permite la obtención de carbones ultramicroporosos ($dp < 0,7$ nm).
- El dopaje con S provoca el incremento del diámetro de poro, generando la formación de supramicroporos ($0,7 \text{ nm} < dp < 2$ nm).
- La activación química con KOH a altas temperaturas permite el incremento del área específica en más de $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pero provoca la pérdida de microporosidad y de grupos superficiales.
- En los copolímeros de bloque, la presencia del bloque de sacrificio no afecta a la composición final del carbón pero si a su estructura porosa. En ausencia de S, la cantidad de PAN (en fracción por volumen) presenta una relación inversamente proporcional al desarrollo de microporosidad. De esta manera, según se disminuye el bloque de PAN se incrementa la microporosidad. Por el contrario, en presencia de S esta relación es al revés, a mayor cantidad de bloque PAN mayor microporosidad.
- El factor clave en el proceso de carbonización del carbón es la temperatura ya que a temperaturas demasiado bajas no hay una correcta estabilización de PAN y a temperaturas demasiado altas parte de la microporosidad se pierde creando mesoporosidad, por lo que la temperatura afecta directamente al correcto desarrollo de la estructura porosa del carbón. Además, temperaturas muy elevadas pueden provocar la pérdida de parte de la funcionalidad superficial del carbón.

Estas propiedades influyen directamente en la aplicación de los carbones. A continuación, se muestran las conclusiones principales a las que se llegó durante el estudio de aplicación de los carbones como adsorbentes de CO_2 y colorante rojo industrial:

- Los procesos de adsorción están controlados principalmente por mecanismos físicos. De forma general, los ensayos de captura de CO_2 mostraron adsorción multicapa de forma que primero se ocupaban los poros más pequeños (mayor selectividad y valores de calor de adsorción) y después los poros de mayor tamaño (menor selectividad y valores de calor de adsorción)
- La microporosidad y, principalmente, la ultramicroporosidad desempeñan un papel fundamental en la adsorción. Por un lado, la ultramicroporosidad incrementa la selectividad hacia el dióxido de carbono y, por el contrario, en procesos de

adsorción de moléculas de mayor tamaño, como colorantes, las capacidades de adsorción son nulas. La explicación se encuentra en la exclusión por tamaño.

- En los procesos de adsorción de colorante, además del tamaño de poro del adsorbente el otro factor limitante es el pH. La capacidad de adsorción de los carbones de PAN mostró mayores más altos a pH ácido.
- Una mayor área superficial permite una mayor capacidad de adsorción. De forma más particular, en procesos de captura de CO₂ provoca la pérdida de selectividad no teniendo efectos positivos en la capacidad de adsorción. Por el contrario, en los procesos con colorante, los materiales activados mostraron resultados de eliminación de casi el 100%.
- La presencia de S incrementó la capacidad de adsorción tanto de CO₂ como de colorantes gracias al incremento del diámetro de poro que generó supramicroporosidad. También provocó la pérdida de selectividad hacia el CO₂ en mezclas de gases.
- Los BCs mostraron capacidades de adsorción de CO₂ de hasta 2,2 mmol g⁻¹ y selectividades > 100, manteniendo calores de adsorción entre 15 y 25 kJ mol⁻¹.
- Los carbones derivados de BCs mostraron ser un adsorbente competitivo frente a los obtenidos a partir de PAN activado, especialmente en términos de selectividad. Sin embargo, los materiales basados en PAN y activados químicamente muestran una mayor capacidad de adsorción.

Por lo tanto, la selección del precursor y de las condiciones de fabricación deben ir alineados con las necesidades de aplicación. Los resultados obtenidos en esta Tesis han demostrado la versatilidad de los carbones nanoporosos desarrollados confirmando su adaptabilidad

9 REFERENCIAS

- [1] R. J. M. Palma y J. M. M. Duart, «Novel advanced nanomaterials and devices for nanoelectronics and photonics», en *Nanotechnology for Microelectronics and Photonics*, Elsevier, 2017, pp. 243-263.
- [2] E. Nakamura y H. Isobe, «Functionalized fullerenes in water. The first 10 years of their chemistry, biology, and nanoscience», *Acc. Chem. Res.*, vol. 36, n.º 11, pp. 807-815, 2003.
- [3] R. Caballero *et al.*, «Self-Assembly-Directed Organization of a Fullerene–Bisporphyrin into Supramolecular Giant Donut Structures for Excited-State Charge Stabilization», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 143, n.º 29, pp. 11199-11208, 2021.
- [4] A. V. Baskar *et al.*, «Self-assembled fullerene nanostructures: synthesis and applications», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 32, n.º 6, p. 2106924, 2022.
- [5] X. Liu *et al.*, «Triple cathode buffer layers composed of PCBM, C60, and LiF for high-performance planar perovskite solar cells», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n.º 11, pp. 6230-6237, 2015.
- [6] S. Iijima, «Helical microtubules of graphitic carbon», *nature*, vol. 354, n.º 6348, pp. 56-58, 1991.
- [7] M. Janani, P. Srikrishnarka, S. V. Nair, y A. S. Nair, «An in-depth review on the role of carbon nanostructures in dye-sensitized solar cells», *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n.º 35, pp. 17914-17938, 2015.
- [8] R. Kour, S. Arya, S.-J. Young, V. Gupta, P. Bandhoria, y A. Khosla, «Recent advances in carbon nanomaterials as electrochemical biosensors», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, n.º 3, p. 037555, 2020.
- [9] K. Szałowski, «Spin state switching in heptaauthrene nanostructure by electric field: computational study», *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 22, n.º 24, p. 13364, 2021.
- [10] Y. Li, J. Wu, y N. Chopra, «Nano-carbon-based hybrids and heterostructures: progress in growth and application for lithium-ion batteries», *J. Mater. Sci.*, vol. 50, pp. 7843-7865, 2015.
- [11] L. Wieland, H. Li, C. Rust, J. Chen, y B. S. Flavel, «Carbon nanotubes for photovoltaics: from lab to industry», *Adv. Energy Mater.*, vol. 11, n.º 3, p. 2002880, 2021.
- [12] H. Liu, L. Zhang, M. Yan, y J. Yu, «Carbon nanostructures in biology and medicine», *J. Mater. Chem. B*, vol. 5, n.º 32, pp. 6437-6450, 2017.
- [13] S. Mohammadi, A. Hemmat, F. Mahmoudi Alemi, A. Rashidi, P. Luigi Silvestrelli, y A. Seif, «The Role of Allotropic Forms of Carbon-Based Nanostructures on Asphaltene Stability in Crude Oil Medium: Experimental and Computational Studies», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 63, n.º 35, pp. 15466-15484, 2024.
- [14] A. F. Jiménez-González, J. M. Ramírez-de-Arellano, y L. F. Magaña, «Substantial Variations in the Optical Absorption and Reflectivity of Graphene When the Concentrations of Vacancies and Doping with Fluorine, Nitrogen, and Oxygen Change», *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 22, n.º 13, p. 6832, 2021.
- [15] N. K. Mehra, A. K. Jain, y M. Nahar, «Carbon nanomaterials in oncology: An expanding horizon», *Drug Discov. Today*, vol. 23, n.º 5, pp. 1016-1025, 2018.

- [16] S. Augustine, J. Singh, M. Srivastava, M. Sharma, A. Das, y B. D. Malhotra, «Recent advances in carbon based nanosystems for cancer theranostics», *Biomater. Sci.*, vol. 5, n.º 5, pp. 901-952, 2017.
- [17] B. Hosnedlova *et al.*, «Carbon nanomaterials for targeted cancer therapy drugs: A critical review», *Chem. Rec.*, vol. 19, n.º 2-3, pp. 502-522, 2019.
- [18] S. Sainio *et al.*, «Integrating carbon nanomaterials with metals for bio-sensing applications», *Mol. Neurobiol.*, vol. 57, pp. 179-190, 2020.
- [19] M. S. Dresselhaus, «Future directions in carbon science», *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 27, n.º 1, pp. 1-34, 1997.
- [20] K. S. Novoselov *et al.*, «Electric field effect in atomically thin carbon films», *science*, vol. 306, n.º 5696, pp. 666-669, 2004.
- [21] Y. Zhang *et al.*, «Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene», *Nature*, vol. 459, n.º 7248, pp. 820-823, 2009.
- [22] T. J. Booth *et al.*, «Macroscopic graphene membranes and their extraordinary stiffness», *Nano Lett.*, vol. 8, n.º 8, pp. 2442-2446, 2008.
- [23] A. K. Geim y K. S. Novoselov, «The rise of graphene», *Nat. Mater.*, vol. 6, n.º 3, pp. 183-191, 2007.
- [24] S. Lone, A. Bhardwaj, A. K. Pandit, S. Gupta, y S. Mahajan, «A review of graphene nanoribbon field-effect transistor structures», *J. Electron. Mater.*, vol. 50, pp. 3169-3186, 2021.
- [25] G. Figueroa-Miranda *et al.*, «Delineating charge and capacitance transduction in system-integrated graphene-based BioFETs used as aptasensors for malaria detection», *Biosens. Bioelectron.*, vol. 208, p. 114219, 2022.
- [26] F. Walters *et al.*, «A Rapid Graphene Sensor Platform for the Detection of Viral Proteins in Low Volume Samples», *Adv. NanoBiomed Res.*, vol. 2, n.º 6, p. 2100140, 2022.
- [27] I. E. Rosłoń, A. Japaridze, P. G. Steeneken, C. Dekker, y F. Alijani, «Probing nanomotion of single bacteria with graphene drums», *Nat. Nanotechnol.*, vol. 17, n.º 6, pp. 637-642, 2022.
- [28] S. Kumar *et al.*, «A review on properties and environmental applications of graphene and its derivative-based composites», *Catalysts*, vol. 13, n.º 1, p. 111, 2023.
- [29] V. Karthik *et al.*, «Graphene-based materials for environmental applications: a review», *Environ. Chem. Lett.*, vol. 19, n.º 5, pp. 3631-3644, 2021.
- [30] W. Chen, R. V. Salvatierra, M. Ren, J. Chen, M. G. Stanford, y J. M. Tour, «Laser-induced silicon oxide for anode-free lithium metal batteries», *Adv. Mater.*, vol. 32, n.º 33, p. 2002850, 2020.
- [31] J.-X. Jiang y A. I. Cooper, «Microporous organic polymers: design, synthesis, and function», *Funct. Met.-Org. Framew. Gas Storage Sep. Catal.*, pp. 1-33, 2009.
- [32] J. Germain, J. M. J. Fréchet, y F. Svec, «Nanoporous Polymers for Hydrogen Storage», *Small*, vol. 5, n.º 10, pp. 1098-1111, 2009, doi: <https://doi.org/10.1002/sml.200801762>.
- [33] N. B. McKeown y P. M. Budd, «Exploitation of Intrinsic Microporosity in Polymer-Based Materials», *Macromolecules*, vol. 43, n.º 12, pp. 5163-5176, 2010, doi: 10.1021/ma1006396.

