



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE CO₂ Y CH₄ EN
REDES POLIMERICAS DE POLICARBONATO**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

DIONICIO PANZO GUADALUPE

DIRECTOR DE TESIS

DRA. MARÍA ANA PÉREZ CRUZ

ASESOR DE TESIS

DRA. DELIA LÓPEZ VELÁZQUEZ

PUE, PUEBLA

JUNIO 2016

INDICE

INTRODUCCION	iii
HIPOTESIS.....	iv
OBJETIVO.....	v
1.1. Clasificación de los policarbonatos.	1
1.1.1 Termoplástico.....	2
1.1.2 Proceso de reciclaje de policarbonato de bisfenol A BAPC (termoplástico).	3
1.1.3 Termoestable.	4
1.1.4 Poli (alilcarbonato de dietilenglicol) PDEGBAC (termoestable).....	4
1.2 Polímeros con microporosidad intrínseca (PIM).....	5
1.2.1 Policarbonato de bisfenol A.	7
1.3. Adsorción.	9
1.4. Métodos de regeneración del adsorbente en los procesos de separación de gases.	10
1.5. Estudio de la cinética de adsorción.....	11
1.6. Cromatografía de gases.....	14
1.7. Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) – ATR.	15
CAPITULO 2. PARTE EXPERIMENTAL.....	17
2.1. Obtención del adsorbente reciclado.....	17
2.1.1 Pulverización.....	17
2.1.2 Tamizado.....	17
2.1.3 Lavado.....	17
2.1.4 Secado	17
2.2. Prueba de solubilidad.....	18
2.3. Caracterización de las muestras.....	18
2.4. Determinación de la Cinética de adsorción	18
2.4.1 Determinación de la pérdida de peso	18
2.4.2 Activación.	18
2.4.3 Termostatación de la muestra.	19
2.4.4 Sistema volumétrico:.....	19
2.5. Cromatografía de gases.....	21
CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	22

3.1. Tratamiento del polímero	22
3.2. Caracterización.....	23
3.2.1 Espectroscópica.....	23
3.2.2 Textural	24
3.3. Cinética de adsorción de gases CH ₄ y CO ₂ en BAPC.....	26
3.4. Cinética de adsorción de gases de CH ₄ y CO ₂ en PDEGBAC.....	32
3.5. Separación cromatográfica.....	37
CONCLUSIONES.....	38
BIBLIOGRAFIA.....	39
ANEXO 1	42
ANEXO 2	43
ANEXO 3	45

INTRODUCCION

El policarbonato producido actualmente por diversos fabricantes, tiene un uso muy variado en la vida cotidiana, se utilizan en la fabricación de biberones, lentes oftálmicos, DVDs, CDs, partes automotrices, teléfonos celulares, componentes de ordenadores portátiles, botellas para agua, fibras textiles, etc.

Pero también se desecha una cantidad considerable de materiales plásticos sin tener en cuenta su baja biodegradabilidad, situación que trae como consecuencia la acumulación y saturación de los rellenos sanitarios con estos residuos. Algunos materiales poliméricos no son termoplásticos, ni biodegradables (Krishnan et al., 1993). Por ello investigar su reutilización es muy importante, como en el caso de los polímeros reticulados (termoestables) que en su mayoría no son reciclables.

Por otra parte se busca la reducción de las emisiones de CO₂ para resolver los problemas del cambio climático, debido a que ha aumentado rápidamente su concentración en la atmósfera desde la revolución industrial. La mayoría de estos procesos requieren CO₂ en una forma concentrada. Sin embargo, el CO₂ producido por grandes fuentes generadoras de energía que consumen combustible fósil se mezcla con nitrógeno, vapor de agua, oxígeno y otras impurezas. Por lo tanto, la captura de CO₂ desde los gases de combustión es una tarea común para muchos métodos de mitigación.

Las operaciones comerciales actuales para capturar CO₂ del gas de combustión utilizan métodos costosos y el consumo alto de energía para su captura sería un gran obstáculo para su aplicación como métodos de mitigación de CO₂. Las tecnologías alternativas pueden ofrecer mejoras en este reglón.

En el caso de los policarbonatos reticulados, no se tiene información de ningún proceso para reutilizarlo. Por ejemplo algunas lentes oftálmicas son hechas de policarbonato reticulado de naturaleza química diferente a la del policarbonato termoplástico. Por estas razones, se inició este proyecto para reutilizar lentes usadas de policarbonato reticulado como adsorbentes para gases contaminantes.

HIPOTESIS

Los polímeros reciclados de lentes de policarbonato de bisfenol A (BAPC) termoplástico y de poli-alilcarbonato de dietilenglicol (PDEGBAC) termoestable, son sólidos con microporosidad intrínseca que pueden ser usados como adsorbentes en un proceso de separación de mezclas de gases de CO₂ y CH₄.

OBJETIVO

GENERAL

Estudiar el potencial adsorbente de redes poliméricas recicladas de lentes de policarbonato de bisfenol A (BAPC) y poli-alilcarbonato de dietilenglicol (PDEGBAC) para la separación en una mezcla de gases de CO_2 y CH_4 .

PARTICULARES

- a) Determinar las condiciones óptimas de tratamiento de los materiales reciclados (lentes) antes del proceso de adsorción.
- b) Determinar la capacidad de adsorción de CO_2 y CH_4 en los materiales reciclados con y sin tratamiento previo a diferentes temperaturas
- c) Evaluar la influencia de las características texturales del adsorbente, sobre la capacidad de adsorción-desorción, para estudiar su comportamiento cíclico.
- d) Estudiar la capacidad de separación en redes poliméricas de la mezcla CO_2 - CH_4 por cromatografía de gases.

CAPITULO 1. ANTECEDENTES.

En las últimas décadas el fenómeno de adsorción ha ido ocupando un lugar muy importante en el desarrollo y aplicación de procesos de separación, ya que presenta ventajas que frente a otros procesos le hacen más rentable, en muchos aspectos. La adsorción ha funcionado como una herramienta útil en procesos de separación empleados en las industrias Química y Petroquímica.

Las aplicaciones en las que la adsorción interviene directamente cubren un amplio campo: adhesión, lubricación, decoloración, descontaminación, separación de mezclas, remoción de corrientes gaseosas, desecado del aire y otros gases. La adsorción es útil en la remoción de olores y contaminantes objetables procedentes de gases industriales, así como en la recuperación de vapores. Por otro lado, la adsorción es la base de la mayoría de los métodos que se utilizan para caracterizar las propiedades texturales de un sólido.

Dentro de los sólidos que presentan mejores características para lograr buenos factores de separación se encuentran las zeolitas naturales y sintéticas. También se está dando auge a nuevas tecnologías que involucran materiales microporosos orgánicos por ejemplo los polímeros de porosidad intrínseca (PIM), los cuales pueden ser utilizados como adsorbentes debido a su estructura ya que presentan contorsiones.

Este tipo de materiales son optimizados para la separación de gases con forma de membranas poliméricas, cuyas características principales son permeabilidad y selectividad de acuerdo con su estructura. Entre estos materiales se encuentran los denominados PIM-1, PIM-7, PIM-PI-1, PIM-PI-3, PIM-PI-8 y Cardo-PIM-7. Usando estos materiales se ha encontrado que el porcentaje de separación de CO₂ es mayor en comparación a CH₄ (Hernández, et. al., 2011).

1.1. Clasificación de los policarbonatos.

Los polímeros cuya cadena contienen el grupo carbonato repetidamente, se denominan policarbonatos (Carother, 1929). La estructura de la cadena de algunos policarbonatos pueden ser lineales o en red tridimensional (Figura 1.1). Las propiedades de los polímeros dependen de varios factores, algunos de estos son composición química, estructura de la cadena, peso molecular, etc. Por ejemplo el comportamiento de un policarbonato lineal es

diferente de un policarbonato en red. En particular el policarbonato lineal, comercial, policarbonato de bisfenol A es un termoplástico, en cambio el poli-alilcarbonato de dietilenglicol es un termoestable.

El policarbonato de bisfenol A (BAPC) es un plástico reciclable a $T > 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, es soluble en algunos disolventes, en cambio el poli-alilcarbonato de dietilenglicol (PDGEBAC) es infusible e insoluble.



Figura 1.1 Comportamiento de los polímeros respecto a la temperatura

1.1.1 Termoplástico.

Un polímero termoplástico tiene una estructura molecular mayoritariamente lineal con o sin ramificaciones (Figura 1.1). Las moléculas quedan enmarañadas unas con otras, pero sin que se produzca la reticulación entre sí por medio de enlaces covalentes. Es decir, se encuentran ordenadas o desordenadas, pero son independientes unas de otras. La elevación de la temperatura hace que la fuerza de los enlaces secundarios se debilite (porque la movilidad molecular aumenta) y facilite el movimiento relativo de las cadenas adyacentes al aplicar un esfuerzo, fluyendo como un líquido altamente viscoso (reblandecido) que vuelve a ser sólido y rígido (endurece) cuando se enfría.

Estos procesos son totalmente reversibles y pueden repetirse de forma reiterada. Este comportamiento permite que el plástico sea moldeado un número indefinido de veces, por efecto combinado de la presión y la temperatura, pues basta calentarlo para que se reblandezca y sea introducido en un molde para que al enfriarse adquiriera la forma del mismo. La degradación irreversible se produce cuando la temperatura de un termoplástico fundido

se eleva hasta el punto que las vibraciones moleculares son tan violentas que pueden romper sus enlaces.

Los polímeros son polidispersos. Por esta razón los materiales termoplásticos no tienen un punto de fusión definido, sino que pasan por distintos grados de dureza y fluidez, desde duro y elástico hasta blando y plástico.

1.1.2 Proceso de reciclaje de policarbonato de bisfenol A BAPC (termoplástico).

El Lexan es un policarbonato termoplástico cuyo principal componente es el bisfenol A, que se encuentra en la posición siete de la pirámide de los plásticos, lo que implica que es difícil de reciclar. Un método de reciclaje de policarbonato es por reciclado químico. Este consiste en hacer reaccionar el policarbonato con glicerol en presencia de un catalizador para formar el monómero BPA. Después de la purificación, este monómero se utiliza para producir el polímero de policarbonato de bisfenol A (Hidaka et. al., 2009).

Por otro lado, se han llevado a la práctica otras formas para reutilizar el policarbonato de los CD's y botellas de leche y agua, transformándolos en productos de baja calidad como cajas o materiales aplicados en construcción, o bien mezclarlo en cantidades determinadas con material virgen y obtener productos de mayor calidad como botellas. Empresas como Bayer AG realizan el reciclado de discos ópticos y de bidones de agua de policarbonato, siguiendo una serie de pasos para la separación de los materiales metálicos y los distintos tipos de plásticos que puedan llevar como tapones y pegatinas. El policarbonato recuperado se mezcla con nueva granza y se le añaden los aditivos que faltan para la obtención de nuevos productos de calidad controlada (Dai, 2012). La principal limitación de este proceso son los colorantes que contiene el policarbonato residual, que lo pueden hacer no adecuado para algunas aplicaciones en las que se utiliza, por ejemplo en la fabricación de productos de electrónica, etc. Actualmente este proceso no resulta muy ventajoso económicamente.

En la síntesis clásica de los policarbonatos de bisfenol A (BAPC) se utiliza fosgeno como materia prima. El policarbonato no necesita aditivos, pero necesita disolventes para su producción, como el carcinógeno cloruro de metileno. Otros posibles disolventes que se

emplean son el cloroformo, 1,2-dicloroetileno, tetracloroetano y clorobenceno. Se está desarrollando un nuevo proceso de producción de policarbonato no clorado, en el que no se utiliza ni cloro, ni fosgeno, ni otros hidrocarburos clorados.

El gran problema del policarbonato de bisfenol A (termoplástico), es la propia materia prima con que se fabrica ya que el bisfenol A parece ser un disruptor hormonal que está siendo objeto de una gran controversia. Se ha comprobado que el bisfenol A puede migrar desde los botes de policarbonato en el autoclave (Krishnan et al., 1993); la migración de esta sustancia también se ha verificado en las pruebas destinadas a simular el uso y limpieza de los objetos de alimentación elaborados con este plástico, como los biberones. Anteriormente se ha pensado que el bisfenol A sólo era nocivo en altas dosis (Yasar, 2012), pero existen estudios como el publicado en la edición de Current Biology 2003 donde se evidencia por primera vez que dosis muy bajas de este compuesto son suficientes para causar anomalías en el desarrollo embrionario de ratones (Hunt, 2003).

1.1.3 Termoestable.

Estos plásticos al ser sometidos a calentamiento sufren una alteración tanto química como estructural ya que el rompimiento de los enlaces es irreversible, de manera que al calentarse nuevamente no se pueden volver a moldear.

Los polímeros termoestables se caracterizan porque no fluyen por calentamiento o por acción de la presión, por el contrario, se descomponen por acción de la temperatura perdiendo su estructura química de forma irreversible y son insolubles. Este comportamiento se debe a una estructura con muchos entrecruzamientos que impide los desplazamientos relativos de las moléculas; su estructura normalmente es reticular.

1.1.4 Poli (alilcarbonato de dietilenglicol) PDEGBAC (termoestable)

Los lentes orgánicos se componen de materiales macromoleculares y por lo general son materiales amorfos, debido a que no siguen ningún principio de la cristalización ordinaria.