- [34] X. Du *et al.*, «Tröger's base-functionalised organic nanoporous polymer for heterogeneous catalysis», *Chem. Commun.*, vol. 46, n.º 6, pp. 970-972, 2010.
- [35] A. Cano *et al.*, «Current Advances in The Development of Novel Polymeric Nanoparticles for The Treatment of Neurodegenerative Diseases», *Nanomed.*, vol. 15, n.º 12, pp. 1239-1261, 2020, doi: 10.2217/nnm-2019-0443.
- [36] A. Zielińska *et al.*, «Polymeric nanoparticles: production, characterization, toxicology and ecotoxicology», *Molecules*, vol. 25, n.º 16, p. 3731, 2020.
- [37] H. Su *et al.*, «The role of critical micellization concentration in efficacy and toxicity of supramolecular polymers», *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 117, n.º 9, pp. 4518-4526, 2020.
- [38] B. L. Banik, P. Fattahi, y J. L. Brown, «Polymeric nanoparticles: the future of nanomedicine», *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomed. Nanobiotechnol.*, vol. 8, n.º 2, pp. 271-299, 2016.
- [39] M. A. Lopez-Quintela, «Synthesis of nanomaterials in microemulsions: formation mechanisms and growth control», *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 8, n.º 2, pp. 137-144, 2003.
- [40] J. Liu, H. Lee, y C. Allen, «Formulation of drugs in block copolymer micelles: drug loading and release», *Curr. Pharm. Des.*, vol. 12, n.º 36, pp. 4685-4701, 2006.
- [41] C. Adhikari, «Polymer nanoparticles-preparations, applications and future insights: A concise review», *Polym.-Plast. Technol. Mater.*, vol. 60, n.º 18, pp. 1996-2024, 2021.
- [42] W. Wu, G. C. Bazan, y B. Liu, «Conjugated-polymer-amplified sensing, imaging, and therapy», *Chem*, vol. 2, n.º 6, pp. 760-790, 2017.
- [43] Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, y C.-S. Hsu, «Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications», *Chem. Rev.*, vol. 109, n.º 11, pp. 5868-5923, 2009.
- [44] D. Tuncel y H. V. Demir, «Conjugated polymer nanoparticles», *Nanoscale*, vol. 2, n.º 4, pp. 484-494, 2010.
- [45] H. Schiff y A. Kristensen, «Nanoimprint lithography», *Springer Handb. Nanotechnol.*, pp. 113-142, 2017.
- [46] T. Wade y J.-E. Wegrowe, «Template synthesis of nanomaterials», *Eur. Phys. J.-Appl. Phys.*, vol. 29, n.º 1, pp. 3-22, 2005.
- [47] D. Li *et al.*, «Porous nitrogen doped carbon sphere as high performance anode of sodium-ion battery», *Carbon*, vol. 94, pp. 888-894, 2015.
- [48] R. Silva, D. Voiry, M. Chhowalla, y T. Asefa, «Efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction: polyaniline-derived N-and O-doped mesoporous carbons», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, n.º 21, pp. 7823-7826, 2013.
- [49] N. Bhardwaj y S. C. Kundu, «Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique», *Biotechnol. Adv.*, vol. 28, n.º 3, pp. 325-347, 2010.
- [50] Y. Mai y A. Eisenberg, «Self-assembly of block copolymers», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, n.º 18, pp. 5969-5985, 2012.

- [51] Y. Matsushita, «Microphase Separation (of Block Copolymers)», en *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, Springer, 2014, pp. 1-6.
- [52] M. Lazzari y M. A. López-Quintela, «Block copolymers as a tool for nanomaterial fabrication», *Adv. Mater.*, vol. 15, n.º 19, pp. 1583-1594, 2003.
- [53] H. Feng, X. Lu, W. Wang, N.-G. Kang, y J. W. Mays, «Block copolymers: Synthesis, self-assembly, and applications», *Polymers*, vol. 9, n.º 10, p. 494, 2017.
- [54] G. Liu, L. Qiao, y A. Guo, «Diblock copolymer nanofibers», *Macromolecules*, vol. 29, n.º 16, pp. 5508-5510, 1996.
- [55] G. Liu *et al.*, «Polystyrene-block-poly (2-cinnamoyl ethyl methacrylate) nanofibers—Preparation, characterization, and liquid crystalline properties», *Chem. Eur. J.*, vol. 5, n.º 9, pp. 2740-2749, 1999.
- [56] G. Liu, X. Yan, y S. Duncan, «Polystyrene-block-polyisoprene Nanofiber Fractions. 1. Preparation and Static Light-Scattering Study», *Macromolecules*, vol. 35, n.º 26, pp. 9788-9793, 2002.
- [57] M. Breulmann, S. Förster, y M. Antonietti, «Mesoscopic surface patterns formed by block copolymer micelles», *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 201, n.º 2, pp. 204-211, 2000.
- [58] K. S. Sing, «Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)», *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, n.º 4, pp. 603-619, 1985.
- [59] H. Wang *et al.*, «Polymer-derived heteroatom-doped porous carbon materials», *Chem. Rev.*, vol. 120, n.º 17, pp. 9363-9419, 2020.
- [60] M. Sevilla y A. B. Fuertes, «Highly porous S-doped carbons», *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 158, pp. 318-323, 2012.
- [61] A. Vinu, M. Miyahara, y K. Ariga, «Biomaterial immobilization in nanoporous carbon molecular sieves: influence of solution pH, pore volume, and pore diameter», *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, n.º 13, pp. 6436-6441, 2005.
- [62] S. Choi, J. H. Drese, y C. W. Jones, «Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources», *ChemSusChem Chem. Sustain. Energy Mater.*, vol. 2, n.º 9, pp. 796-854, 2009.
- [63] Y. Yürüm, A. Taralp, y T. N. Veziroglu, «Storage of hydrogen in nanostructured carbon materials», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 34, n.º 9, pp. 3784-3798, 2009.
- [64] Z. Wu y D. Zhao, «Ordered mesoporous materials as adsorbents», *Chem. Commun.*, vol. 47, n.º 12, pp. 3332-3338, 2011.
- [65] K.-Y. Chan, J. Ding, J. Ren, S. Cheng, y K. Y. Tsang, «Supported mixed metal nanoparticles as electrocatalysts in low temperature fuel cells», *J. Mater. Chem.*, vol. 14, n.º 4, pp. 505-516, 2004.
- [66] Y. Wan, H. Yang, y D. Zhao, «“Host- guest” chemistry in the synthesis of ordered nonsiliceous mesoporous materials», *Acc. Chem. Res.*, vol. 39, n.º 7, pp. 423-432, 2006.

- [67] T. F. Baumann y J. H. Satcher Jr, «Template-directed synthesis of periodic macroporous organic and carbon aerogels», *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 350, pp. 120-125, 2004.
- [68] Y. Wan, Y. Shi, y D. Zhao, «Supramolecular aggregates as templates: ordered mesoporous polymers and carbons», *Chem. Mater.*, vol. 20, n.º 3, pp. 932-945, 2008.
- [69] L.-N. Han, X. Wei, Q.-C. Zhu, S.-M. Xu, K.-X. Wang, y J.-S. Chen, «Nitrogen-doped carbon nets with micro/mesoporous structures as electrodes for high-performance supercapacitors», *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, n.º 42, pp. 16698-16705, 2016.
- [70] A. Zhang, T. Qu, S. Cao, Y. Li, Y. Zhao, y A. Chen, «Vapor-Phase Polymerization and Carbonization to Nitrogen-Doped Carbon Nanoscale Networks with Designable Pore Geometries Templated from Block Copolymers», *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 5, n.º 5, p. 1701390, 2018.
- [71] M. Hassan *et al.*, «Polyaniline-derived metal-free hollow nitrogen-doped carbon microspheres as an efficient electrocatalyst for supercapacitors and oxygen reduction», *J. Electroanal. Chem.*, vol. 829, pp. 157-167, 2018.
- [72] T. Kowalewski, N. V. Tsarevsky, y K. Matyjaszewski, «Nanostructured carbon arrays from block copolymers of polyacrylonitrile», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, n.º 36, pp. 10632-10633, 2002.
- [73] Z. Zhou, T. Liu, A. U. Khan, y G. Liu, «Block copolymer-based porous carbon fibers», *Sci. Adv.*, vol. 5, n.º 2, p. eaau6852, 2019.
- [74] W. Chen, M. Wan, Q. Liu, X. Xiong, F. Yu, y Y. Huang, «Heteroatom-doped carbon materials: synthesis, mechanism, and application for sodium-ion batteries», *Small Methods*, vol. 3, n.º 4, p. 1800323, 2019.
- [75] C. Hu, Y. Xiao, Y. Zou, y L. Dai, «Carbon-based metal-free electrocatalysis for energy conversion, energy storage, and environmental protection», *Electrochem. Energy Rev.*, vol. 1, pp. 84-112, 2018.
- [76] X. Liu y L. Dai, «Carbon-based metal-free catalysts», *Nat. Rev. Mater.*, vol. 1, n.º 11, pp. 1-12, 2016.
- [77] T. Zhang y T. Asefa, «Heteroatom-doped carbon materials for hydrazine oxidation», *Adv. Mater.*, vol. 31, n.º 13, p. 1804394, 2019.
- [78] P. A. Denis, «Band gap opening of monolayer and bilayer graphene doped with aluminium, silicon, phosphorus, and sulfur», *Chem. Phys. Lett.*, vol. 492, n.º 4-6, pp. 251-257, 2010.
- [79] C. Ania, J. Parra, y J. Pis, «Oxygen-induced decrease in the equilibrium adsorptive capacities of activated carbons», *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 22, n.º 4, pp. 337-351, 2004.
- [80] W. Shen y W. Fan, «Nitrogen-containing porous carbons: synthesis and application», *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, n.º 4, pp. 999-1013, 2013.
- [81] M. Montes-Morán, D. Suárez, J. Menéndez, y E. Fuente, «On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview», *Carbon*, vol. 42, n.º 7, pp. 1219-1225, 2004.
- [82] S. Zhang, S. Tsuzuki, K. Ueno, K. Dokko, y M. Watanabe, «Upper limit of nitrogen content in carbon materials», *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, n.º 4, pp. 1302-1306, 2015.

- [83] H. Wang, T. Maiyalagan, y X. Wang, «Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications», *AcS Catal.*, vol. 2, n.º 5, pp. 781-794, 2012.
- [84] M. Inagaki, M. Toyoda, Y. Soneda, y T. Morishita, «Nitrogen-doped carbon materials», *Carbon*, vol. 132, pp. 104-140, 2018.
- [85] A. Bagreev, J. A. Menendez, I. Dukhno, Y. Tarasenko, y T. J. Bandoz, «Bituminous coal-based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulfide», *Carbon*, vol. 42, n.º 3, pp. 469-476, 2004.
- [86] M. S. Meier, R. Andrews, D. Jacques, K. B. Cassity, y D. Qian, «Tearing open nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes», *J. Mater. Chem.*, vol. 18, n.º 35, pp. 4143-4145, 2008.
- [87] M. Baro, S. Ramaprabhu, y others, «Conductive and nitrogen-enriched porous carbon nanostructure derived from poly (para-phenylenediamine) for energy conversion and storage applications», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 503, p. 144069, 2020.
- [88] X. Xiang *et al.*, «Activated carbon prepared from polyaniline base by K₂CO₃ activation for application in supercapacitor electrodes», *J. Solid State Electrochem.*, vol. 15, pp. 579-585, 2011.
- [89] C. H. Pimentel, M. S. Freire, D. Gómez-Díaz, y J. González-Álvarez, «Preparation of activated carbon from pine (*Pinus radiata*) sawdust by chemical activation with zinc chloride for wood dye adsorption», *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 13, n.º 18, pp. 16537-16555, 2023.
- [90] J. Maciá-Agulló, B. Moore, D. Cazorla-Amorós, y A. Linares-Solano, «Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation», *Carbon*, vol. 42, n.º 7, pp. 1367-1370, 2004.
- [91] M. Wu, Q. Zha, J. Qiu, Y. Guo, H. Shang, y A. Yuan, «Preparation and characterization of porous carbons from PAN-based preoxidized cloth by KOH activation», *Carbon*, vol. 42, n.º 1, pp. 205-210, 2004.
- [92] Y. Li *et al.*, «KNO₃-mediated synthesis of high-surface-area polyacrylonitrile-based carbon material for exceptional supercapacitors», *Carbon*, vol. 152, pp. 120-127, 2019.
- [93] E. A. Morris y M. C. Weisenberger, «Solution spinning of PAN-based polymers for carbon fiber precursors», en *Polymer precursor-derived carbon*, ACS Publications, 2014, pp. 189-213.
- [94] Z. Bashir, «The hexagonal mesophase in atactic polyacrylonitrile: a new interpretation of the phase transitions in the polymer», *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 40, n.º 1, pp. 41-67, 2001.
- [95] M. Iovleva, V. Smirnova, y G. Budnitskii, «The solubility of polyacrylonitrile», *Fibre Chem.*, vol. 33, n.º 4, pp. 262-264, 2001.
- [96] X. Liu, Y. Makita, Y. Hong, Y. Nishiyama, y T. Miyoshi, «Chemical reactions and their kinetics of atactic-polyacrylonitrile as revealed by solid-state ¹³C NMR», *Macromolecules*, vol. 50, n.º 1, pp. 244-253, 2017.
- [97] M. Kopeć *et al.*, «Polyacrylonitrile-derived nanostructured carbon materials», *Prog. Polym. Sci.*, vol. 92, pp. 89-134, 2019.
- [98] E. Frank, L. M. Steudle, D. Ingildeev, J. M. Spörl, y M. R. Buchmeiser, «Carbon fibers: precursor systems, processing, structure, and properties», *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, n.º 21, pp. 5262-5298, 2014.

- [99] M. Kopecký *et al.*, «Polyacrylonitrile-*b*-poly (butyl acrylate) block copolymers as precursors to mesoporous nitrogen-doped carbons: synthesis and nanostructure», *Macromolecules*, vol. 50, n.º 7, pp. 2759-2767, 2017.
- [100] Z. Zhou y G. Liu, «Controlling the pore size of mesoporous carbon thin films through thermal and solvent annealing», *Small*, vol. 13, n.º 15, p. 1603107, 2017.
- [101] Z. Zhou, T. Liu, A. U. Khan, y G. Liu, «Controlling the physical and electrochemical properties of block copolymer-based porous carbon fibers by pyrolysis temperature», *Mol. Syst. Des. Eng.*, vol. 5, n.º 1, pp. 153-165, 2020.
- [102] J. Wang y S. Kaskel, «KOH activation of carbon-based materials for energy storage», *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n.º 45, pp. 23710-23725, 2012.
- [103] Y. Xia, Z. Yang, y R. Mokaya, «Templated nanoscale porous carbons», *Nanoscale*, vol. 2, n.º 5, pp. 639-659, 2010.
- [104] X. Wu, L. Jiang, C. Long, y Z. Fan, «From flour to honeycomb-like carbon foam: carbon makes room for high energy density supercapacitors», *Nano Energy*, vol. 13, pp. 527-536, 2015.
- [105] C. Zhu *et al.*, «3D printed functional nanomaterials for electrochemical energy storage», *Nano Today*, vol. 15, pp. 107-120, 2017.
- [106] European Commission, «El Pacto Verde Europeo». [En línea]. Disponible en: https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_es [Último acceso el 25 de marzo de 2025]
- [107] P. E. y C. de la U. Europea, «Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 24 de noviembre de 2010 sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación)». 2010. [En línea]. Disponible en: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX%3A32010L0075> [Último acceso el 25 de marzo de 2025]
- [108] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITECO), «Vertidos de aguas residuales». [En línea]. Disponible en: <https://www.miteco.gob.es/es/agua/temas/concesiones-y-autorizaciones/vertidos-de-aguas-residuales.html> [Último acceso: 26 de marzo de 2025]
- [109] I. Anastopoulos, I. Margiotoudis, y I. Massas, «The use of olive tree pruning waste compost to sequester methylene blue dye from aqueous solution», *Int. J. Phytoremediation*, vol. 20, n.º 8, pp. 831-838, 2018.
- [110] P. Boakye *et al.*, «Waste biomass and biomaterials adsorbents for wastewater treatment», *Green Energy Environ. Technol.*, 2022.
- [111] M. S. Reza *et al.*, «Preparation of activated carbon from biomass and its' applications in water and gas purification, a review», *Arab J. Basic Appl. Sci.*, vol. 27, n.º 1, pp. 208-238, 2020.
- [112] N. Jagadeesh y B. Sundaram, «Adsorption of pollutants from wastewater by biochar: a review», *J. Hazard. Mater. Adv.*, vol. 9, p. 100226, 2023.
- [113] I. Anastopoulos y G. Z. Kyzas, «Agricultural peels for dye adsorption: a review of recent literature», *J. Mol. Liq.*, vol. 200, pp. 381-389, 2014.

- [114] T. B. Pushpa, J. Vijayaraghavan, K. Vijayaraghavan, y J. Jegan, «Utilization of effective microorganisms based water hyacinth compost as biosorbent for the removal of basic dyes», *Desalination Water Treat.*, vol. 57, n.º 51, pp. 24368-24377, 2016.
- [115] G. Crini, «Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment», *Prog. Polym. Sci.*, vol. 30, n.º 1, pp. 38-70, 2005.
- [116] C. Hessel, C. Allegre, M. Maisseu, F. Charbit, y P. Moulin, «Guidelines and legislation for dye house effluents», *J. Environ. Manage.*, vol. 83, n.º 2, pp. 171-180, 2007.
- [117] R. Chikri, N. Elhadiri, Mjj. Benchanaa, y Y. El Maguana, «Efficiency of sawdust as low-cost adsorbent for dyes removal», *J. Chem.*, vol. 2020, n.º 1, p. 8813420, 2020.
- [118] Dirección General del Agua del Ministerio de Medio Ambiente, «MITECO». [En línea]. Disponible en: https://www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/es/agua/publicaciones/Manual_para_la_gestion_de_vertidos_tcm30-137170.pdf [Último acceso: 26 de marzo de 2025]
- [119] V. Katheresan, J. Kansedo, y S. Y. Lau, «Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review», *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, n.º 4, pp. 4676-4697, 2018.
- [120] European Environment Agency, *European Climate Risk Assessment*. Copenhagen: European Environment Agency, 2024.
- [121] P. Madejski, K. Chmiel, N. Subramanian, y T. Kuś, «Methods and techniques for CO₂ capture: Review of potential solutions and applications in modern energy technologies», *Energies*, vol. 15, n.º 3, p. 887, 2022.
- [122] A. Gautam y M. K. Mondal, «Review of recent trends and various techniques for CO₂ capture: Special emphasis on biphasic amine solvents», *Fuel*, vol. 334, p. 126616, 2023.
- [123] C.-H. Yu, C.-H. Huang, y C.-S. Tan, «A review of CO₂ capture by absorption and adsorption», *Aerosol Air Qual. Res.*, vol. 12, n.º 5, pp. 745-769, 2012.
- [124] S. Dutta y R. Sharma, «Sustainable magnetically retrievable nanoadsorbents for selective removal of heavy metal ions from different charged wastewaters», en *Separation Science and Technology*, vol. 11, Elsevier, 2019, pp. 371-416.
- [125] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, y K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic press, 2013.
- [126] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, y H. M. Ang, «Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review», *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 209, pp. 172-184, 2014.
- [127] Y. Shi, Q. Chang, T. Zhang, G. Song, Y. Sun, y G. Ding, «A review on selective dye adsorption by different mechanisms», *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 10, n.º 6, p. 108639, 2022.
- [128] Y. Hu *et al.*, «Dye adsorption by resins: Effect of ionic strength on hydrophobic and electrostatic interactions», *Chem. Eng. J.*, vol. 228, pp. 392-397, 2013.
- [129] M.-X. Zhu, L. Lee, H.-H. Wang, y Z. Wang, «Removal of an anionic dye by adsorption/precipitation processes using alkaline white mud», *J. Hazard. Mater.*, vol. 149, n.º 3, pp. 735-741, 2007.