El lente de poli (alilcarbonato de dietilenglicol) nació a principios de la Segunda Guerra Mundial.

Los científicos llamaron al material CR39 debido a las siglas de Columbia Resin 39 de la empresa norteamericana PPG (Pittsburg Platte Glass), afiliada a Columbia Sur Chemical Company. En 1940, los investigadores crearon un monómero, el poli (alilcarbonato de dietilenglicol) (PDEGBAC) y en los siguientes años se analizaron 180 derivados de este monómero. El trigésimo noveno monómero parecía tener las propiedades adecuadas para la construcción de las lentes oftálmicas (Espinosa, 1994). El poli (alilcarbonato de dietilenglicol) se hace por polimerización de alilcarbonato de dietilenglicol (PDEGBAC) (Figura 1.2) en presencia del iniciador peroxidicarbonato de diisopropilo (IPP). La presencia de grupos alilo permite que el polímero forme enlaces cruzados formando una resina termoestable (red polimérica). (Anunziata 2012).

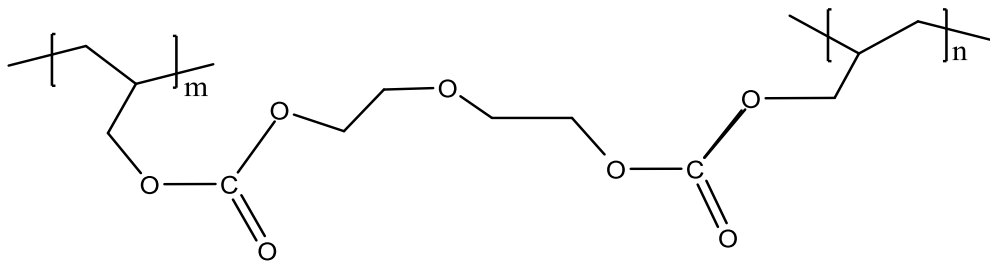


Figura 1.2 Molécula de Poli (alilcarbonato de dietilenglicol).

1.2 Polímeros con microporosidad intrínseca (PIM).

Los materiales microporosos se usan ampliamente en la industria y son tema de diversas investigaciones. Se definen como sólidos que contienen poros interconectados de menos de 2 nm de tamaño y que además poseen un área superficial grande y accesible (de 300 a 2000 m^2g^{-1}). (McKeown y Budd 2006).

Debido a estas características, en los últimos años se comenzó a desarrollar una nueva área de materiales microporosos orgánicos llamados polímeros con microporosidad intrínseca (PIM: Polymers of Intrinsic Microporosity), que se caracterizan principalmente por tener

sitios de contorsión que restringen el movimiento de sus cadenas, lo cual provoca que haya un empaquetamiento ineficiente y al azar de las unidades monoméricas. Lo anterior permite la existencia de una gran cantidad de volumen libre en la matriz polimérica (Figura 1.3).

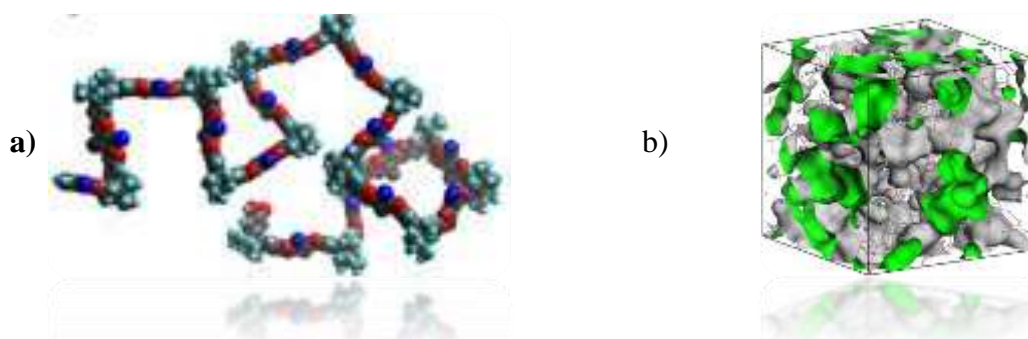


Figura 1.3. *a)* Modelo molecular de un fragmento de PIM-1 que muestra su estructura rígida. *b)* empaquetamiento de las cadenas de PIM-1 en donde el volumen libre está representado por las partes incoloras. (M. Heuchel et al., 2008).

Algunas membranas hechas con materiales PIM se utilizan en la separación de gases, por ejemplo se han utilizado para aplicaciones tales como la recuperación de hidrógeno, la separación de nitrógeno y la eliminación de dióxido de carbono (Bernardo, et al., 2009). La tecnología de membranas es vista como una ruta de costo-bajo, eficiente energéticamente, ambientalmente amigable para muchos procesos industriales.

Muchos polímeros se han investigado como membranas de separación de gas, pero hasta ahora sólo un puñado ha encontrado éxito comercial. Estos incluyen hules tales como poli (dimetilsiloxano) y polímeros vítreos tales como Polisulfona, poli (óxido de fenileno), acetato de celulosa y poliimididas (Freeman, 1999).

La microporosidad intrínseca en los polímeros se define como "una red continua de huecos interconectados, como una consecuencia directa de la forma y la rigidez de las macromoléculas de los componentes", que poseen estructuras de anillos condensados. Los PIM no poseen libertad de rotación a lo largo de la cadena principal del polímero, lo cual

provoca que los componentes macromoleculares no pueden reorganizar su conformación y presentan una estructura altamente contorsionada y rígida (Ilinitch et al., 2012).

La porosidad en polímeros de microporosidad intrínseca (PIM) está estrechamente relacionada con su volumen libre. La estructura de la cadena surge a partir de la combinación de segmentos rígidos con los sitios de contorsión, produciendo una gran concentración de poros interconectados más pequeños que 2 nm (Budd y Mckeown 2010). Un ejemplo de polímero de microporosidad intrínseca es el policarbonato de bisfenol A.

1.2.1 Policarbonato de bisfenol A.

Los policarbonatos termoplásticos son poliésteres lineales del ácido carbónico y dioles aromáticos, siendo el más utilizado el policarbonato de bisfenol A, obtenido por condensación de éste (BAPC) con fosgeno en medio alcalino, ver figura 1.4.

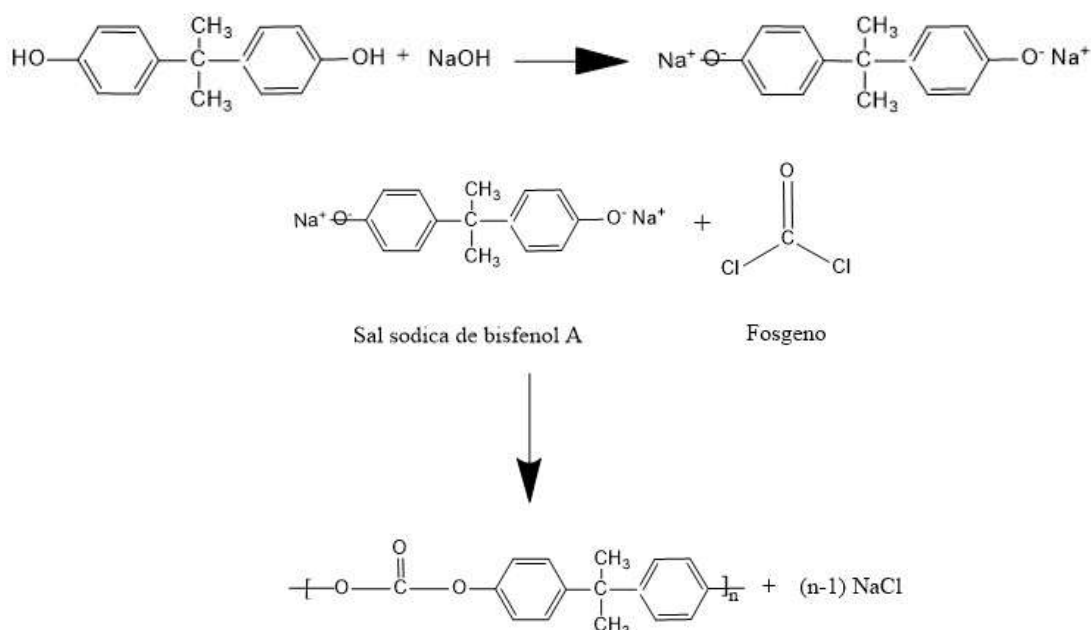


Figura. 1.4 Reacción de bisfenol A con hidróxido de sodio para dar la sal sódica de bisfenol A

La sal sódica de bisfenol A reacciona luego con fosgeno (un gas letal que fue el arma química preferida en la Primera Guerra Mundial), para producir el policarbonato de bisfenol A (cuyo espectro IR se muestra en la figura 1.5). Fue desarrollado por la General Electric (GE) Corporation que lo comercializo con el nombre de "Lexan,". Este demostró tremenda

capacidad para resistir la penetración de objetos proyectados de diferentes tamaños y velocidades (Bohn H. y Warendor, 1977).

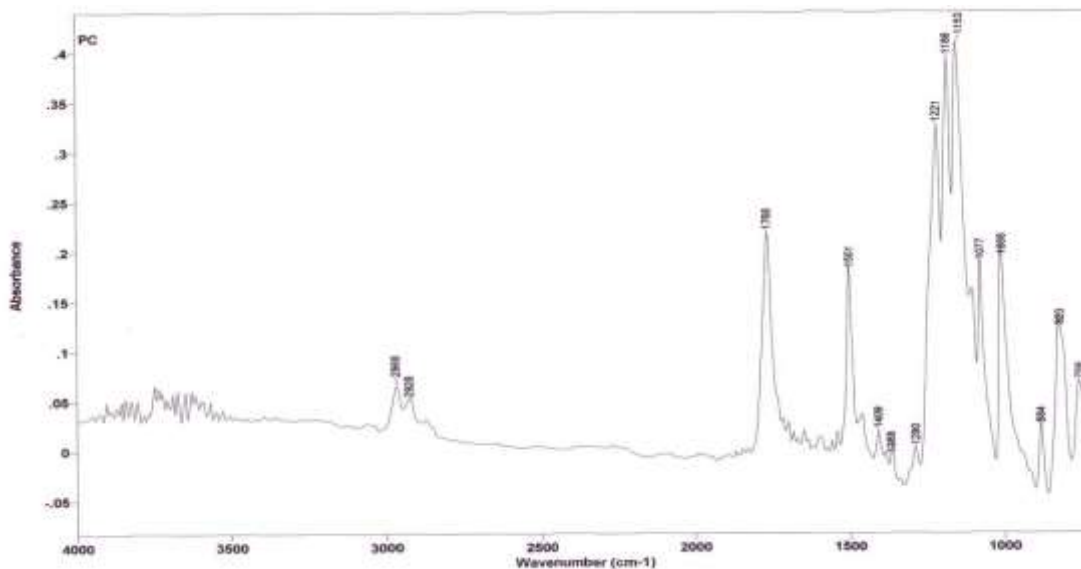


Figura 1.5 Espectro de IR de Policarbonato de bisfenol A

Tabla 1.1 Valores de espectro de IR de Policarbonato de bisfenol A

BANDA	NÚMERO DE ONDA (cm ⁻¹)
CH en aromáticos	823
Flexión de CH en aromáticos	1077 y 1008
Tensión C-O	1221, 1186, 1153
Flexión CH en CH ₃	1409
Tensión C=O	1768
Alargamiento CH sp ³	2968 y 2928

1.3. Adsorción.

Es el enriquecimiento de uno o más componentes en la superficie de un sólido. Se llama adsorbente al sólido sobre el que se lleva a cabo la adsorción y adsorbato a la sustancia que se retiene en el adsorbente. Todos los sólidos tienen la propiedad de adsorber en su superficie las moléculas, átomos o iones que entren en contacto con su superficie figura 1.6.

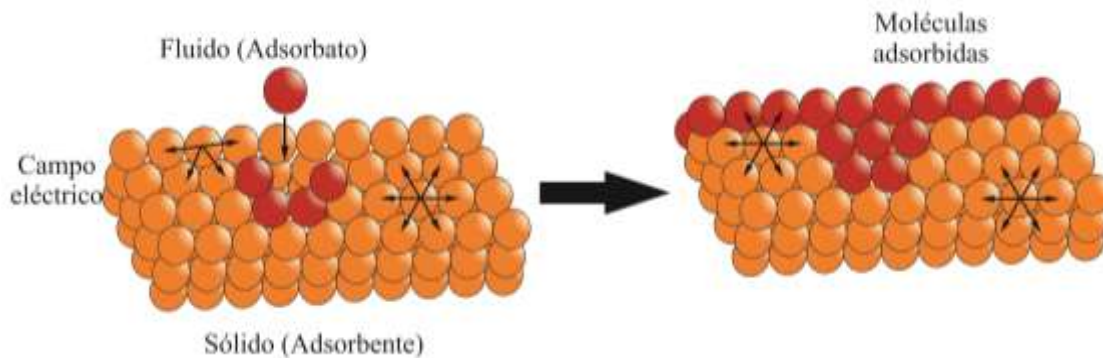


Fig. 1.6 Representación esquemática de la instauración del campo de fuerzas en la superficie de un sólido.