- [130] A. A. Aslam, A. Irshad, M. S. Nazir, y M. Atif, «A review on covalent organic frameworks as adsorbents for organic pollutants», *J. Clean. Prod.*, vol. 400, p. 136737, 2023.
- [131] S. Debevc *et al.*, «Valorization of almond shell biomass to biocarbon materials: Influence of pyrolysis temperature on their physicochemical properties and electrical conductivity», *Carbon Trends*, vol. 9, p. 100214, 2022.
- [132] S. Tan *et al.*, «Utilization of current pyrolysis technology to convert biomass and manure waste into biochar for soil remediation: A review», *Sci. Total Environ.*, vol. 864, p. 160990, 2023.
- [133] Q. Li, Z. Zhong, H. Du, Y. Yang, X. Zheng, y R. Qi, «Co-pyrolysis of municipal sludge and papermaking sludge: pyrolysis behaviors and heavy metals immobilizations», *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 181, p. 106595, 2024.
- [134] M. Yusuf, K. Song, S. Geng, y X. Fazhi, «Adsorptive removal of anionic dyes by graphene impregnated with MnO₂ from aqueous solution», *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 595, p. 124667, 2020.
- [135] T. Sugawara, Y. Matsuura, T. Anzai, y O. Miura, «Removal of ammonia nitrogen from water by magnetic zeolite and high-gradient magnetic separation», *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 26, n.º 4, pp. 1-4, 2016.
- [136] Z. Velkova, G. Kirova, M. Stoytcheva, S. Kostadinova, K. Todorova, y V. Gochev, «Immobilized microbial biosorbents for heavy metals removal», *Eng. Life Sci.*, vol. 18, n.º 12, pp. 871-881, 2018.
- [137] J. Y. Lai, L. H. Ngu, y S. S. Hashim, «A review of CO₂ adsorbents performance for different carbon capture technology processes conditions», *Greenh. Gases Sci. Technol.*, vol. 11, n.º 5, pp. 1076-1117, 2021.
- [138] S. Sengupta, V. Amte, R. Dongara, A. K. Das, H. Bhunia, y P. K. Bajpai, «Effects of the adsorbent preparation method for CO₂ capture from flue gas using K₂CO₃/Al₂O₃ adsorbents», *Energy Fuels*, vol. 29, n.º 1, pp. 287-297, 2015.
- [139] S. Kim y K. B. Lee, «Impregnation of hydrotalcite with NaNO₃ for enhanced high-temperature CO₂ sorption uptake», *Chem. Eng. J.*, vol. 356, pp. 964-972, 2019.
- [140] J. Kapica-Kozar *et al.*, «Alkali-treated titanium dioxide as adsorbent for CO₂ capture from air», *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 202, pp. 241-249, 2015.
- [141] F. Liu, K. Huang, y L. Jiang, «Promoted adsorption of CO₂ on amine-impregnated adsorbents by functionalized ionic liquids», *AIChE J.*, vol. 64, n.º 10, pp. 3671-3680, 2018.
- [142] M. Loucif *et al.*, «Fixed-bed natural gas CO₂ adsorption performance of ZSM-5 zeolites impregnated with amines», *Stud. Eng. Exact Sci.*, vol. 5, n.º 2, pp. e8527-e8527, 2024.
- [143] S. Wang y Y. Peng, «Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment», *Chem. Eng. J.*, vol. 156, n.º 1, pp. 11-24, 2010.
- [144] M. Andrade, S. C. Rodrigues, y A. Mendes, «High performing CMS adsorbent for O₂/N₂ separation», *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 296, p. 109989, 2020.

- [145] S. Gaikwad, Y. Kim, R. Gaikwad, y S. Han, «Enhanced CO₂ capture capacity of amine-functionalized MOF-177 metal organic framework», *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, n.º 4, p. 105523, 2021.
- [146] S. Kumar, R. Srivastava, y J. Koh, «Utilization of zeolites as CO₂ capturing agents: Advances and future perspectives», *J. CO₂ Util.*, vol. 41, p. 101251, 2020.
- [147] R. Krishna y J. M. van Baten, «A comparison of the CO₂ capture characteristics of zeolites and metal–organic frameworks», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 87, pp. 120-126, 2012.
- [148] S. Zhang, C. Chen, y W.-S. Ahn, «Recent progress on CO₂ capture using amine-functionalized silica», *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 16, pp. 26-32, 2019.
- [149] S. S. Fatima, A. Borhan, M. Ayoub, y N. Abd Ghani, «Development and progress of functionalized silica-based adsorbents for CO₂ capture», *J. Mol. Liq.*, vol. 338, p. 116913, 2021.
- [150] A. Arnone, «X-ray studies of the interaction of CO₂ with human deoxyhaemoglobin», *Nature*, vol. 247, n.º 5437, pp. 143-145, 1974.
- [151] G.-P. Hao, W.-C. Li, y A.-H. Lu, «Novel porous solids for carbon dioxide capture», *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n.º 18, pp. 6447-6451, 2011.
- [152] A. Dąbrowski, «Adsorption—from theory to practice», *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 93, n.º 1-3, pp. 135-224, 2001.
- [153] J. Toth, *Adsorption*. CRC Press, 2002.
- [154] G. M. Barrow, *Química física*, vol. 1. Reverté, 1987.
- [155] A. L. Myers y J. M. Prausnitz, «Thermodynamics of mixed-gas adsorption», *AIChE J.*, vol. 11, n.º 1, pp. 121-127, 1965.
- [156] M. Ghiaci, A. Abbaspur, R. Kia, y F. Seyedeyn-Azad, «Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 40, n.º 3, pp. 217-229, 2004.
- [157] K. Vijayaraghavan, T. Padmesh, K. Palanivelu, y M. Velan, «Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three-parameter isotherm models», *J. Hazard. Mater.*, vol. 133, n.º 1-3, pp. 304-308, 2006.
- [158] I. Langmuir, «The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids.», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 38, n.º 11, pp. 2221-2295, 1916.
- [159] H. M. F. Freundlich y others, «Over the adsorption in solution», *J Phys Chem*, vol. 57, n.º 385471, pp. 1100-1107, 1906.
- [160] A. W. Adamson, A. P. Gast, y others, *Physical chemistry of surfaces*, vol. 150. Interscience publishers New York, 1967.
- [161] J. Zeldowitsch, «Adsorption site energy distribution», *Acta Phys Chim URSS*, vol. 1, n.º 1, pp. 961-973, 1934.
- [162] F. Haghseresht y G. Lu, «Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents», *Energy Fuels*, vol. 12, n.º 6, pp. 1100-1107, 1998.

- [163] M. Tempkin, V. Pyzhev, y others, «Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst», *Acta Phys Chim USSR*, vol. 12, n.º 1, p. 327, 1940.
- [164] C. Aharoni y M. Ungarish, «Kinetics of activated chemisorption. Part 2.—Theoretical models», *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 73, pp. 456-464, 1977.
- [165] Y. Kim, C. Kim, I. Choi, S. Rengaraj, y J. Yi, «Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, n.º 3, pp. 924-931, 2004.
- [166] J. Tóth, «State equation of the solid-gas interface layers», *Acta Chim Hung*, vol. 69, pp. 311-328, 1971.
- [167] S. Brunauer, P. H. Emmett, y E. Teller, «Adsorption of gases in multimolecular layers», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, n.º 2, pp. 309-319, 1938.
- [168] A. González, M. G. Plaza, F. Rubiera, y C. Pevida, «Sustainable biomass-based carbon adsorbents for post-combustion CO₂ capture», *Chem. Eng. J.*, vol. 230, pp. 456-465, 2013.
- [169] S. Sircar, «Influence of adsorbate size and adsorbent heterogeneity of IAST», *AIChE J.*, vol. 41, n.º 5, pp. 1135-1145, 1995.
- [170] S. Lagergren, «Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe (Theory of adsorption substances from solution)», *K. Sven. Vetenskapsakademiens Handl.*, vol. 24, pp. 1-39, 1898.
- [171] Y.-S. Ho y G. McKay, «Pseudo-second order model for sorption processes», *Process Biochem.*, vol. 34, n.º 5, pp. 451-465, 1999.
- [172] W. J. Weber Jr y J. C. Morris, «Kinetics of adsorption on carbon from solution», *J. Sanit. Eng. Div.*, vol. 89, n.º 2, pp. 31-59, 1963.
- [173] D. Gómez-Díaz, L. Domínguez-Ramos, G. Malucelli, M. S. Freire, J. González-Álvarez, y M. Lazzari, «S/N/O-Enriched Carbons from Polyacrylonitrile-Based Block Copolymers for Selective Separation of Gas Streams», *Polymers*, vol. 16, n.º 2, p. 269, 2024.
- [174] M. Lazzari, D. Scalarone, C. Hoppe, C. Vazquez-Vazquez, y M. López-Quintela, «Tunable polyacrylonitrile-based micellar aggregates as a potential tool for the fabrication of carbon nanofibers», *Chem. Mater.*, vol. 19, n.º 24, pp. 5818-5820, 2007.
- [175] M. Lazzari, O. Chiantore, R. Mendichi, y M. A. López-Quintela, «Synthesis of Polyacrylonitrile-block-Polystyrene Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization», *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 206, n.º 14, pp. 1382-1388, 2005.
- [176] J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, M. A. Ferro-García, y C. Moreno-Castilla, «Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption», *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 76, n.º 12, pp. 1209-1215, 2001.
- [177] J. Shi, N. Yan, H. Cui, Y. Liu, y Y. Weng, «Sulfur doped microporous carbons for CO₂ adsorption», *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, n.º 5, pp. 4605-4611, 2017.
- [178] G. Sethia y A. Sayari, «Comprehensive study of ultra-microporous nitrogen-doped activated carbon for CO₂ capture», *Carbon*, vol. 93, pp. 68-80, 2015.

- [179] B. Adeniran y R. Mokaya, «Is N-doping in porous carbons beneficial for CO₂ storage? Experimental demonstration of the relative effects of pore size and N-doping», *Chem. Mater.*, vol. 28, n.º 3, pp. 994-1001, 2016.
- [180] Y. Zeng, D. Do, y D. Nicholson, «Existence of ultrafine crevices and functional groups along the edge surfaces of graphitized thermal carbon black», *Langmuir*, vol. 31, n.º 14, pp. 4196-4204, 2015.
- [181] J. J. Manyà, B. González, M. Azuara, y G. Arner, «Ultra-microporous adsorbents prepared from vine shoots-derived biochar with high CO₂ uptake and CO₂/N₂ selectivity», *Chem. Eng. J.*, vol. 345, pp. 631-639, 2018.
- [182] W. Dilokekunakul, P. Teerachawanwong, N. Klomkliang, S. Supasitmongkol, y S. Chaemchuen, «Effects of nitrogen and oxygen functional groups and pore width of activated carbon on carbon dioxide capture: Temperature dependence», *Chem. Eng. J.*, vol. 389, p. 124413, 2020.
- [183] D. Li, T. Ma, R. Zhang, Y. Tian, y Y. Qiao, «Preparation of porous carbons with high low-pressure CO₂ uptake by KOH activation of rice husk char», *Fuel*, vol. 139, pp. 68-70, 2015.
- [184] Z. Zhang *et al.*, «Nitrogen-Doped Core-Sheath Carbon Nanotube Array for Highly Stretchable Supercapacitor.», *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, n.º 5, 2017.
- [185] D. Peredo-Mancilla, C. M. Ghimbeu, B.-N. Ho, M. Jeguirim, C. Hort, y D. Bessieres, «Comparative study of the CH₄/CO₂ adsorption selectivity of activated carbons for biogas upgrading», *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, n.º 5, p. 103368, 2019.
- [186] J. Shi, H. Cui, J. Xu, N. Yan, C. Zhang, y S. You, «Synthesis of nitrogen and sulfur co-doped carbons with chemical blowing method for CO₂ adsorption», *Fuel*, vol. 305, p. 121505, 2021.
- [187] M. Sevilla, J. B. Parra, y A. B. Fuertes, «Assessment of the role of micropore size and N-doping in CO₂ capture by porous carbons», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, n.º 13, pp. 6360-6368, 2013.
- [188] A. Sanchez-Sanchez, F. Suarez-Garcia, A. Martinez-Alonso, y J. M. Tascón, «Influence of porous texture and surface chemistry on the CO₂ adsorption capacity of porous carbons: acidic and basic site interactions», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, n.º 23, pp. 21237-21247, 2014.
- [189] S. Chowdhury y R. Balasubramanian, «Three-dimensional graphene-based porous adsorbents for postcombustion CO₂ capture», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, n.º 29, pp. 7906-7916, 2016.
- [190] A. A. Abd, S. Z. Naji, A. S. Hashim, y M. R. Othman, «Carbon dioxide removal through physical adsorption using carbonaceous and non-carbonaceous adsorbents: a review», *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, n.º 5, p. 104142, 2020.
- [191] Y.-C. Chiang, C.-Y. Yeh, y C.-H. Weng, «Carbon dioxide adsorption on porous and functionalized activated carbon fibers», *Appl. Sci.*, vol. 9, n.º 10, p. 1977, 2019.
- [192] S.-A. Wohlgemuth, R. J. White, M.-G. Willinger, M.-M. Titirici, y M. Antonietti, «A one-pot hydrothermal synthesis of sulfur and nitrogen doped carbon aerogels with enhanced electrocatalytic activity in the oxygen reduction reaction», *Green Chem.*, vol. 14, n.º 5, pp. 1515-1523, 2012.
- [193] W. Hao, E. Björkman, M. Lilliestråle, y N. Hedin, «Activated carbons prepared from hydrothermally carbonized waste biomass used as adsorbents for CO₂», *Appl. Energy*, vol. 112, pp. 526-532, 2013.