De acuerdo con el tipo de fuerzas que participan, la adsorción puede subdividirse en dos clases:

Fisorción: ocurre cuando un gas es puesto en contacto con la superficie de un sólido y las moléculas se mantienen unidas mediante fuerzas de van der Waals por un proceso exotérmico (desprende calor).

Quimisorción: en este tipo de fenómeno, las moléculas adsorbidas se mantienen unidas a la superficie mediante un enlace químico fuerte, iónico o covalente. Normalmente es un proceso exotérmico y, a diferencia de la fisorción, el proceso se limita a la formación de una sola capa (monocapa), debido a que se forman enlaces fuertes entre adsorbato y adsorbente. Como la quimisorción puede implicar el rompimiento o la formación de enlaces, la molécula adsorbida no mantiene la misma estructura electrónica que antes de ser adsorbida.

1.4. Métodos de regeneración del adsorbente en los procesos de separación de gases.

La mayor parte de las separaciones adsorptivas requieren de la regeneración del adsorbente, después de que este ha sido saturado con el adsorbato. El adsorbente puede ser regenerado por varios métodos, entre los cuales están:

Vaivén Térmico (TSA)

En este proceso el adsorbente es regenerado por un incremento en la temperatura, a través de un gas de purga precalentado. Debido a que el calentamiento es lento, este ciclo requiere intervalos de tiempo de operación que van desde varias horas a poco más de un día. Este ciclo resulta útil por sus características, en procesos de purificación en los cuales las cantidades de los gases que están siendo procesados son pequeñas.

Vaivén de Presión (PSA)

En este proceso la regeneración del adsorbente es por una reducción en la presión total. El tiempo de ciclo regenerativo es corto, usualmente se lleva a cabo algunos minutos e incluso segundos. Generalmente es empleado para procesos de separación y purificación de mezclas gaseosas. Las principales aplicaciones de este método son: el secado del aire y la purificación de hidrogeno, así como la producción de oxígeno para uso médico. En este proceso resulta importante conocer el comportamiento cinético de los gases para optimizar su operación.

Purga Inerte

En este método el adsorbente es regenerado mediante un gas inerte de purga. Lo indispensable del gas de purga es que no se debe adsorber o bien sólo debe interactuar débilmente con el adsorbente.

Purga por Desplazamiento.

En este ciclo, el gas de purga se adsorbe tan fuertemente como los adsorbatos que contiene la mezcla a separar. En este proceso, al gas de purga se le llama desorbente. Este método es adecuado en el caso cuando el adsorbato a recuperar es sensible a la variación de la temperatura.

1.5. Estudio de la cinética de adsorción.

La velocidad con que se depositan las moléculas de un gas o vapor en superficies de adsorbentes, a T constante, depende de las velocidades de adsorción y desorción.

La cantidad de sustancia adsorbida a por un gramo de adsorbente en el tiempo t a partir del inicio del proceso, está dada por la siguiente ecuación:

$$a_t = a(1 - e^{-k_a t}) \quad \text{Ec. 1.5.1}$$

Entonces, la velocidad de adsorción es:

$$\frac{da_t}{dt} = k_a a e^{-k_a t}, \quad \text{Ec. 1.5.2}$$

donde a_t es la cantidad de sustancia adsorbida en el equilibrio cuando $t \rightarrow \infty$, k_a es la constante de velocidad de adsorción del gas que depende de la naturaleza del adsorbente, de la temperatura y de la presión del adsorbato.

Para el estudio de la cinética se debe obtener experimentalmente la variación de la cantidad de sustancia adsorbida a en función del tiempo t , a temperatura constante:

$$a = f(P, t)_T \quad \text{Ec. 1.5.3}$$

El comportamiento de esta función, la “curva cinética”, refleja directamente las propiedades difusionales del adsorbato en la porosidad de los adsorbentes. Esta curva cinética se puede determinar a presión o a volumen constante. A presión constante se hace pasar un flujo de adsorbato (presión atmosférica) a través del adsorbente y la cantidad de sustancia adsorbida a se mide gravimétricamente con la ayuda de balanzas de alta sensibilidad y reproducibilidad (espiral de cuarzo, electromagnética). En cambio, a volumen constante se mide la cantidad de adsorbato conforme disminuye la presión en un volumen conocido, $P=f(t)$.

La penetración del adsorbato en los poros del adsorbente es un proceso de tipo difusional y se caracteriza por el coeficiente de difusión D , definido como la cantidad de sustancia que

pasa a través de 1m^2 por unidad de tiempo cuando el gradiente de concentración $dc/dx=1$ (x es la distancia recorrida en la dirección del flujo). En la práctica de la cinética de adsorción, el coeficiente de adsorción se calcula por la ecuación:

$$D = \frac{Kr^2}{\pi^2\tau_{0.5}}, \quad \text{Ec 1.5.4}$$

donde: r es el radio de grano del adsorbente, K es un coeficiente que depende de la forma de grano (coeficiente de forma), $\tau_{0.5}$ es el tiempo de semiocupación de la capacidad total, es decir el tiempo que se necesita para que se ocupe el 50% de la capacidad máxima de adsorción en el equilibrio ($\tau \rightarrow \infty$).

Para granos esféricos $K=0.308$, para cilindros el valor de K depende de la relación de longitud l respecto a r .

l/r	1	2	3	∞
K	0.168	0.318	0.450	0.600

Como se sabe, las ecuaciones fundamentales de la cinética de los procesos difusionales en fase homogénea son las leyes de Fick. La primera ley es:

$$\frac{dG}{dt} = -DS \left(\frac{dC}{dx} \right)_{\tau}, \quad \text{Ec. 1.5.5}$$

donde dG/dt es la velocidad de difusión, S es la superficie perpendicular al flujo, dC/dx es el gradiente de concentración.

En el estudio de la cinética de adsorción esta ecuación no es aplicable debido a que dC/dx es una función del tiempo, es decir, no permanece constante en el tiempo. En virtud de que la adsorción ocurre en un régimen difusional “no estacionario”, es decir, $dC/dx=f(t)$, es aplicable a la segunda ley de Fick.

$$\frac{d(a+C)}{dt} = -DS \left(\frac{d^2C}{dx^2} \right)_{\tau}, \quad \text{Ec. 1.5.6}$$

donde a es la concentración del adsorbato en la fase de adsorción.

Es sabido que, la velocidad de difusión normal se determina por el número de colisiones ente las moléculas. En este caso, el coeficiente de difusión, depende de la velocidad media de movimiento de las moléculas (v) y de la distancia media de recorrido libre (λ):

$$D = \frac{1}{3} v \lambda \quad \text{Ec. 1.5.7}$$

El incremento de la temperatura provoca un aumento de v y λ , por lo tanto, también de D ; en cálculos aproximados se acepta que $D \approx \tau^{1.75}$.

En el proceso de difusión de las moléculas en poros muy finos l es mucho mayor que el radio de los poros (r_p), dando como consecuencia que la frecuencia de las colisiones con las paredes de los poros sea el factor que determina la velocidad de difusión. Este tipo de difusión se llama difusión molecular tipo Knudsen. Al chocar las moléculas con las paredes, estas se fijan en los centros activos durante un tiempo determinado y posteriormente como resultado del movimiento térmico, pasan de nuevo a la fase gaseosa.

El coeficiente de difusión molecular (D_m) se puede determinar por la siguiente ecuación:

$$D_m = \frac{1}{3} v d_p \quad \text{Ec. 1.5.8}$$

donde d_p es el diámetro del poro,

$$v = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec. 1.5.9}$$

y M es el peso molecular.

Por tanto:

$$D_m \approx T^{0.5} \quad \text{Ec. 1.5.10}$$

Si el tamaño de los poros es comparable con el de las moléculas del adsorbato, el proceso difusional es de “tipo activado”, lo cual cinéticamente (Arrhenius) significa que no todas las moléculas pueden penetrar en los poros y permanecer adsorbidos en estos. Sólo aquellas que posean un determinado exceso de energía, es decir, solo aquellas que puedan vencer una cierta barrera energética igual a la energía de activación (E_a), pueden adsorberse en la microporosidad. En este tipo de procesos, el coeficiente D de difusión aumenta exponencialmente con la temperatura y se define como:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Ec. 1.5.11}$$

donde D_0 es un factor pre-exponencial, que depende de la naturaleza del adsorbato. La evaluación de la energía de activación se efectúa por la ecuación de Arrhenius a partir de las curvas cinéticas obtenidas a dos temperaturas T_1 y T_2 ($T_1 > T_2$).

$$D = D_{01} \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT_1}\right) \quad \text{Ec. 1.5.12}$$

$$D = D_{02} \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT_2}\right) \quad \text{Ec. 1.5.13}$$

En intervalos pequeños de temperaturas se puede considerar que $D_{01} \approx D_{02}$ y $E_{a1} \approx E_{a2} \approx E_a$ por lo que:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{D_1}{D_2} \quad \text{Ec. 1.5.14}$$

La relación de los coeficientes de difusión (D_1/D_2) puede ser expresada a través de la relación del tiempo (τ) que se necesita para alcanzar un determinado grado de ocupación de la capacidad total, por ejemplo, un 50% a cada temperatura:

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{\tau_{2(0.5)}}{\tau_{1(0.5)}} \quad \text{Ec. 1.5.15}$$

La ecuación que se utiliza para la determinación de la energía de activación es, por lo tanto:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{\tau_{2(0.5)}}{\tau_{1(0.5)}} \quad \text{Ec. 1.5.16}$$

1.6. Cromatografía de gases.

Cromatografía de gases inversa es una extensión de la cromatografía de gas convencional (GC) en el que un material no volátil, se inmoviliza dentro de una columna GC. Esta fase

estacionaria se caracteriza entonces por el control del paso de moléculas sondas volátiles de propiedades conocidas, que son arrastradas a través de la columna por un flujo de gas inerte. (Schreiber., 1993, Williams., 1990). Es posible utilizar CIG para cuantificar el comportamiento de adsorción y para estimar datos termodinámicos tales como la entalpía, la energía libre de Gibbs y la entropía de adsorción, así como las fuerzas dispersivas de London en la superficie de los materiales, a diferentes temperaturas y diferentes humedades.

Mediante el uso de sondas apropiadas, la naturaleza ácido-base de una superficie también puede ser cualitativamente dilucidada por esta técnica. La técnica CIG ha demostrado ser útil en el análisis de interfaces en materiales compuestos. En particular, ha desempeñado un papel clave en el desarrollo de materiales compuestos de celulosa/plástico en las últimas décadas. (Matuana et al., 1998, Felix J., 1993. Mohlin., 1973, Gamier et al., 1993) Teniendo en cuenta su simplicidad experimental y la facilidad con la que los datos pueden ser recogidos, esta técnica seguirá siendo un método de elección para la caracterización de superficies.

1.7. Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) – ATR.

Se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión involucran cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión conllevan cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como O₂ y Br₂) pueden vibrar de ciertos modo permitidos, que son excitados mediante la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo.

De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de la estructura de las moléculas que componen dicha sustancia. La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material.

En la zona media del espectro electromagnético IR (entre 4000 y 1300 cm^{-1}) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre 1300 y 400 cm^{-1} (infrarrojo lejano), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas es generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas). Es la denominada zona de la huella dactilar (flexión de enlaces CH, CO, CN, CC, etc.). En esta zona de longitudes de onda, pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción. (Rubinson., 2000).

CAPITULO 2. PARTE EXPERIMENTAL.

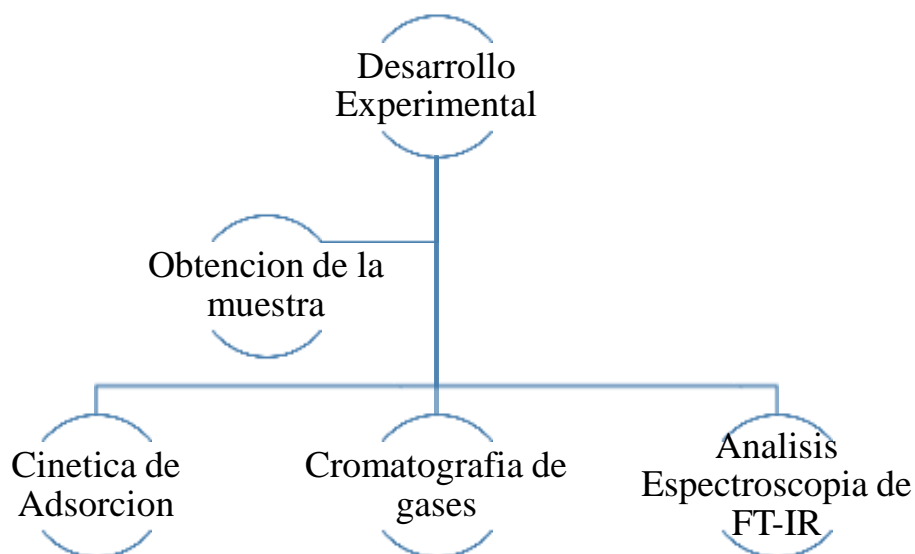


Figura 2.1. Diagrama del diseño experimental

2.1. Obtención del adsorbente reciclado.

2.1.1 Pulverización: La muestra se obtiene por medio de limado manual, ya que debido a su composición y dureza no permite un triturado.

2.1.2 Tamizado: Se utilizó malla 60 para el policarbonato (BAPC) y 100 para el PDEGBAC, obteniendo así un tamaño de partícula uniforme en cada caso.

2.1.3 Lavado: Se hicieron lavados a las muestras de BAPC y PDEGBAC con el solvente tetrahidrofurano (THF), manteniéndose la agitación por 8 horas.

2.1.4 Secado: Las muestras fueron colocadas en una mufla a una temperatura de 100 °C, para la evaporación del disolvente.

2.2. Prueba de solubilidad

Se realizaron pruebas de solubilidad para las muestras de BAPC y PDEGBAC. Para ello, empleando 20 mg/mL de cada una de ellas, se mantuvieron en agitación por 12 h y a 25 °C, en cada uno de los siguientes solventes: tetrahidrofurano (9.3 cal/cm^3)^{1/2}, acetona (10 cal/cm^3)^{1/2}, cloroformo (9.3 cal/cm^3)^{1/2}, cuyos parámetros de solubilidad son similares al del policarbonato (9.5 cal/cm^3)^{1/2}. De los materiales tratados en dichos solventes, se obtuvieron las muestras BAPC-A y PDEGBAC-A para las tratadas con acetona, BAPC-T y PDEGBAC-T para la tratada con tetrahidrofurano, y BAPC-C y PDEGBAC-C para las tratadas con cloroformo.

2.3. Caracterización de las muestras

Para la determinación de los espectros IR de los policarbonatos BAPC y PDEGBAC puros y con tratamiento químico, se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo Perkin Elmer Instruments “Spectrum Varian” con ATR de diamante y una lámpara emitiendo longitudes entre 4000 y 600 cm^{-1} . Los parámetros texturales fueron determinados por fisisorción de N_2 a 77K en un equipo Micromeritics ASAP 2020.

2.4. Determinación de la Cinética de adsorción

2.4.1 Determinación de la pérdida de peso: Los polímeros estudiados fueron secados con anticipación para la eliminación de agua que hayan adquirido del medio ambiente y eliminar cualquier error al determinar la capacidad de adsorción de la muestra. Se utilizó un horno programable a una temperatura de 100°C y a presión atmosférica.

2.4.2 Activación. Al igual que en la determinación de una isoterma de adsorción, para la medición de la cinética el adsorbente tiene que estar activado a la temperatura deseada. Se colocaron 0.2 g de muestra de los polímeros a estudiar en un portamuestras conectado a un equipo volumétrico, para realizar la activación “*in situ*” mediante el aumento gradual

de la temperatura hasta 100 °C en condiciones de vacío, con la finalidad de obtener una superficie libre de impurezas. Después se apaga el horno para permitir que la muestra alcance la temperatura de trabajo.

2.4.3 Termostatación de la muestra. La temperatura es un factor determinante en la cantidad de gas adsorbido, por tal motivo se debe mantener constante durante las mediciones de adsorción. Para controlar la temperatura de trabajo se utilizó un vaso dewar con agua; la muestra se mantiene a la temperatura deseada durante una hora antes de realizar cualquier medición.

2.4.4 Sistema volumétrico: La capacidad de adsorción que presentaron los polímeros estudiados, fue medida en un sistema volumétrico a alto vacío construido totalmente de vidrio Pyrex y equipado con válvulas de teflón libres de grasa, las cuales regulan el flujo de los gases y/o separan las diferentes secciones del sistema. El equipo a utilizar está representado esquemáticamente en la Figura 2.2.

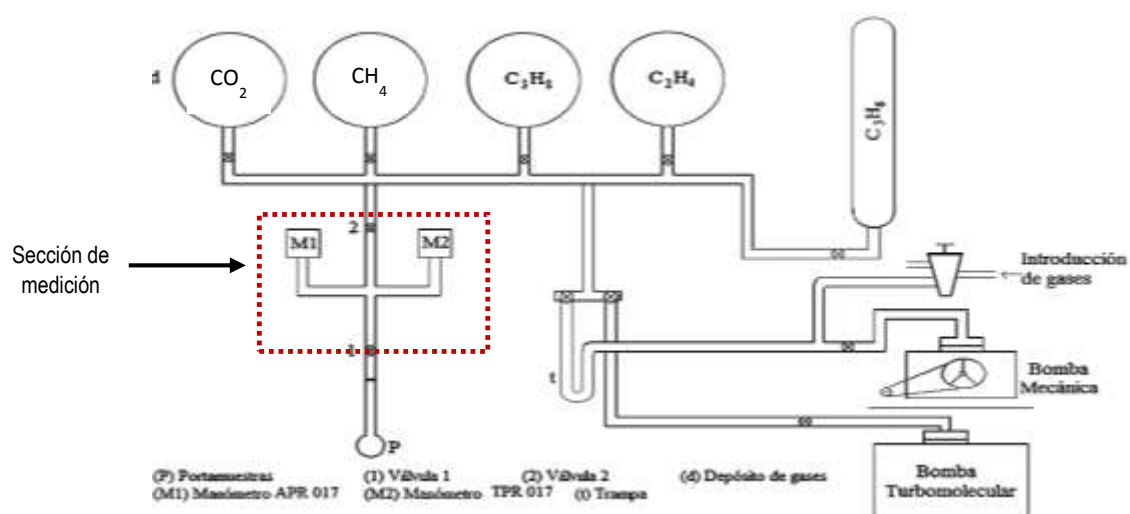


Figura 2.2 Representación esquemática del sistema volumétrico.

La sección de medición comprende el volumen desde la válvula (2) hasta el portamuestras (1) e involucra dos manómetros APG010 marca Balzers que registra presiones de 1 a 1000 mbar y un medidor TPR 017 con su unidad de lectura digital TPG 300 marca Balzers, que registra presiones bajas de 1×10^{-4} a 1 mbar. El vacío fue realizado por una bomba mecánica marca FELISA que alcanza presiones de 10^{-2} mbar.

Una vez establecida la temperatura de medición en el adsorbente, el gas fue introducido al sistema en el área de medición, manteniendo la válvula 1 cerrada hasta alcanzar la presión deseada (400 mbar); en ese momento la válvula 2 es cerrada. El experimento inicia cuando se abre la válvula 1 para poner en contacto el gas y el adsorbente; a partir de ese momento se registran los tiempos y las caídas de presión hasta el estado de equilibrio.

Para graficar las curvas cinéticas, es necesario calcular la cantidad de sustancia adsorbida como función del tiempo. El número de moles iniciales es calculado a partir de la ecuación de los gases ideales:

$$n_0 = \frac{P_0 V_1}{RT}, \quad \text{Ec. 2.3.1}$$

donde P_0 es la presión inicial, V_1 es el volumen comprendido entre las válvulas 2 y 1, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura ambiente.

El número de moles en la fase gaseosa en el tiempo t está dado por:

$$n_t = \frac{P_t(V_1+V_2)}{RT}, \quad \text{Ec. 2.3.2}$$

donde P_t es la presión al tiempo t , V_2 es el volumen comprendido entre el adsorbente y la válvula 1.

El número de moles de gas adsorbido estará dado por la diferencia:

$$n_{a(t)} = n_0 - n_t \quad \text{Ec. 2.3.3}$$

y la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente será dada por:

$$a = \frac{n_{a(t)}}{g} \quad \text{Ec. 2.3.4}$$

Las curvas cinéticas también sirven para comparar de una manera sencilla qué tan rápido o qué tan lento se adsorbe uno o más gases en una muestra, a determinadas condiciones de presión y temperatura.

2.5. Cromatografía de gases.

Los estudios de régimen dinámico (estudios cromatográficos de desorción termoprogramada) se efectuaron en un cromatografo de gases Perkin Elmer Autosystem XL, el cual cuenta con un detector de conductividad térmica (TCD) y uno de ionización por flama (FID). Dicho equipo es operado por medio del Software Turbochrom Profesional versión (4.1). También se utilizó un horno programable a una temperatura de 100 °C a presión atmosférica, para la determinación de pérdida de peso de la muestra. La etapa preparatoria incluyo el empaquetamiento de una columna de acero inoxidable (30 cm de longitud total, 5 cm de longitud de empaque y 2 mm de diámetro interno) con los adsorbentes estudiados, mismos que se seleccionaron con base en los resultados obtenidos a partir de los estudios en el sistema volumétrico. Posteriormente se llevó a cabo la activación de la columna mediante tratamiento térmico en flujo continuo de He de 15 mL/min y una rampa de calentamiento de 1°C/min hasta 100 °C, manteniendo esta temperatura durante 60 minutos.

Posteriormente se realizó la curva de Van Deemter haciendo inyecciones de CH₄ para determinar el flujo óptimo bajo las condiciones de trabajo. Se esperó la estabilización por un tiempo de 2 horas, antes de inyectar la muestra a analizar. La inyección de la mezcla a la columna empacada se efectuó de manera automática y la composición de la corriente gaseosa a la salida de la columna se analizó por medio del detector de conductividad térmica (TCD).

Con la columna ya activada, primero se llevó a cabo la adsorción isotérmica de los gases puros y posteriormente de la mezcla a 30°C, con la finalidad de conocer los tiempos de retención de los mismos y de esta manera poder asignar las señales observadas en los cromatogramas.

CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Tratamiento del polímero

El polímero BAPC fue disuelto parcialmente en tetrahidrofurano y acetona, mientras que en cloroformo se pudo solubilizar totalmente el BAPC. Sin embargo el polímero PDEGBAC es insoluble y solo fue posible la eliminación de aditivos como el antirreflejante, (tabla 3.1). Esto es atribuido a que la disolución de un polímero es un proceso lento que ocurre en dos etapas. En la primera las moléculas del disolvente se difunden lentamente dentro del polímero produciendo un hinchamiento del mismo. El proceso de disolución puede detenerse en esta fase, si las fuerzas intermoleculares polímero-polímero son lo suficientemente grandes como para impedirlo, como en el caso de la acetona y el tetrahidrofurano.

En el caso del cloroformo con BAPC, la fuerza polímero-polímero pudieron superarse por las interacciones intensas polímero-disolvente, debido a que el policarbonato es un débil aceptor de protones y el cloroformo es un donador de protones (Mandas and Salil, 1997), lo cual permite que tome lugar la segunda etapa de la disolución. En ésta, el polímero hinchado se desintegra gradualmente formándose una verdadera disolución. Por otro lado, la acetona y el tetrahidrofurano al penetrar inicialmente las pequeñas moléculas del solvente en el material BAPC, lo hinchan y se forma un gel, debido a su estructura no reticulada; en el caso de la muestra de PDEGBAC, debido a su estructura reticulada la acción del solvente no llega a separar las cadenas, por lo que no presenta hinchamiento.

Tabla 3.1 Solubilidad de las muestras con diferentes disolventes.

Disolvente Muestras	Tetrahidrofurano	Acetona	Cloroformo
BAPC	Parcialmente soluble	Parcialmente soluble	Soluble
PDEGBAC	Insoluble	Insoluble	Insoluble

3.2. Caracterización.

3.2.1 Espectroscópica.

En las figuras 3.1 y 3.2 se muestran los espectros infrarrojos de los materiales BAPC y PDEGBAC, antes y después de contacto con los disolventes, observándose que en las 4 muestras se aprecia las bandas en 1775 cm^{-1} pertenecientes al grupo funcional de CO banda en la estructura del policarbonato de bisfenol A, así como aquella en 826 cm^{-1} asignada a flexiones del enlace CH en los anillos aromáticos. Las bandas alrededor de 2968 cm^{-1} correspondientes a los grupos funcionales CH_3 casi desaparecen en los espectros de las muestras tratadas con los disolventes utilizados.

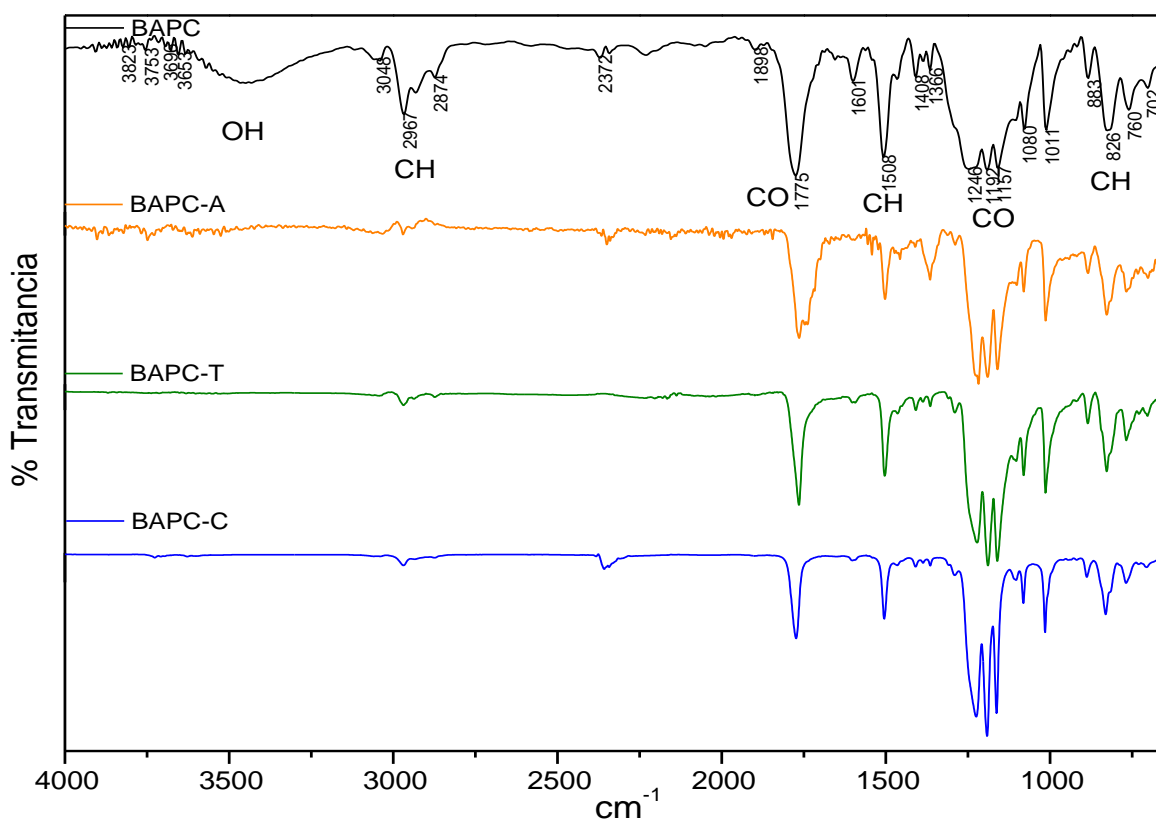


Figura 3.1 Espectros IR de BAPC, sin tratamiento con solvente y después de tratamiento con solventes.