- [194] J. Reijenga, A. Van Hoof, A. Van Loon, y B. Teunissen, «Development of methods for the determination of pKa values», *Anal. Chem. Insights*, vol. 8, p. ACI-S12304, 2013.
- [195] S. Zafar *et al.*, «Determination of pKa values of new phenacyl-piperidine derivatives by potentiometric titration method in aqueous medium at room temperature (25\pm0.5° C).», *Pak. J. Pharm. Sci.*, vol. 27, n.º 4, 2014.
- [196] Y. Al-Degs, M. A. Khraisheh, S. J. Allen, y M. N. Ahmad, «Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent», *Water Res.*, vol. 34, n.º 3, pp. 927-935, 2000.
- [197] K. C. Kim, T.-U. Yoon, y Y.-S. Bae, «Applicability of using CO2 adsorption isotherms to determine BET surface areas of microporous materials», *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 224, pp. 294-301, 2016.
- [198] N. F. Cardoso *et al.*, «Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents», *J. Hazard. Mater.*, vol. 241, pp. 146-153, 2012.
- [199] M. Zhong *et al.*, «Electrochemically active nitrogen-enriched nanocarbons with well-defined morphology synthesized by pyrolysis of self-assembled block copolymer», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, n.º 36, pp. 14846-14857, 2012.
- [200] I. P. da Paixão Cansado, C. R. Belo, y P. A. M. Mourão, «Pesticides abatement using activated carbon produced from a mixture of synthetic polymers by chemical activation with KOH and K2CO3», *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, vol. 12, p. 100261, 2019.
- [201] J. Zhang *et al.*, «Synthesis of nitrogen-doped polymeric resin-derived porous carbon for high performance supercapacitors», *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 270, pp. 204-210, 2018.
- [202] C. Ma *et al.*, «Polyacrylonitrile-derived nitrogen enriched porous carbon fiber with high CO2 capture performance», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 303, p. 122299, 2022.
- [203] C. Ma, J. Bai, X. Hu, Z. Jiang, y L. Wang, «Nitrogen-doped porous carbons from polyacrylonitrile fiber as effective CO2 adsorbents», *J. Environ. Sci.*, vol. 125, pp. 533-543, 2023.
- [204] Y. Xu, Z. Yang, G. Zhang, y P. Zhao, «Excellent CO2 adsorption performance of nitrogen-doped waste biocarbon prepared with different activators», *J. Clean. Prod.*, vol. 264, p. 121645, 2020.
- [205] J. Serafin *et al.*, «Bioorganic activated carbon from cashew nut shells for H2 adsorption and H2/CO2, H2/CH4, CO2/CH4, H2/CO2/CH4 selectivity in industrial applications», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 86, pp. 662-676, 2024.
- [206] Z. Tang *et al.*, «Ultra-microporous biochar-based carbon adsorbents by a facile chemical activation strategy for high-performance CO2 adsorption», *Fuel Process. Technol.*, vol. 241, p. 107613, 2023.
- [207] J. Serafin *et al.*, «Conversion of fruit waste-derived biomass to highly microporous activated carbon for enhanced CO2 capture», *Waste Manag.*, vol. 136, pp. 273-282, 2021.
- [208] E. G. Al-Sakkari *et al.*, «Machine learning-assisted selection of adsorption-based carbon dioxide capture materials», *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 11, n.º 5, p. 110732, 2023.

- [209] C. H. Pimentel, L. Díaz-Fernández, D. Gómez-Díaz, M. S. Freire, y J. González-Álvarez, «Separation of CO₂ using biochar and KOH and ZnCl₂ activated carbons derived from pine sawdust», *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 11, n.º 6, p. 111378, 2023.
- [210] V. Rahimi, A. Ferreiro-Salgado, D. Gómez-Díaz, M. S. Freire, y J. González-Álvarez, «Evaluating the performance of carbon-based adsorbents fabricated from renewable biomass precursors for post-combustion CO₂ capture», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 344, p. 127110, 2024.
- [211] W. Cao *et al.*, «Novel post-treatment of ultrasound assisting with acid washing enhance lignin-based biochar for CO₂ capture: adsorption performance and mechanism», *Chem. Eng. J.*, vol. 471, p. 144523, 2023.
- [212] L. Xing *et al.*, «Ultra-microporous cotton fiber-derived activated carbon by a facile one-step chemical activation strategy for efficient CO₂ adsorption», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 324, p. 124470, 2023.
- [213] M. Almoneef, H. Jedli, y M. Mbarek, «Experimental study of CO₂ adsorption using activated carbon», *Mater. Res. Express*, vol. 8, n.º 6, p. 065602, 2021.
- [214] A. S. Kovo, «CO₂ capture using amine-impregnated activated carbon from jatropha curcas shell», *Br. J. Appl. Sci. Technol.*, vol. 14, n.º 4, p. 1, 2016.
- [215] W. Lu, W. M. Verdegaal, J. Yu, P. B. Balbuena, H.-K. Jeong, y H.-C. Zhou, «Building multiple adsorption sites in porous polymer networks for carbon capture applications», *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, n.º 12, pp. 3559-3564, 2013.
- [216] C. H. Pimentel, R. Castro-Agra, M. S. Freire, D. Gómez-Díaz, y J. González-Álvarez, «Adsorption of anionic wood dyes on KOH-activated carbons from *Pinus radiata* sawdust», *Biomass Convers. Biorefinery*, pp. 1-20, 2024.
- [217] M. Lazzari, D. Scalarone, C. Vazquez-Vazquez, y M. A. López-Quintela, «Cylindrical micelles from the self-assembly of polyacrylonitrile-based diblock copolymers in nonpolar selective solvents», *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 29, n.º 4, pp. 352-357, 2008.
- [218] M. Lazzari y G. Liu, «Chapter 2», *Block Copolym. Nanosci.*, 2006.
- [219] M. Zhong *et al.*, «Copolymer-templated nitrogen-enriched porous nanocarbons for CO₂ capture», *Chem. Commun.*, vol. 48, n.º 94, pp. 11516-11518, 2012.
- [220] E. Fitzer, «Pan-based carbon fibers—present state and trend of the technology from the viewpoint of possibilities and limits to influence and to control the fiber properties by the process parameters», *Carbon*, vol. 27, n.º 5, pp. 621-645, 1989.
- [221] L. E. Manring, «Thermal degradation of poly (methyl methacrylate). 2. Vinyl-terminated polymer», *Macromolecules*, vol. 22, n.º 6, pp. 2673-2677, 1989.
- [222] K. Yan *et al.*, «Design and preparation of highly structure-controllable mesoporous carbons at the molecular level and their application as electrode materials for supercapacitors», *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n.º 45, pp. 22781-22793, 2015.
- [223] I. A. Zavidovskiy *et al.*, «Highly selective polyene-polyne resistive gas sensors: Response tuning by low-energy ion irradiation», *J. Compos. Sci.*, vol. 7, n.º 4, p. 156, 2023.

- [224] A. C. Ferrari y J. Robertson, «Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon», *Phys. Rev. B*, vol. 61, n.º 20, p. 14095, 2000.
- [225] L. Domínguez-Ramos *et al.*, «N-and S-doped carbons derived from polyacrylonitrile for gases separation», *Sustainability*, vol. 14, n.º 7, p. 3760, 2022.
- [226] A. Álvarez-Gómez, J. Yuan, J. P. Fernández-Blázquez, V. San-Miguel, y M. B. Serrano, «Polyacrylonitrile-b-Polystyrene Block Copolymer-Derived Hierarchical Porous Carbon Materials for Supercapacitor», *Polymers*, vol. 14, n.º 23, p. 5109, 2022.
- [227] E. Desimoni, G. Casella, T. Cataldi, A. Salvi, T. Rotunno, y E. Di Croce, «Remarks on the surface characterization of carbon fibres», *Surf. Interface Anal.*, vol. 18, n.º 8, pp. 623-630, 1992.
- [228] R. Yuan *et al.*, «Well-defined N/S co-doped nanocarbons from sulfurized PAN-b-PBA block copolymers: structure and supercapacitor performance», *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 2, n.º 4, pp. 2467-2474, 2019.
- [229] J. M. Serrano *et al.*, «Composition design of block copolymers for porous carbon fibers», *Chem. Mater.*, vol. 31, n.º 21, pp. 8898-8907, 2019.
- [230] T. Aoyagi, «Deep learning model for predicting phase diagrams of block copolymers», *Comput. Mater. Sci.*, vol. 188, p. 110224, 2021.
- [231] H. Boehm, «Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons», *Carbon*, vol. 32, n.º 5, pp. 759-769, 1994.
- [232] E. Desimoni, G. Casella, A. Morone, y A. M. Salvi, «XPS determination of oxygen-containing functional groups on carbon-fibre surfaces and the cleaning of these surfaces», *Surf. Interface Anal.*, vol. 15, n.º 10, pp. 627-634, 1990.
- [233] N. Fechner, T.-P. Feller, y M. Antonietti, «One-pot synthesis of nitrogen–sulfur-co-doped carbons with tunable composition using a simple isothiocyanate ionic liquid», *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, n.º 45, pp. 14097-14102, 2013.
- [234] I. Durán, F. Rubiera, y C. Pevida, «Separation of CO₂ in a solid waste management incineration facility using activated carbon derived from pine sawdust», *Energies*, vol. 10, n.º 6, p. 827, 2017.
- [235] N. F. Cessford, N. A. Seaton, y T. Düren, «Evaluation of ideal adsorbed solution theory as a tool for the design of metal–organic framework materials», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, n.º 13, pp. 4911-4921, 2012.
- [236] L. Shao *et al.*, «N-doped highly microporous carbon derived from the self-assembled lignin/chitosan composites beads for selective CO₂ capture and efficient p-nitrophenol adsorption», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 313, p. 123440, 2023.
- [237] J. Bai *et al.*, «N-doped porous carbon derived from macadamia nut shell for CO₂ adsorption», *Fuel Process. Technol.*, vol. 249, p. 107854, 2023.
- [238] A. K. Senthilkumar, M. Kumar, M. A. Kader, M. Shkir, y J.-H. Chang, «Unveiling the CO₂ adsorption capabilities of carbon nanostructures from biomass waste: An extensive review», *Carbon Capture Sci. Technol.*, vol. 14, p. 100339, 2025.