La figura 3.2 muestra los 3 espectros de PDEGBAC sin tratamiento y con tratamiento para la banda en 2921 cm^{-1} es asignada al estiramiento de enlace CH en la estructura de PDEGBAC, en 2384 cm^{-1} pertenece a CO_2 , en 1738 cm^{-1} pertenece a estiramiento de $\text{C}=\text{O}$ de los grupos carbonato y en 1237 cm^{-1} pertenece a $\text{C}-\text{O}$.

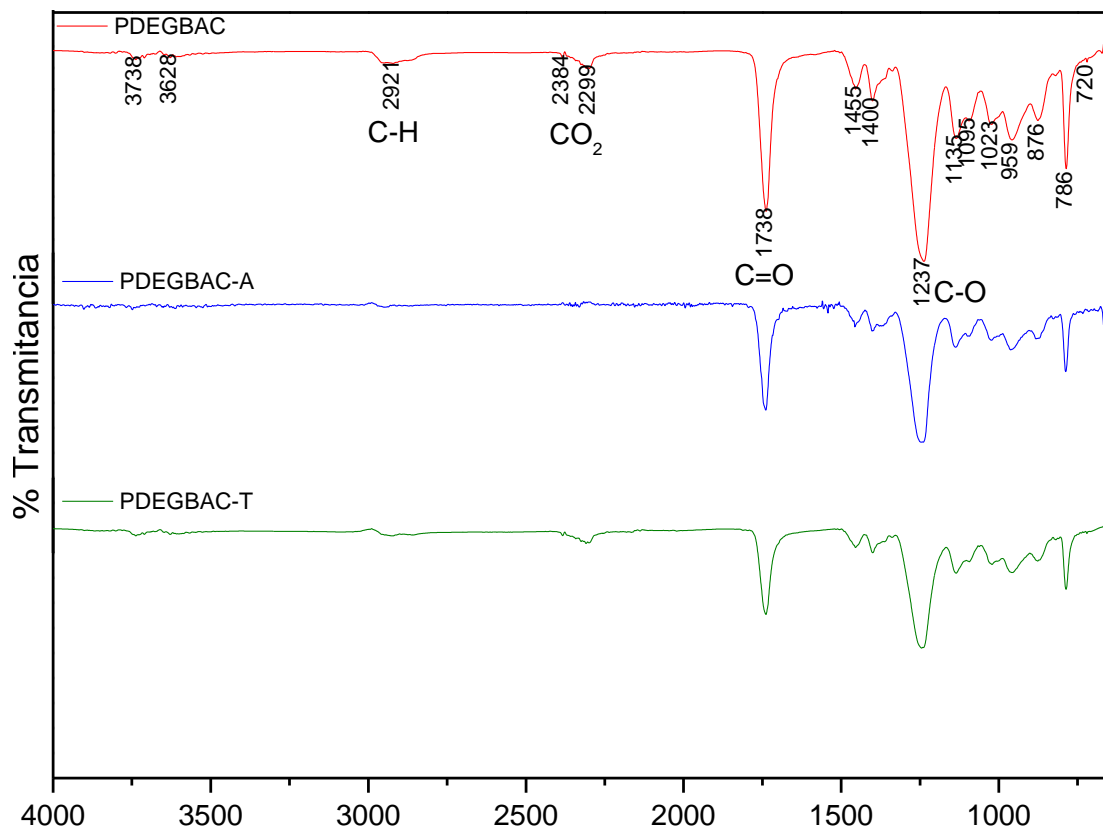


Figura 3.2 Espectros IR de del PDEGBAC, sin tratamiento con solvente y después de tratamiento con solventes.

3.2.2 Textural

Los materiales BAPC y PDEGBAC fueron caracterizados texturalmente por adsorción de N_2 determinando sus isotermas de adsorción a 77K (Fig. 3.3). Los valores de sus propiedades texturales se reportan en la tabla 3.2. Las dos muestras presentaron una baja capacidad de adsorción de nitrógeno. Cabe señalar que la muestra BAPC exhibe valores de adsorción menores a cero, lo cual indica que este no es un método adecuado para determinar los parámetros texturales de este material. El material BAPC presenta una isoterma tipo III, la cual es característica de materiales macroporosos o no porosos, con un diámetro de poro de

685Å. La superficie de este material es menor a 0.1 m²/g, lo cual es de esperarse ya que se trata de una red de cadenas poliméricas no reticulada.

Tabla 3.2 Parámetros textural de los materiales estudiados, determinados por adsorción de N₂.

Material	S _{BET} (m ² /g)	V _{poro} (cm ³ /g)	d _{poro} (Å)
BAPC	0.0899	0.001136	684.9
PADEGBAC	3.22	0.0093	89.5

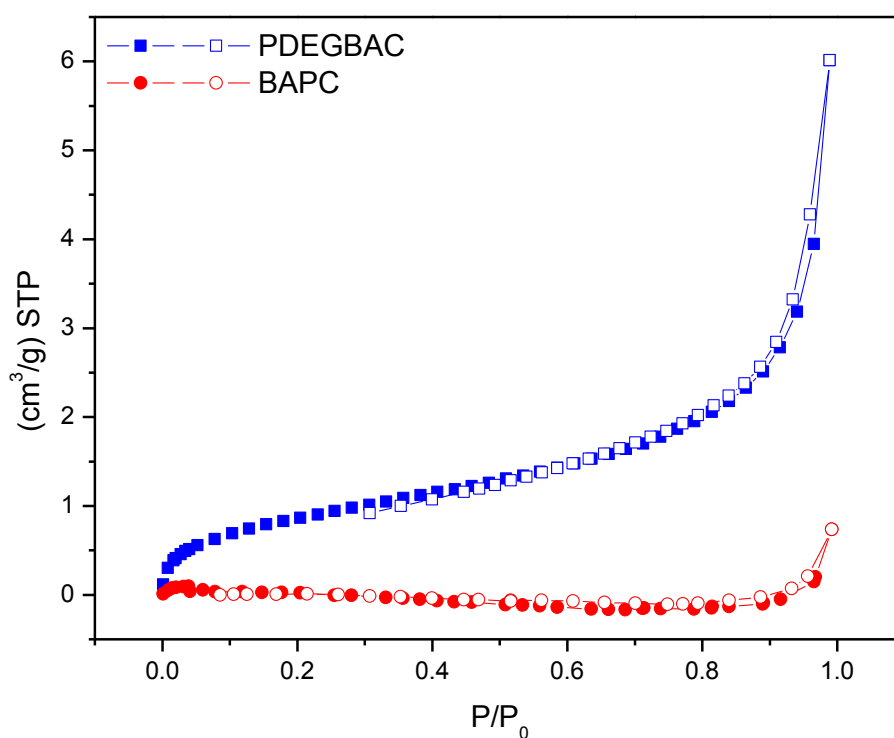


Figura 3.3 Isotermas de adsorción (símbolos llenos) desorción (símbolos vacíos) de N₂ a 77 K, para PDEGBAC y BAPC.

Por otro lado, el material PDEGBAC es un material de estructura formada por cadenas poliméricas reticuladas con porosidad intrínseca. Presenta una superficie de 3 m²/g con una isoterma de forma tipo II, que corresponde a materiales mesoporosos, esto es confirmado con el valor del tamaño poro calculado en 90 Å, que corresponde al tamaño de los mesoporos.

3.3. Cinética de adsorción de gases CH₄ y CO₂ en BAPC.

El análisis de la adsorción de CO₂ y CH₄ se realizó midiendo las curvas cinéticas para las muestras de BAPC, BAPC-T, BAPC-A, PDEGBAC, PDEGBAC-T y PDEGBAC-A. Experimentalmente se observó que el proceso de adsorción de CO₂ es lento, por lo que se optó estudiar el efecto de la temperatura en la velocidad de adsorción de este gas y el metano. Los valores de temperatura a los cuales se estudiaron todas las muestras fueron de 0°C, 20°C, 40°C.

En las figuras 3.4, 3.5 y 3.6 se presentan las curvas de adsorción total de CH₄ en los materiales BAPC, BAPCT y BAPCA a las 3 temperaturas. En ellas se puede observar que hubo una mayor adsorción a menor temperatura, lo cual indica que se trata de una fisisorción, debido a que es un proceso exotérmico y se favorece a bajas temperaturas, mientras que a altas temperaturas se presenta la desorción. Comparando los tres materiales como adsorbentes, se encuentra que el material sin lavar es capaz de adsorber la mayor cantidad de CH₄, mientras que el material lavado con acetona es el primero en llegar al equilibrio.

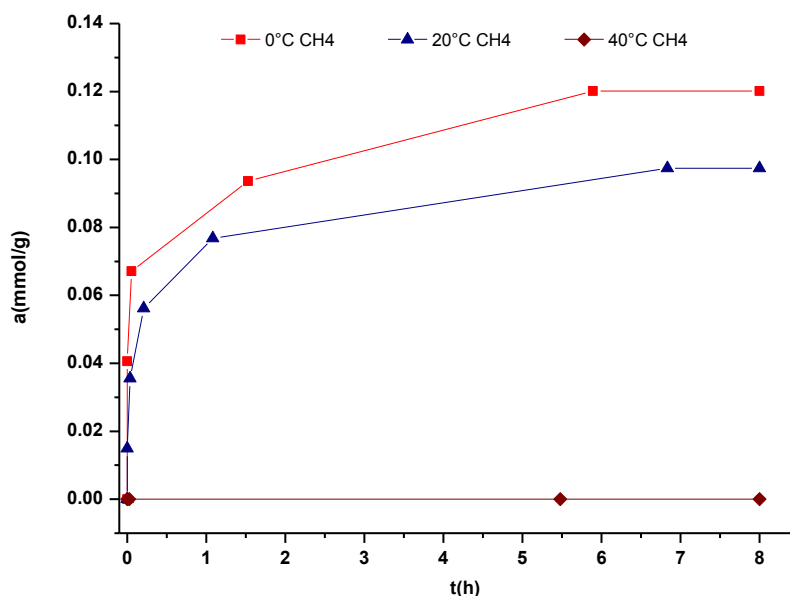


Figura 3.4. Cinética de adsorción total de CH₄ en BAPC a 0°C, 20°C, 40°C.

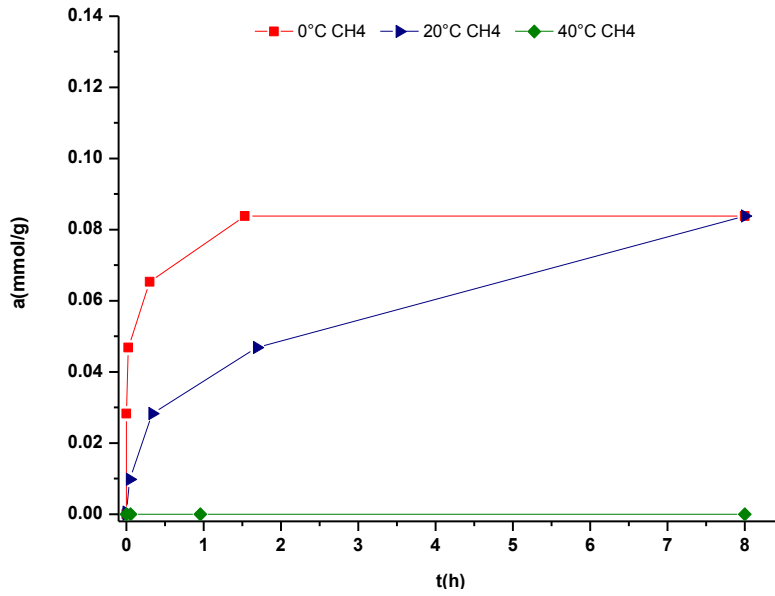


Figura 3.5. Cinética de adsorción total de CH₄ en BAPC-T a 0°C, 20°C, 40°C.