- [239] L. Yang *et al.*, «The effects of interactions between fiberboard-derived volatiles and glucose-derived biochar on N retention and char structure during the decoupled pyrolysis of fiberboard and glucose using a double-bed reactor», *Renew. Energy*, vol. 191, pp. 134-140, 2022.
- [240] D. Li, Y. Tian, L. Li, J. Li, y H. Zhang, «Production of highly microporous carbons with large CO₂ uptakes at atmospheric pressure by KOH activation of peanut shell char», *J. Porous Mater.*, vol. 22, pp. 1581-1588, 2015.
- [241] H. Wei *et al.*, «Granular bamboo-derived activated carbon for high CO₂ adsorption: the dominant role of narrow micropores», *ChemSusChem*, vol. 5, n.º 12, pp. 2354-2360, 2012.
- [242] B. Yuan, X. Wu, Y. Chen, J. Huang, H. Luo, y S. Deng, «Adsorption of CO₂, CH₄, and N₂ on ordered mesoporous carbon: approach for greenhouse gases capture and biogas upgrading», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, n.º 10, pp. 5474-5480, 2013.
- [243] S. M. Mahurin, J. Górka, K. M. Nelson, R. T. Mayes, y S. Dai, «Enhanced CO₂/N₂ selectivity in amidoxime-modified porous carbon», *Carbon*, vol. 67, pp. 457-464, 2014.
- [244] L.-P. Guo, Q.-T. Hu, P. Zhang, W.-C. Li, y A.-H. Lu, «Polyacrylonitrile-Derived Sponge-Like Micro/Macroporous Carbon for Selective CO₂ Separation», *Chem. Eur. J.*, vol. 24, n.º 33, pp. 8369-8374, 2018.
- [245] V. Selmert, A. Kretzschmar, H. Weinrich, H. Tempel, H. Kungl, y R.-A. Eichel, «CO₂/N₂ separation on highly selective carbon nanofibers investigated by dynamic gas adsorption», *ChemSusChem*, vol. 15, n.º 14, p. e202200761, 2022.
- [246] R. Ojeda-López, E. Vilarrasa-García, D. C. Azevedo, C. Felipe, J. A. Cecilia, y E. Rodríguez-Castellón, «CO₂ selectivity in CO₂: CH₄ and CO₂: N₂ mixtures on carbon microfibers (CMFs) and carbon microspheres (CMSs)», *Fuel*, vol. 324, p. 124242, 2022.
- [247] L. Hong, S. Ju, X. Liu, Q. Zhuang, G. Zhan, y X. Yu, «Highly selective CO₂ uptake in novel fishnet-like polybenzoxazine-based porous carbon», *Energy Fuels*, vol. 33, n.º 11, pp. 11454-11464, 2019.
- [248] M. Molina-Sabio y F. Rodríguez-Reinoso, «Role of chemical activation in the development of carbon porosity», *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 241, n.º 1-3, pp. 15-25, 2004.
- [249] F. O. Hayrera, D.-G. Kim, y S.-O. Ko, «Effects of Chemical Activation Conditions on Hierarchical Porous Carbon via Oxytetracycline Adsorption», *Water*, vol. 15, n.º 17, p. 3146, 2023.
- [250] A. Heidari, H. Younesi, A. Rashidi, y A. A. Ghoreyshi, «Evaluation of CO₂ adsorption with eucalyptus wood based activated carbon modified by ammonia solution through heat treatment», *Chem. Eng. J.*, vol. 254, pp. 503-513, 2014.

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1. PRIMERAS NANOESTRUCTURAS DE CARBONO.....	9
FIGURA 2.2. MORFOLOGÍAS DE LOS COPOLÍMEROS DE BLOQUE SEGÚN SU COMPOSICIÓN (51).....	12
FIGURA 2.3. ESQUEMA DE LA SÍNTESIS DE CARBONES POROSOS CON PLANTILLAS (60). (COPYRIGHT 2020, CHEMICAL REVIEWS)	14
FIGURA 2.4. ÁTOMOS DE N EN ESTRUCTURAS DE CARBONO (85). COPYRIGHT 2018, CARBON.....	17
FIGURA 2.5. TRANSFORMACIÓN TÉRMICA DE PAN EN CARBONO EN DOS ETAPAS: ESTABILIZACIÓN OXIDATIVA (IZQUIERDA); CARBONIZACIÓN/GRAFITIZACIÓN (DERECHA). COPYRIGHT 2019, PROGRESS IN POLYMER SCIENCE.	20
FIGURA 2.6. APLICACIONES DE LOS NANOCARBONES EN DIVERSOS SECTORES.	21
FIGURA 2.7. CLASIFICACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN SEGÚN LA IUPAC (136).	32
FIGURA 4.1. REACCIÓN DE SÍNTESIS DE PAN-B-PMMA	41
FIGURA 4.2. ESQUEMA DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DE LOS ENSAYOS DE ADSORCIÓN.....	47
FIGURA 5.1. ESQUEMA DE LOS PROCESOS DE FABRICACIÓN DE PAN-C, PAN-C-ACT, PAN-S-C Y PAN-S-C-ACT A PARTIR DE PAN COMERCIAL.	50
FIGURA 5.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE NITRÓGENO A 77 K. PAN-C: ○ Y ●; PAN-S-C: ○ Y ●; PAN-C-ACT: △ Y ▲; PAN-S-C-ACT: □ Y ■; CAC: △ Y ▲. SÍMBOLOS VACÍOS: ADSORCIÓN. SÍMBOLOS LLENOS: DESORCIÓN.	51
FIGURA 5.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE CO ₂ A 273 K. PAN-C: ●; PAN-S-C: ●; PAN-C-ACT: ●; PAN-S-C-ACT: ●.	52
FIGURA 5.4. IMÁGENES SEM DE (A) PAN-C, (B) PAN-C-ACT, (C) PAN-S-C, (D) PAN-S-C-ACT Y (E) CAC	54
FIGURA 5.5. ESPECTROS XPS Y DECONVOLUCIÓN DE LOS ESPECTROS N1s Y S2p. PAN-CS: (A) XPS, (C) N1s, (E) S2p. PAN-CS-ACT: (B) XPS, (D) N1s, (F) S2p.....	55
FIGURA 5.6. ESPECTROS RAMAN (A) Y FTIR (B) DE PAN-C, PAN-C-ACT, PAN-S-C, PAN-S-C-ACT, CAC Y PRECURSOR (PAN).....	56
FIGURA 5.7. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE N ₂ Y CO ₂ A 298 K. PAN-C: ○ Y ●; PAN-S-C: □ Y ■; PAN-C-ACT: △ Y ▲; PAN-S-C-ACT: ▽ Y ▼.	58
FIGURA 5.8. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE CO ₂ . T = 273 K: ○ Y ●; T = 298 K: □ Y ■; T = 323 K: △ Y ▲; T = 348 K: ▽ Y ▼. PARA LOS CARBONES PAN-C Y PAN-C-ACT.	59
FIGURA 5.9. EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE CO ₂ . T = 298 K: ○ Y ●; T = 348 K: □ Y ■ PARA PAN-C Y PAN-S-C.....	59
FIGURA 5.10. AJUSTE DE CURVAS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE CO ₂ . PAN-C: ○; PAN-C-ACT: □. MODELOS DE ADSORCIÓN; LANGMUIR: LÍNEA ROJA, FREUNDLICH: LÍNEA AZUL; TOTH: LÍNEA VERDE. T 298 K.....	60
FIGURA 5.11. SELECTIVIDAD DE CO ₂ /N ₂ PREDICHA POR EL MÉTODO IAST PARA MEZCLAS DE GASES (CO ₂ :N ₂ = 0,15:0,85). PAN-C: ●, PAN-S-C: ●, PAN-C-ACT: ■, PAN-S-C-ACT: ✱. T = 273 K.	62
FIGURA 5.12. PREDICCIÓN DE ADSORCIÓN DE CO ₂ Y N ₂ POR EL MÉTODO IAST PARA MEZCLAS DE GASES (CO ₂ :N ₂ = 0,15:0,85). PAN-S-C: CO ₂ (■), N ₂ (□), TOTAL (■). PAN-S-C-ACT: CO ₂ (CÍRCULO NEGRO), N ₂ (CÍRCULO ROJO), TOTAL (CÍRCULO BLANCO). T= 273 K.	62
FIGURA 5.13. INFLUENCIA DE LA CARGA DE CO ₂ SOBRE EL CALOR DE ADSORCIÓN PARA TODOS LOS CARBONES. CAC: ROJO; PAN-C: AZUL; PAN-S-C: VERDE; PAN-C-ACT: NEGRO; PAN-S-C-ACT: AMARILLO.....	64
FIGURA 5.14. FÓRMULA ESTRUCTURAL DEL COLORANTE RED GRA 200%.	64
FIGURA 5.15. ESTABILIDAD DEL COLORANTE ROJO (50 MG L ⁻¹). IZQUIERDA: ESPECTRO A T = 0 A PH ÁCIDO, NATURAL Y ALCALINO. DERECHA: ESPECTROS A PH 6,2 A DIFERENTES TIEMPOS (0 - 96 H).	65
FIGURA 5.16. A) ESPECTRO UV-VIS A DIFERENTES PH (1,5 - 11); B) ESPECTRO DE INTENSIDAD NORMALIZADA EN FUNCIÓN DEL PH.	66