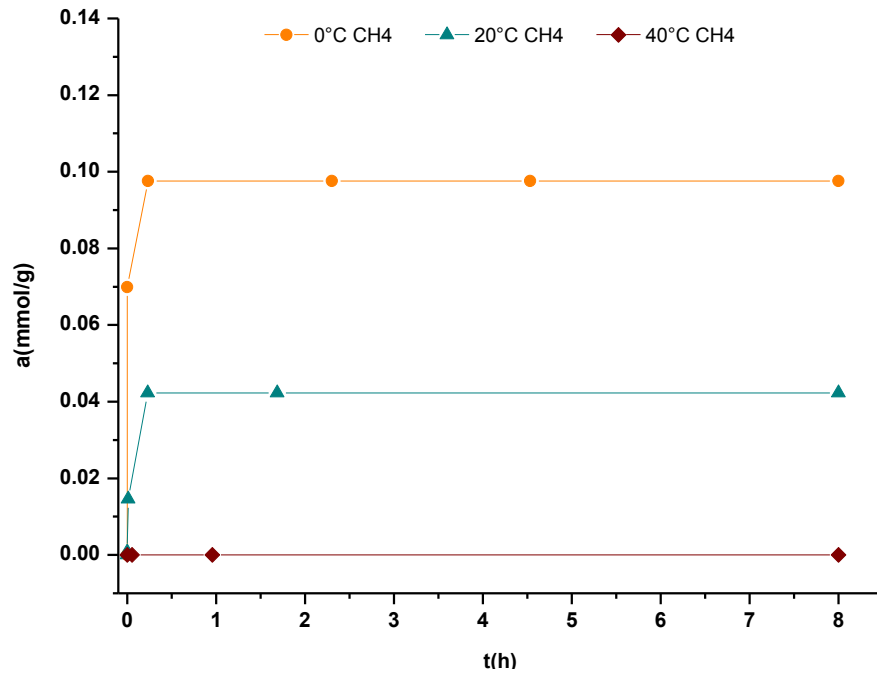


Figura 3.6 Cinética de adsorción total de CH₄ en BAPC-A a 0°C, 20°C, 40°C.

En las figuras 3.7, 3.8 y 3.9 se representan las curvas cinéticas de adsorción total y reversible del gas CO₂ sobre materiales BAPC con los diferentes tratamientos y a las tres temperaturas de trabajo. En ellas se observa una mayor adsorción de CO₂ respecto a la de CH₄ en todos los casos, siendo la muestra BAPC-T (Figura 3.8) aquella que presenta la menor adsorción y la BAPC-A (Figura 3.9) la que adsorbe una mayor cantidad de CO₂ a 20°C. En las figuras se observan tres comportamientos en las muestras respecto a la adsorción total y reversible, primero la adsorción total es menor que la adsorción reversible (BAPC), la adsorción total y reversible es la misma (BAPC-T) y por último la adsorción reversible es menor que la total (BAPC-A), lo cual indica que el tratamiento con el solvente influye en las propiedades de adsorción.

En la figura 3.7 se observa la curva cinética a 20 °C está por encima de la curva cinética a 0 °C, este resultado se atribuye a un proceso de adsorción tipo activado, sin embargo la curva cinética a 40°C estuvo por debajo de la curva cinética a 0°C, lo cual contradice la adsorción tipo activada. Esto puede ser explicado tomando en cuenta que 40 °C es una temperatura mayor a la temperatura crítica de CO₂, (30.98°C), y por lo tanto la molécula tiene mayor energía que impide que se retenga en el material que es prácticamente no poroso.

También se observó un aumento en el grado de accesibilidad en la cinética reversible de 0 °C y 20 °C, esto puede atribuirse a las interacciones del grupo carbonato de la muestra ligeramente básico con el CO₂ y por los grupos bencénicos que presentan densidad electrónica hacia el CO₂ generando nuevos sitios activos o bien, la presión de CO₂ puede colapsar la cadena polimérica de forma cilíndrica a una forma globular más densa. Considerando que el CO₂ es un antisolvente hace que la dimensión fractal de la superficial aumente. (Dan Li et al) y por lo tanto la superficie de adsorción. Para corroborar cualquiera de los dos procesos se compararon los espectros IR del material antes y después de estar en contacto con el CO₂ (Anexo 1), observando que los grupos funcionales OH y CH₃ casi desaparecen, así como la disminución de la intensidad de las bandas correspondientes al grupo carbonilo C=O, y CH de grupos aromáticos, sin embargo las bandas correspondientes a los grupos C-O se definen más en la muestra después de estar en contacto con el CO₂, lo cual nos indica que el CO₂ provoca la salida de otros componentes de la mica y deja limpio el policarbonato.

En la figura 3.8 se muestran las curvas cinéticas de adsorción de CO₂ en BAPC-T a las tres temperaturas de trabajo siendo las curvas cinéticas reversibles, similares a las totales lo que indica que el material es regenerable a las temperaturas de trabajo; por otro lado la adsorción es mayor a menor temperatura, por lo que se considera una fisisorción. Un comportamiento similar lo obtuvo el material BAPC-A, (Fig. 3.9), sin embargo en este material la adsorción reversible es mucho menor que la total, por lo que el material no es regenerable en vaivén de presión.

En la figura 3.10, se presentan todas las curvas cinéticas de adsorción total y reversible de CO₂ en BAPC, BAPC-T y BAPC-A a 0 °C. Comparando las curvas cinéticas de las 3 muestras se observó un resultado más favorable en la muestra de BAPC-A, obteniéndose una adsorción mayor, sin embargo la muestra no es regenerable, y su curva cinética de adsorción reversible es similar a los otros materiales.

También se pudo observar que la muestra tratada con tetrahidrofurano es la muestra que presenta menor capacidad de adsorción a esta temperatura. De acuerdo con lo anterior, podemos decir que el tratamiento no beneficia en mucho la capacidad de adsorción. Por otro lado se realizaron las cinéticas de adsorción reducidas (Anexo 2), con el fin de determinar la rapidez de adsorción de cada material, con ellas se determinó el tiempo de semiocupación. De acuerdo a los resultados, la adsorción de CO₂ se lleva a cabo de manera más rápida en BAPC a menor temperatura, este resultado indica una fisisorción, y la energía de activación, que como era de esperar es negativa (tabla 3.3).

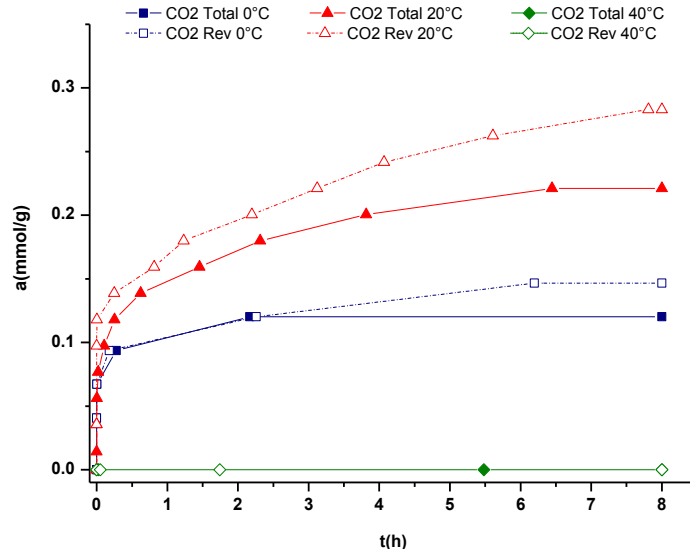


Figura 3.7. Cinética de adsorción total y reversible de CO₂ en BAPC a 0°C, 20°C, 40°C.

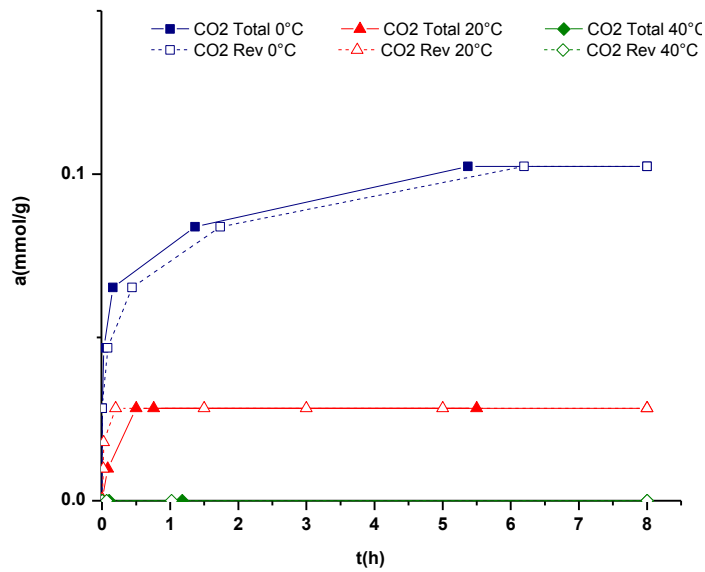


Figura 3.8. Cinética de adsorción total y reversible de CO₂ en BAPC-T a 0°C, 20°C, 40°C.

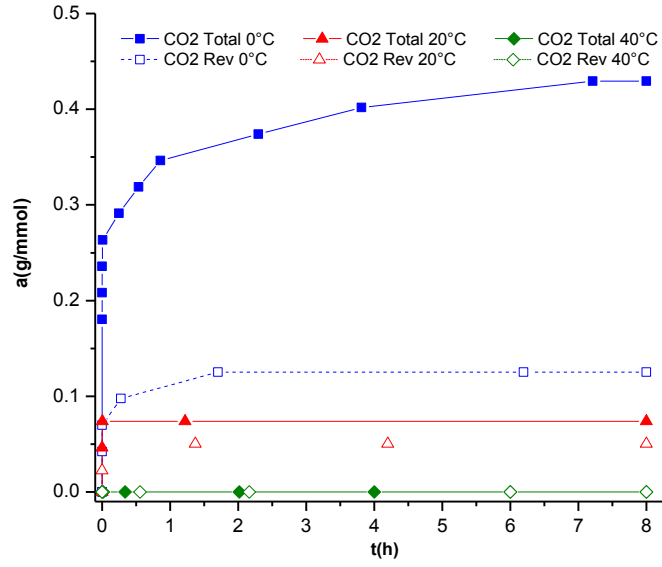


Figura 3.9. Cinética de adsorción total y reversible de CO₂ en BAPC-A a 0°C, 20°C, 40°C.

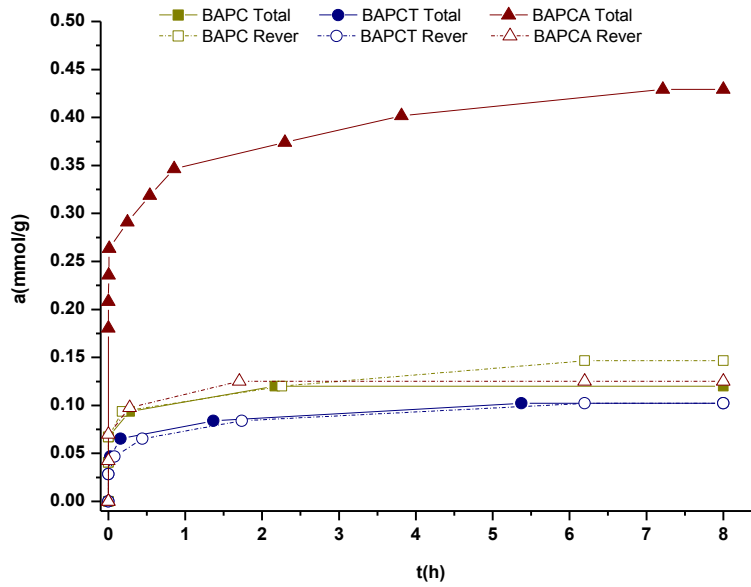


Figura 3.10 Cinética de adsorción total y reversible de CO₂ en BAPC, BAPC-T, BAPC-A a 0°C.

Tabla 3.3. Tiempos de semioocupación y energía de activación de las muestras de BAPC.

MUESTRAS	$t_{0.5}$ (s)	$t_{0.5}$ (s)	$t_{0.5}$ (s)	E_a (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)
	0 °C	20°C	40°C	0°C - 20°C	20°C - 40°C
BAPC (Total)	8	723	9986	-149.9	-100.2
BAPC (Rev)	220	1447	3329	-62.7	-31.8
BAPC-T(Total)	272	868	2339	-38.6	-37.8
BAPC-T(Rev)	544	220	2058	30.1	-85.3
BAPC- A (Total)	110	135	705	-6.8	-63.1
BAPC-A(Rev)	93	408	2058	-49.2	-61.8

3.4. Cinética de adsorción de gases de CH₄ y CO₂ en PDEGBAC.

En las figuras 3.11, 3.12 y 3.13 se presentan las cinéticas de adsorción de CH₄ sobre PDEGBAC, PDEGBAC-T y PDEGBAC-A, respectivamente, al igual que muestra BAPC la mayor cantidad adsorbida se da a 0°C, siendo el material no lavado el que presenta mayor adsorción. Por otro lado la adsorción de CO₂ en las muestras de PDEGBAC, representadas en las figuras 3.14, 3.15 y 3.16, se ve favorecida en PDEGBAC, PDEGBAC-T a una temperatura de trabajo de 20°C, similar a la presentada por la muestra BAPC. La cantidad adsorbida a 0°C es menor a la cantidad adsorbida de 20°C, pero mayor a 40°C. es menor que a 0°C. Por otro lado la muestra tratada con acetona PDEGBAC-A tiene un comportamiento clásico de una fisisorción, aumentando la cantidad adsorbida a menor temperatura. De modo general la adsorción total es mayor a la adsorción en el proceso reversible, es decir el material puede quedar bloqueado por moléculas de CO₂ en algunos poros.