FIGURA 5.17. EFECTO DEL PH EN LA ADSORCIÓN (%) DE COLORANTE PARA PAN-C, PAN-S-C, PAN-C-ACT, Y CAC. A) $C_i = 24-28 \text{ mg L}^{-1}$, $S/L = 0,43-0,53 \text{ g L}^{-1}$; B) $C_i = 24-28 \text{ mg L}^{-1}$, $S/L = 1,73-1,91 \text{ g L}^{-1}$, C) $C_i = 230-285 \text{ mg L}^{-1}$, $S/L = 0,43-0,53 \text{ g L}^{-1}$ Y D) $C_i = 230-285 \text{ mg L}^{-1}$, $S/L = 1,73-1,91 \text{ g L}^{-1}$	67
FIGURA 5.18. GRAFICAS SUPERIORES: INFLUENCIA DEL ÁREA SUPERFICIAL A) N_2 A 77 K Y B) CO_2 A 273 K, EN LA ADSORCIÓN DE COLORANTE A 48 H (PH, 1,9-2,3; 6-6,8; 11,8-12,6, C_i , 230 - 285 mg L^{-1} AND S/L , 0,43-0,53 g L^{-1}). GRÁFICAS INFERIORES: CINÉTICAS DE ADSORCIÓN. LAS LÍNEAS CORRESPONDEN CON EL MODELO DE PSEUDO SEGUNDO ORDEN. C) EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL ($C_i = 24$ Y 285 mg L^{-1}) Y DOSIS DE ADSORBENTE (0,45-0,47 Y 1,86-1,89 g L^{-1}) EN LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE PAN-C-ACT A PH 2 Y 298 K. D) EFECTO DEL ADSORBENTE EN LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN A 298 K ($C_i = 24-28 \text{ mg L}^{-1}$ Y 0,43-0,53 g L^{-1}).....	70
FIGURA 6.1. PUNTO DE CARGA CERO (PH_{pzc}) DE LOS CARBONES.	74
FIGURA 6.2. ESPECTROS XPS DE A) PAN-873-0-2, B) PAN-873-2-4 Y C) PAN-873-2-4.	75
FIGURA 6.3. IMÁGENES SEM DE LOS CARBONES: A) PAN-873-2-0; B) PAN-1123-2-0; C) PAN-998-4-0; D) PAN-873-0-2; E) PAN-1173-0-2; F) PAN-873-4-2; G) PAN-1123-4-2; H) PAN-873-2-4; I) PAN-1123-2-4; L) PAN-998-0-4; M) PAN-998-4-4; N) PAN-998-2-2. EN TODAS LAS IMÁGENES LA RELACIÓN A ESCALA ES DE 200 NM.	76
FIGURA 6.4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE N_2 A 77 K DE LOS CARBONES FABRICADOS EN ESTE CAPÍTULO.	77
FIGURA 6.5. ADSORCIONES CO_2 A 273 K DE CARBONES DE PAN.....	81
FIGURA 6.6. ÁREA SUPERFICIAL DETERMINADA MEDIANTE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE N_2 Y CO_2	82
FIGURA 6.7. EFECTO DE LA MICROPOROSIDAD EN LA ADSORCIÓN DE CO_2 A 15 kPa Y TAMAÑO DE PORO PROMEDIO. SE MUESTRAN EN COMPARACIÓN DATOS DEL CAPÍTULO 5 (■).....	83
FIGURA 6.8. DATOS EXPERIMENTALES Y MODELOS PARA ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE CO_2 . (---) LANGMUIR, (---) FREUNDLICH.....	84
FIGURA 6.9. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE CO_2 EMPLEANDO EL CARBÓN PAN-1123-0-2.	85
FIGURA 6.10. INFLUENCIA DE LA SUPERFICIE DEL ADSORBENTE Y LAS CONDICIONES DE FABRICACIÓN EN EL CALOR DE ADSORCIÓN.	87
FIGURA 6.11. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE FABRICACIÓN EN LA SELECTIVIDAD DE CO_2 PARA CARBONES BASADOS EN PAN.	89
FIGURA 6.12. CANTIDAD DE COLORANTE ADSORBIDO POR CADA CARBÓN. $C_i = 25 \text{ ppm}$, RELACIÓN $S/L = 0,5$, PH NATURAL = 8,02.	90
FIGURA 6.13. EFECTO DEL DIÁMETRO DE PORO EN LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL COLORANTE ROJO. $C_i = 500 \text{ ppm}$; RELACIÓN $S/L = 0,5$; PH NATURAL (8,02).....	90
FIGURA 7.1. MORFOLOGÍAS DEL COPOLÍMERO SEGÚN SU COMPOSICIÓN. FASE AZUL: PAN, FASE ROJA: PMMA.	92
FIGURA 7.2. ESQUEMA DEL PROCESO DE FABRICACIÓN DE CARBONES A PARTIR DE BC.	92
FIGURA 7.3. ESPECTRO RAMAN DE BC10/90-O (LÍNEA CONTINUA) AND BC10/90-S (LÍNEA DISCONTINUA) EN EL RANGO $900-1900 \text{ cm}^{-1}$	94
FIGURA 7.4. ESPECTROS XPS DE BC26/74-O (A), (B) Y (C); ESPECTROS XPS DE BC26/74-S: (D), (E) Y (F).	94
FIGURA 7.5. IMÁGENES SEM DE BC10/90-O (A), BC26/74-O (B), BC43/57-O (C), PAN-C (D), PAN-S (E) Y BC10/90-S (F). BARRA DE ESCALA DE 200 NM EN TODAS LAS IMÁGENES, EXCEPTO D (2 MM).	96
FIGURA 7.6. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN (SÍMBOLOS LLENOS) Y DESORCIÓN (SÍMBOLOS VACÍOS) DE N_2 (77 K) PARA CARBONES DE BC. GRÁFICA DERECHA: COPOLÍMEROS SIN S, BC10/90-O (AZUL), BC26/74-O (GRIS), BC43/57-O (ROJO). GRÁFICA IZQUIERDA: COPOLÍMEROS DOPADOS CON S, BC10/90-S (VERDE), BC26/74-S (AMARILLO).	96
FIGURA 7.7. DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PORO PARA BC10/90-S Y BC10/90-O.....	97
FIGURA 7.8. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN CORRESPONDIENTES A CO_2 (273 K) PARA CARBONES DE COPOLÍMEROS CON Y SIN AZUFRE. BC10/90-O (AZUL), BC26/74-O (GRIS), BC43/57-O (ROJO), BC10/90-S (VERDE), BC26/74-S (AMARILLO)	99
FIGURA 7.9. EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DEL COPOLÍMERO SOBRE EL ÁREA SUPERFICIAL DETERMINADA POR LA ADSORCIÓN DE N_2 A 77 K Y CO_2 A 273 K. SIN AZUFRE: (CÍRCULO NEGRO VACÍO) N_2 A 77 K, (CÍRCULO NEGRO	

LLENO) CO ₂ A 273 K. CON AZUFRE: (CUADRADO MORADO VACÍO) N ₂ A 77 K, (CUADRADO MORADO LLENO) CO ₂ A 273 K.	100
FIGURA 7.10. ESTRUCTURA APROXIMADA DE LA RED GRAFÍTICA DE LOS CARBONES CODOPADOS DETERMINADA A PARTIR DE LOS RESULTADOS DE XPS	101
FIGURA 7.11. DATOS EXPERIMENTALES DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN PARA N ₂ (SÍMBOLOS LLENOS) Y CO ₂ (SÍMBOLOS VACÍOS) A 273 K. BC26/74-O (GRIS), BC26/74-S (AMARILLO).	102
FIGURA 7.12. INFLUENCIA DE LA MICROPOROSIDAD, DETERMINADA CON N ₂ A 77 K (A), Y LA ULTRAMICROPOROSIDAD, DETERMINADA COMPARANDO EL ÁREA SUPERFICIAL DETERMINADA CON N ₂ A 77 K Y CO ₂ A 273 K SOBRE LOS DATOS DE SELECTIVIDAD DE CO ₂ (B). SÍMBOLOS LLENOS= SELECTIVIDAD APARENTE, SÍMBOLOS VACÍOS= SELECTIVIDAD IAST.	103
FIGURA 7.13. RELACIÓN ENTRE EL ÁREA SUPERFICIAL ULTRAMICROPOROSA (DETERMINADA CON CO ₂ A 273 K) Y LA CAPTACIÓN DE CO ₂ . T= 273 K. P= 15 kPa.	104
FIGURA 7.14. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE CO ₂ . BC26/74-S (AMARILLO), BC26/74-O (GRIS). 273 K (CÍRCULO), 298 K (CUADRADO), 313 K (TRIÁNGULO).	106
FIGURA 7.15. INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DEL COPOLÍMERO UTILIZADO EN EL PRECURSOR DE CARBONO Y LA TEMPERATURA EN LA ABSORCIÓN DE CO ₂ A P = 101,3 kPa = 760 mmHg. LOS SÍMBOLOS LLENOS CORRESPONDEN A LA SERIE BC-S; LOS SÍMBOLOS VACÍOS CORRESPONDEN A LA SERIE BC-O.	107
FIGURA 7.16. EJEMPLOS DEL COMPORTAMIENTO DE AJUSTE DE LOS MODELOS UTILIZADOS EN ESTE TRABAJO PARA DATOS EXPERIMENTALES DE ADSORCIÓN DE CO ₂ A 273 K. BC26/74-S (○, AMARILLO), BC26/74-O (○, VERDE). LANGMUIR (AZUL), FREUNDLICH (ROJO), TOTH (VERDE).	108
FIGURA 7.17. EFECTO DEL MATERIAL Y LA COBERTURA DE LA SUPERFICIE SOBRE EL VALOR DEL CALOR DE ADSORCIÓN.	109
FIGURA 7.18. EFECTO DE LA RELACIÓN DE MMA EN LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LOS CARBONES DE BC. BC-O: CÍRCULOS AZULES; BC-S: X AMARILLA. DISOLUCIÓN ROJA Ci = 8 PPM, RELACIÓN S/L = 0,5, PH = 6,02.	111

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 2.1. VALORES LÍMITE DE EMISIÓN (VLE) DEL SECTOR DE TRANSFORMACIÓN TEXTIL (118)	23
TABLA 3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS Y RELACIÓN CON LAS PUBLICACIONES.....	40
TABLA 4.1. COMPOSICIÓN Y CARACTERÍSTICAS MOLECULARES DE LOS COPOLÍMEROS.	42
TABLA 4.2. PARÁMETROS DE LOS PROCESOS DE FABRICACIÓN DE LOS CARBONES NANOPOROSOS.....	43
TABLA 4.3. MODELOS DE AJUSTE.....	45
TABLA 5.1. VALORES ESTRUCTURALES Y DE COMPOSICIÓN DE LOS CARBONES.	51
TABLA 5.2. DISTRIBUCIÓN APROXIMADA DE LOS GRUPOS N Y S OBTENIDA AJUSTANDO LOS ESPECTROS N1s Y S2p	56
TABLA 5.3. PUNTO DE CARGA CERO DE LOS CARBONES SINTETIZADOS.....	57
TABLA 5.4. PARÁMETROS DE AJUSTE CORRESPONDIENTES A LA ADSORCIÓN DE CO ₂ EMPLEANDO LOS MODELOS LANGMUIR, FREUNDLICH Y TOTH PARA TODOS LOS CARBONES A DIFERENTES TEMPERATURAS	61
TABLA 5.5. COMPOSICIÓN ELEMENTAL DEL COLORANTE RED GRA 200%.	65
TABLA 5.6. CONDICIONES EXPERIMENTALES Y PARÁMETROS CINÉTICOS DEL MODELO DE PSEUDO SEGUNDO ORDEN.....	68
TABLA 5.7. CONDICIONES EXPERIMENTALES Y PARÁMETROS DEL MODELO DE DIFUSIÓN INTRAPARTICULAR PARA LOS ENSAYOS DE ADSORCIÓN DE COLORANTE ROJO.	72
TABLA 6.1. CONDICIONES EXPERIMENTALES DE FABRICACIÓN DE LOS CARBONES Y SUS COMPOSICIONES.....	73
TABLA 6.2. VALORES DETERMINADOS DE PH _{PZC} DE LOS CARBONES.....	74
TABLA 6.3. CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE LOS CARBONES FABRICADOS PARTIR DE PAN.	79
TABLA 6.4. VALORES DE LOS PARÁMETROS DE LOS MODELOS DE ADSORCIÓN DE ISOTERMAS DE CO ₂ A 273 K.	85
TABLA 6.5. PARÁMETROS DE LOS MODELOS DE LAS ISOTERMAS DE EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE CO ₂ A 298 K.	86
TABLA 6.6. PARÁMETROS DE LOS MODELOS DE LAS ISOTERMAS DE EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE N ₂ A 273 K.....	88
TABLA 7.1. RENDIMIENTO DE CARBONIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL MEDIANTE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE N ₂ (77 K) Y CO ₂ (273 K).	93
TABLA 7.2. DATOS DE LA LITERATURA CORRESPONDIENTES A LA CAPTACIÓN Y SELECTIVIDAD DE CO ₂ PARA ALGUNOS ADSORBENTES CARBONOSOS.	105
TABLA 7.3. PARÁMETROS DE AJUSTE CORRESPONDIENTES A LA ADSORCIÓN DE CO ₂ PARA LAS ECUACIONES DE LANGMUIR, FREUNDLICH Y TOTH.	107
TABLA 7.4. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN (MG G ⁻¹) Y % DE ADSORCIÓN DE COLORANTE CON CI= 8 MG L ⁻¹ Y CI= 515 MG L ⁻¹ PARA CARBONES DE BC CON Y SIN S.	110

10 PERMISOS EDITORIALES

Open Access Article

S/N/O-Enriched Carbons from Polyacrylonitrile-Based Block Copolymers for Selective Separation of Gas Streams

by Diego Gómez-Díaz ^{1,*} , Lidia Domínguez-Ramos ^{1,2,3} , Giulio Malucelli ⁴ ,
Maria Sonia Freire ¹ , Julia González-Álvarez ¹  and Massimo Lazzari ^{2,3,*} 

¹ Departamento de Ingeniería Química, ETSE, Universidade de Santiago de Compostela, Rua Lope Gómez de Marzoa s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain

² Departamento de Química Física, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, Avenida das Ciencias s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain

³ Centro Singular de Investigación en Química Biolóxica e Materiais Moleculares (CiQUS), Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain

⁴ Department of Applied Science and Technology, Politecnico di Torino, Viale Teresa Michel 5, 15121 Alessandria, Italy

* Authors to whom correspondence should be addressed.

Polymers **2024**, *16*(2), 269; <https://doi.org/10.3390/polym16020269>

Submission received: 24 December 2023 / Revised: 12 January 2024 / Accepted: 16 January 2024 /
Published: 18 January 2024

(This article belongs to the Special Issue Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly, and Biomedical Applications)

MDPI Open Access Information and Policy

All articles published by MDPI are made immediately available worldwide under an open access license. This means:

- everyone has free and unlimited access to the full-text of *all* articles published in MDPI journals;
- everyone is free to re-use the published material if proper accreditation/citation of the original publication is given;
- open access publication is supported by the authors' institutes or research funding agencies by payment of a comparatively low Article Processing Charge (APC) for accepted articles.

Permissions

No special permission is required to reuse all or part of article published by MDPI, including figures and tables. For articles published under an open access Creative Common CC BY license, any part of the article may be reused without permission provided that the original article is clearly cited. Reuse of an article does not imply endorsement by the authors or MDPI. Furthermore, no special permission is required for authors to submit their work to external repositories. This policy extends to all versions of a paper: submitted, accepted, and published.

Open Access Article

All articles published by MDPI are made immediately available worldwide under an open access license. No special permission is required to reuse all or part of the article published by MDPI, including figures and tables. For articles published under an open access Creative Common CC BY license, any part of the article may be reused without permission provided that the original article is clearly cited. For more information, please refer to <https://www.mdpi.com/openaccess>.

Block

4 ,
* 

Open Access Article

N- and S-Doped Carbons Derived from Polyacrylonitrile for Gases Separation

by Lidia Domínguez-Ramos ^{1,2} , Ainhoa Prieto-Estalrich ¹ , Giulio Malucelli ³ ,
Diego Gómez-Díaz ^{1,*} , María Sonia Freire ^{1,*} , Massimo Lazzari ²  and
Julia González-Álvarez ¹ 

¹ Departamento de Ingeniería Química, ETSE, Universidade de Santiago de Compostela, Rua Lope Gómez de Marzoa s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain

² Departamento de Química Física, Facultade de Química, Universidade de Santiago de Compostela, Avenida das Ciencias s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain

³ Department of Applied Science and Technology, Politecnico di Torino, Viale Teresa Michel 5, 15121 Alessandria, Italy

* Authors to whom correspondence should be addressed.

Sustainability **2022**, *14*(7), 3760; <https://doi.org/10.3390/su14073760>

Submission received: 21 February 2022 / Revised: 11 March 2022 / Accepted: 16 March 2022 /

Published: 23 March 2022

(This article belongs to the Special Issue *Advances in Gas Separation Technologies for Green Process Engineering*)

MDPI Open Access Information and Policy

All articles published by MDPI are made immediately available worldwide under an open access license. This means:

- everyone has free and unlimited access to the full-text of *all* articles published in MDPI journals;
- everyone is free to re-use the published material if proper accreditation/citation of the original publication is given;
- open access publication is supported by the authors' institutes or research funding agencies by payment of a comparatively low Article Processing Charge (APC) for accepted articles.

Permissions

No special permission is required to reuse all or part of article published by MDPI, including figures and tables. For articles published under an open access Creative Common CC BY license, any part of the article may be reused without permission provided that the original article is clearly cited. Reuse of an article does not imply endorsement by the authors or MDPI. Furthermore, no special permission is required for authors to submit their work to external repositories. This policy extends to all versions of a paper: submitted, accepted, and published.

Open Access Article

All articles published by MDPI are made immediately available worldwide under an open access license. No special permission is required to reuse all or part of the article published by MDPI, including figures and tables. For articles published under an open access Creative Common CC BY license, any part of the article may be reused without permission provided that the original article is clearly cited. For more information, please refer to <https://www.mdpi.com/openaccess>.

ile for Gases

i 3 ,
nd

13/6/25, 22:57

Rightslink® by Copyright Clearance Center



RightsLink

[Sign in/Register](#)



Polymer-Derived Heteroatom-Doped Porous Carbon Materials



Author: Hong Wang, Yue Shao, Shilin Mei, et al

Publication: Chemical Reviews

Publisher: American Chemical Society

Date: Sep 1, 2020

Copyright © 2020, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from {COMPLETE REFERENCE CITATION}. Copyright {YEAR} American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)

[CLOSE WINDOW](#)

© 2025 Copyright - All Rights Reserved | [Copyright Clearance Center, Inc.](#) | [Privacy statement](#) | [Data Security and Privacy](#)
 | [For California Residents](#) | [Terms and Conditions](#) Comments? We would like to hear from you. E-mail us at
customercare@copyright.com



Nitrogen-doped carbon materials

Author: Michio Inagaki, Masahiro Toyoda, Yasushi Soneda, Takahiro Morishita

Publication: Carbon

Publisher: Elsevier

Date: June 2018

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Lidia Domínguez Ramos - USC ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

License Number 6021510272963

[Printable Details](#)

License date May 03, 2025

Licensed Content

Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Carbon
Licensed Content Title	Nitrogen-doped carbon materials
Licensed Content Author	Michio Inagaki, Masahiro Toyoda, Yasushi Soneda, Takahiro Morishita
Licensed Content Date	Jun 1, 2018
Licensed Content Volume	132
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	37

Order Details

Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	No

About Your Work

Title of new work	Nuevos materiales porosos para la separación selectiva de contaminantes industriales en efluentes gaseosos y líquidos.
Institution name	Universidade de Santiago de Compostela
Expected presentation date	Jul 2025

Additional Data

Portions	N atoms doped in graphene layer
The Requesting Person / Organization to Appear on the License	Lidia Domínguez Ramos - USC



Polyacrylonitrile-derived nanostructured carbon materials

Author:
Maciej Kopeć, Melissa Lamson, Rui Yuan, Chuanbing Tang, Michal Kruk, Mingliang Zhong, Krzysztof Matyjaszewski, Tomasz Kowalewski

Publication: Progress in Polymer Science

Publisher: Elsevier

Date: May 2019

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Lidia Domínguez - USC ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

License Number: 6047260951460

[Printable Details](#)

License date: Jun 13, 2025

Licensed Content

Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Progress in Polymer Science
Licensed Content Title	Polyacrylonitrile-derived nanostructured carbon materials
Licensed Content Author	Maciej Kopeć, Melissa Lamson, Rui Yuan, Chuanbing Tang, Michal Kruk, Mingliang Zhong, Krzysztof Matyjaszewski, Tomasz Kowalewski
Licensed Content Date	May 1, 2019
Licensed Content Volume	92
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	46

Order Details

Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	No

About Your Work

Title of new work	Nuevos materiales porosos para la separación selectiva de contaminantes industriales en efluentes gaseosos y líquidos.
Institution name	Universidade de Santiago de Compostela
Expected presentation date	Jul 2025

Additional Data

Portions	Scheme 2. Two step thermal processing of PANI into carbon: oxidative stabilization and formation of a ladder polymer (left); carbonization/graphitization (right)
The Requesting Person / Organization to Appear on the License	Lidia Domínguez - USC



Más allá del interés científico asociado al diseño de nanomateriales, esta Tesis se orienta hacia una aplicación de relevancia global: la mitigación de la contaminación ambiental. El objetivo ha sido diseñar, sintetizar y caracterizar nuevos materiales adsorbentes selectivos para su aplicación en el tratamiento de efluentes industriales, en concreto, en procesos de captura de CO₂ y de eliminación de colorantes. El material adsorbente investigado ha sido el carbón poroso jerárquicamente ordenado, obtenido en procesos termoquímicos a partir de dos precursores poliméricos diferentes, PAN y copolímeros de bloque de tipo PAN-b-PMMA. En esta tesis se estudió el efecto de los parámetros de fabricación en la estructura y composición del carbón nanoporoso y, a su vez, el efecto de estas propiedades en la capacidad de adsorción.