En la figura 3.17 se presentan las curvas cinéticas totales y reversibles de las muestras de PDEGBAC, PDEGBAC-T y PDEGBAC-A a 20°C; en donde se observa que los materiales tienen la siguiente tendencia respecto a la adsorción $PDEGBAC \geq PDEGBAC-T > PDEGBAC-A$, como se puede observar el material con mayor cantidad adsorbida es el PDEGBAC, resultado contrario al presentado por el material BAPC, esto indica la diferencia entre la estructura de los policarbonatos. Para estos materiales la adsorción reversible fue siempre menor que la total, lo cual indica que el material no puede ser regenerado solo por vaivén de presión..

Para comparar la rapidez con la cual el CO_2 es adsorbido se construyeron las curvas cinéticas reducidas de adsorción de CO_2 en PDEGBAC, PDEGBAC-T, PDEGBAC-A (Anexo 3) y con ellas se calculó el tiempo de semiocupación a las diferentes temperaturas; la tendencia general que presentan las muestras indica que, conforme aumenta la temperatura el tiempo de semiocupación aumenta, es decir la velocidad disminuye, esto se debe a que la molécula de CO_2 , contiene mayor energía y evita que las moléculas sean retenidas en el sólido. Con estos resultados como era de esperarse la energía de activación es negativa (tabla 3.4).

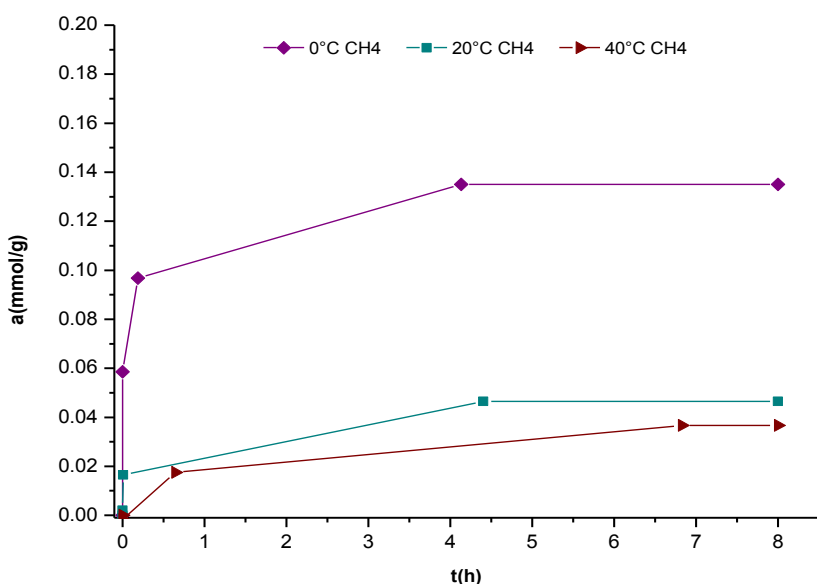


Figura 3.11. Cinética de adsorción total de CH_4 en PDEGBAC a 0°C , 20°C , 40°C

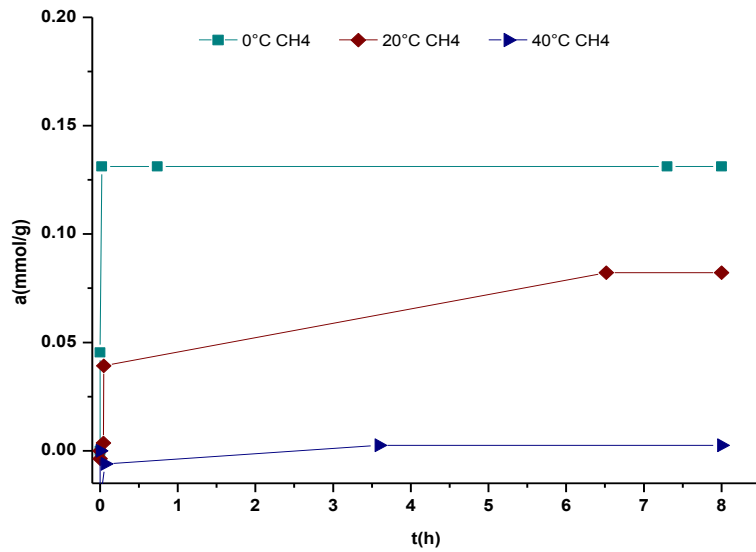


Figura 3.12 Cinética de adsorción total de CH₄ en PDEGBAC-T a 0°C, 20°C, 40°C.

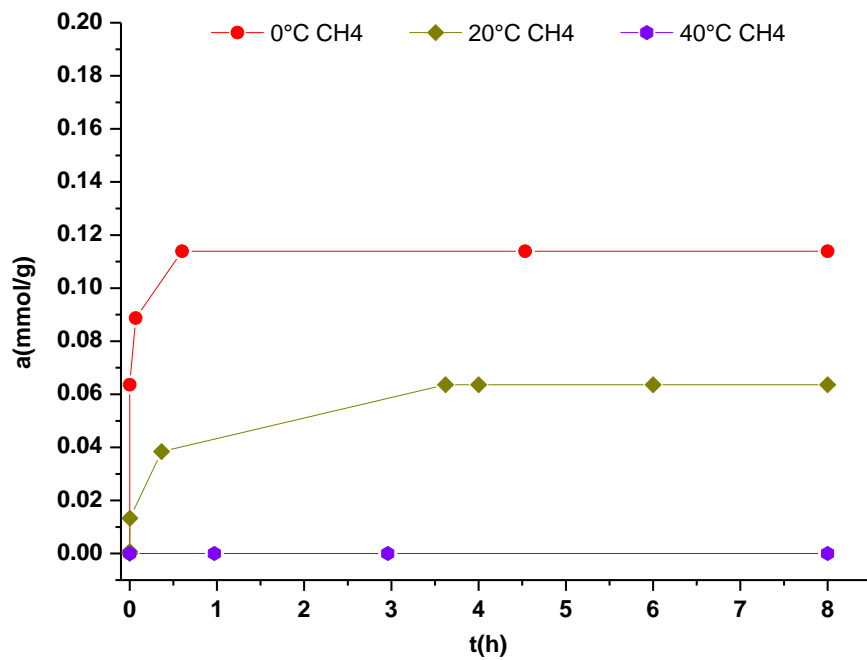


Figura 3.13. Cinética de adsorción total de CH₄ en PDEGBAC-A a 0°C, 20°C, 40°C.

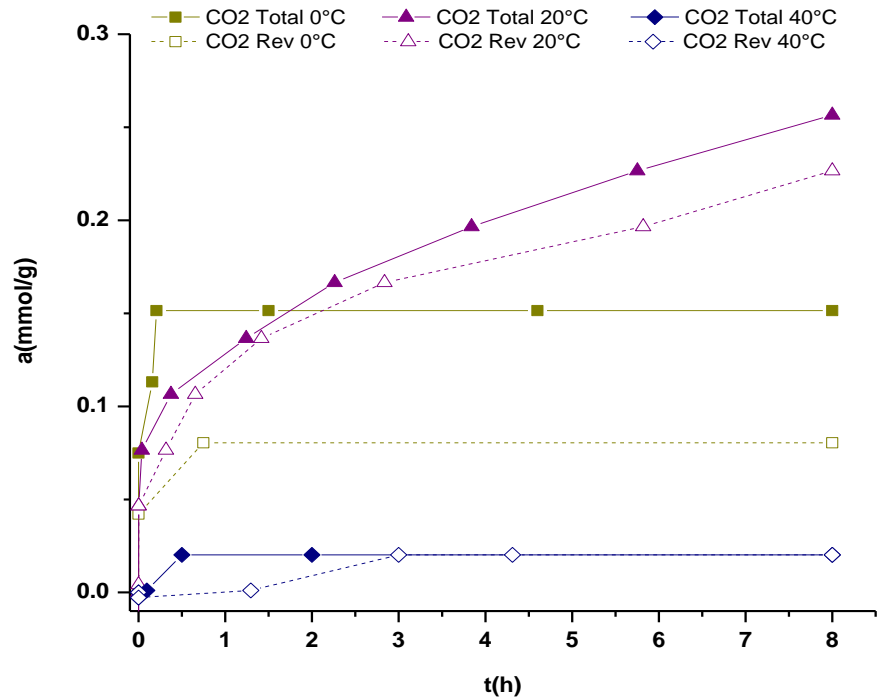


Figura 3.14. Cinética de adsorción total de CO₂ en PDEGBAC a 0°C, 20°C, 40°C

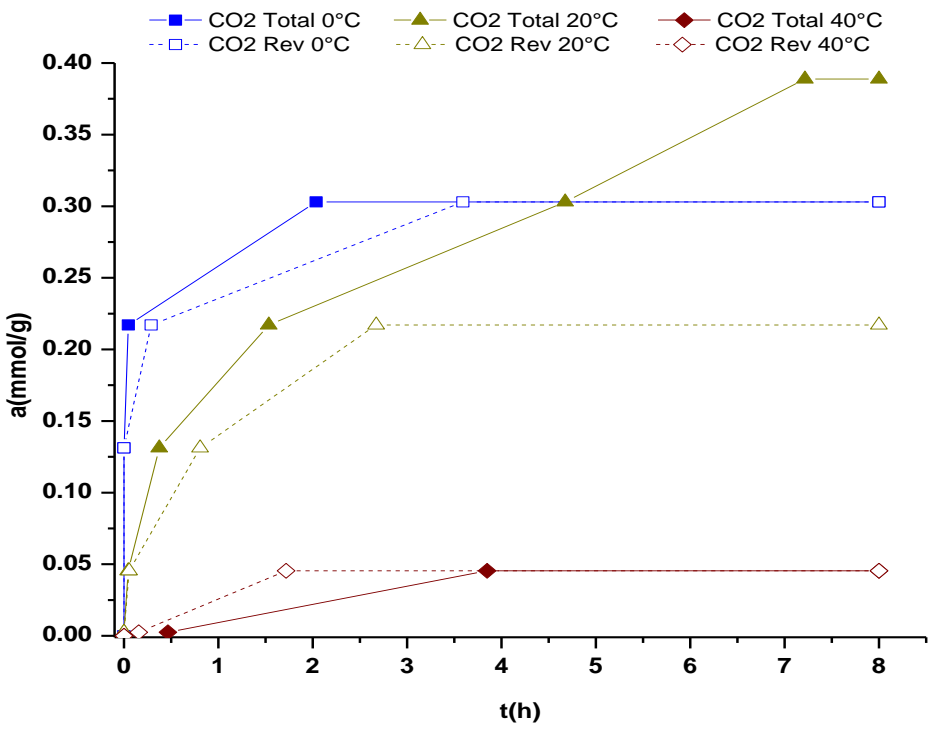


Figura 3.15. Cinética de adsorción total y reversible de CO₂ en PDEGBAC-T a 0°C, 20°C, 40°C.

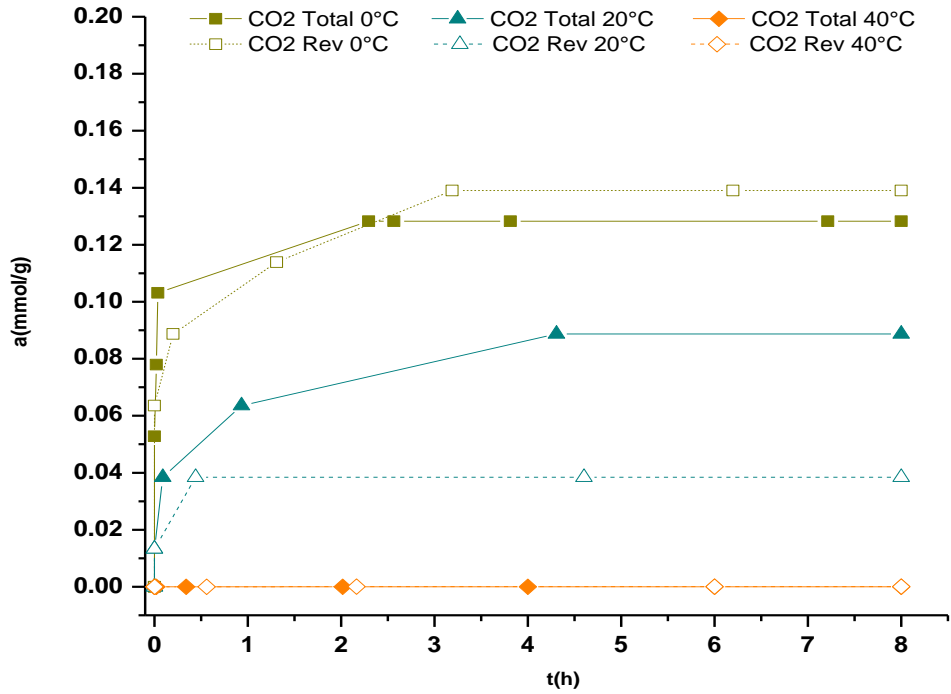


Figura 3.16. Cinética de adsorción total y reversible de CO₂ en PDEGBAC-A a 0°C, 20°C, 40°C.

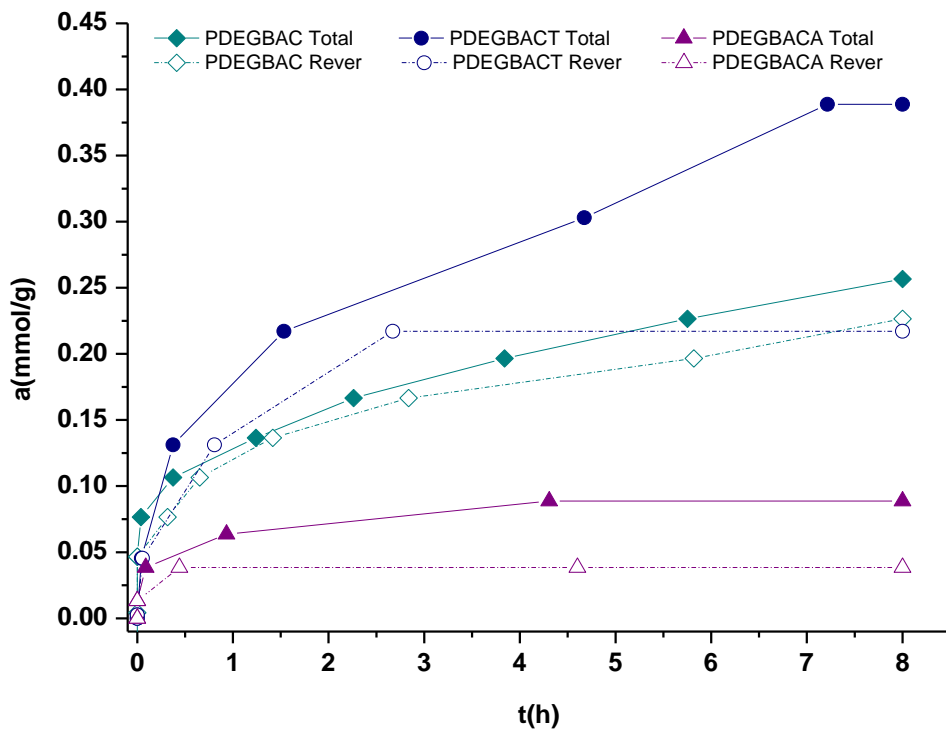


Figura 3.17. Cinética de adsorción total y reversible de CO₂ en PDEGBAC, PDEGBAC-T, PDEGBAC-A a 20°C.

Tabla 3.4. Tiempos de semiocupación y energía de activación de las muestras PDEGBAC.

MUESTRAS	$t_{0.5}$ (s)	$t_{0.5}$ (s)	$t_{0.5}$ (s)	E_a (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)
	0 °C	20°C	40°C	0°C - 20°C	20°C - 40°C
PDEGBAC (Total)	93	3822	3573	-123.7	2.6
PDEGBAC(Rev)	42	1064	9841	-107.6	-84.9
PDEGBAC-T (Total)	1813	4486	11009	-30.2	-34.3
PDEGBAC-T (Rev)	271	2220	7699	-70.0	-47.5
PDEGBAC-A (Total)	42	1139	578	-109.9	25.9
PDEGBAC-A (Rev)	323	365	2058	-4.1	-66.0

3.5. Separación cromatográfica.

A manera de aplicar los materiales poliméricos, se estudió la separación de la mezcla CH₄-CO₂. Se presentan en la figura 3.18 los cromatogramas CH₄, CO₂ y de la mezcla de estos, en la muestra de BAPC. (Ya que PDEGBAC, presenta un tamaño de partícula muy pequeño que ocasionaba una alta presión en la columna). Como se observa en la figura 3.18 el CH₄ presenta un pico, el CO₂, presenta dos picos en su cromatograma, los cuales están atribuidos a la CO₂ no retenido en la columna y al CO₂ retenido por adsorción de este en la columna por último la mezcla presentan 2 picos, uno a un tiempo similar al del metano y CO₂ no adsorbido y otro igual al CO₂ adsorbido. La muestra sólo adsorbió el 0.137mmol/g cuando el CO₂ es inyectado puro y el 0.101 mmol/g cuando se encontró en mezcla con el CH₄, lo cual indica que adsorbió una cantidad similar a la determinada en el sistema estático.

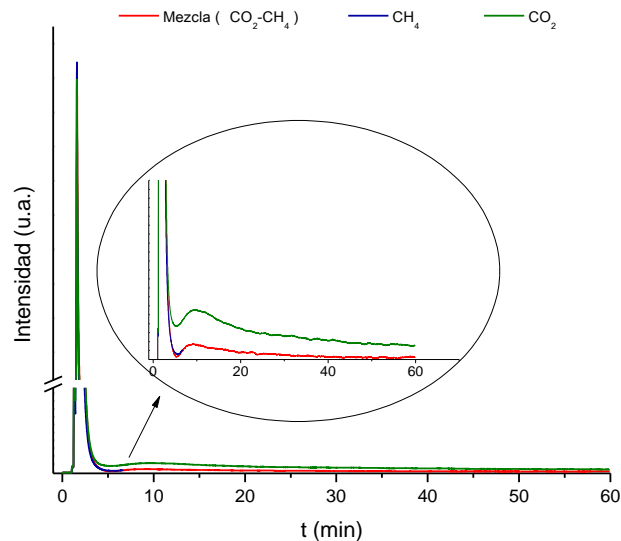


Figura 3.18. Cromatograma de adsorción de Mezcla ($\text{CO}_2\text{-CH}_4$), CH_4 y CO_2 en BAPC a 30°C .

CONCLUSIONES.

- El material que presenta mayor superficie específica fue el material PDEGBAC, debido a que su estructura reticulada permite la existencia de cavidades en donde pueden retenerse las moléculas de CO_2 . En comparación, la muestra BAPC debido a su estructura no reticulada no favorece el proceso de adsorción.
- Se muestra que hay una adsorción de los gases de CO_2 y CH_4 , en los materiales de policarbonato BAPC, BAPC-A, BAPC-T y PDEGBAC, PDEGBAC-A, PDEGBAC-T, siendo mayor la adsorción de CO_2 que de CH_4 en todos los materiales, los cuales son regenerables.
- Se determinó mayor capacidad de adsorción a la temperatura de 0°C sobre el material de BAPC-A tratado con acetona, mientras que PDEGBAC-T tratado con tetrahidrofurano presentó mayor adsorción a la temperatura de 20°C .
- Los resultados de separación cromatográfica a 30°C de la mezcla $\text{CH}_4\text{-CO}_2$, están a la par con los resultados obtenidos en el sistema estático para la muestra BAPC-A. La muestra PDEGBAC, presento un tamaño de partícula muy pequeño que ocasionaba una alta presión en la columna por lo que no pudo realizarse su cromatograma.

BIBLIOGRAFIA

Acar F. and Erdem Y.K, Migration of Bisphenol-A into the Natural Spring Water Packaged in Polycarbonate Carboys, *Int. J. of Applied Sci. and Tech.*, 2012, 2 , 152-156.

Alentiev A. Y. and Yampolskii Y. P., Free volume model and tradeoff relations of gas permeability and selectivity in glassy polymers, *J. Membr. Sci.*, 2000, 165, 201–216.

Bernardo P, Drioli E and Golemme G, Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art, *Ind., Eng. Chem. Res.*, 2009, 48, 4638–4663.

Bohn H. Warendorf. RFA. Tecnología para ópticos, 1977, Pag. 10 .

Budd P.M, McKeown N.B, Highly permeable polymers for gas separation membranes, *Polym. Chem*, 2010, 1, 63-68.

Carother W.H., Studies on polymerization and ring formation. I. An introduction to the general theory of condensation polymers, *J. Am. Chem. Soc*, 51, 2548 (1929).

Dai S.A., Lin C.H, Lin H. Y, Liao W.Z., Process For Producing bis-Alkoxyated Diols Of Bisphenol A From Spent Polycarbonate Discs(Pc) Or Pc Waste United States Patent, US 8,110,710 B2., Dai et al. (45) Date of Patent: Feb. 7, 2012

Dal-Cin M.M, Kumar A and Layton L, Revisiting the experimental and theoretical upper bounds of light pure gas selectivity–permeability for polymeric membranes, *J. Membr. Sci.*, 2008, 323, 299–308.

Espinosa G, *Trazas nucleares en sólidos*, Primera edición: 1994 D.R. @ 1994. Universidad Nacional Autónoma de México Instituto de Física. UNAM, Pag 48.

Felix. J. Enhancing Interactions Between Cellulose Fibers and Synthetic Polymers. Doctoral thesis Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, ISBN 91-7032-854-4., 1993

Fleischer, R.L., Price, P.B., Walker, R.M., 1975. Nuclear tracks in solids. University of California Press, Berkeley.

Freeman B. D., *Macromolecules, Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes* 1999, 32, 375–380.

Garnier, G.; Glasser, W.G. Measurement of the surface free energy of amorphous cellulose by alkane adsorption: a critical evaluation of inverse gas chromatography (IGC). *Adhesives International* 1993, Proceedings of the 16th Annual Meeting of The Adhesion Society, Inc.

Heuchel M, Fritsch D, P.M. Budd, N.B. McKeown, D. Hofmann, “Atomistic Packing Model and Free Volume Distribution of a Polymer with Intrinsic Microporosity (PIM-1)”, *J. Membr. Sci.*, 318 (2008), 84-99.

Hidaka K. · Iwakawa Y. · Maoka T. Tanimoto F. · Oku A., *J Mater Cycles Waste Manag* (2009) 11:6–10.

Hunt PA, Koehler KE, Susiarjo M, Hodges CA, Ilagan A, Voigt RC, Thomas S, Thomas BF, Hassold TJ. Bisphenol a exposure causes meiotic aneuploidy in the female mouse. *Curr Biol.* 2003, 13, 546-53.

Hernández, María del Carmen G., Guzmán-Gutiérrez M.T., Zolotukhin M.G. y Ruiz-Treviño F.A., *Materiales poliméricos microporosos: Nuevas expectativas*, *Revista de Materiales Avanzados*, 17, (2011) 9-18.

Ilinitich O. M, Fenelonov V. B., A. A. Lapkin, L. G. Okkel, V.V. Terskikh, and K. I. Zamaraev, “Intrinsic microporosity and gas transport in polyphenylene oxide polymers,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 31, no. 1-2, pp. 97–110, 1999.

Krishnan AV, Stathis P, Permuth SF, Tokes L, Feldman D. “Bisphenol-A: an estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving”, *Endocrinology.* 1993, 132, 2279-86.

Li D., Han B., Huo Q., Wang J., and Dong B. Small-Angle X-ray Scattering by Dilute Solution of Bisphenol A Polycarbonate during Adding Antisolvent CO₂ Macromolecules, 2001, 34, 4874-4878.

Manas C., Silil K.R. *Plastic technology Handbook 3er Edition*, New York, Marcell Dekkel Inc. 1997, 71.

Matuana, L.M.; Woodhams, R.T.; Balatinecz, J.J.; Park, C.B. Influence of interfacial interactions on the properties of PVC/wood-fiber composites. *Polym. Compos.* 1998, 19, 446.

Michael F. L'Annunziata, “*Handbook of Radioactivity Analysis*”, Oxford 2012, 253. Elsevier.

Mohlin, U.B.; Gray, D.G. Gas chromatography on polymer surfaces: adsorption on cellulose. *J. Colloid Interface Sci.* 1973, 47 (3), 747.

McKeown N.B, Budd P.M, “Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs): Organic Materials for Membrane Separations, Heterogeneous Catalysis and Hydrogen Storage”, *Chem. Soc. Rev.*, 35 (2006), 675-683.

McKeown N.B, Budd P.M., “Polymers of intrinsic microporosity,” in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, JohnWiley & Sons, New York, NY, USA, 2009.

Robeson L.M., “The Upper Bound Revisited”, *J. Membr. Sci.*, **320** (2008), 390-400

Rubinson K.A., Rubinson J.F., "Análisis Instrumental", Ed. Pearson Educación, 2000, 446-455.

Schreiber, H.P. Aspects of component interactions in polymer systems. In *The Interfacial Interactions in Polymeric Composites*; Akovali, G., Ed.; Kluwer Academic Publishers: Netherlands, 1993; 219-231.

Yasar K.E. Furkan A., Migration of bisphenol-A into the natural spring water packaged in polycarbonate carboys, *International Journal of Applied Science and Technology*, 2, 2012, 152-156.

Williams, D. Characterization of filler and fibre surfaces using inverse gas chromatography. In *Controlled Interphases in Composite Materials*; Ishida, H., Ed.; Elsevier Science Publishing Co., Inc.: New York, 1990; 219-231.

Williamsburg, Virginia, USA, February, 21 of inverse gas chromatography (IGC). (IGC). IGC). (IGC). olog, Sweden, 1993 and 1.

ANEXO 1

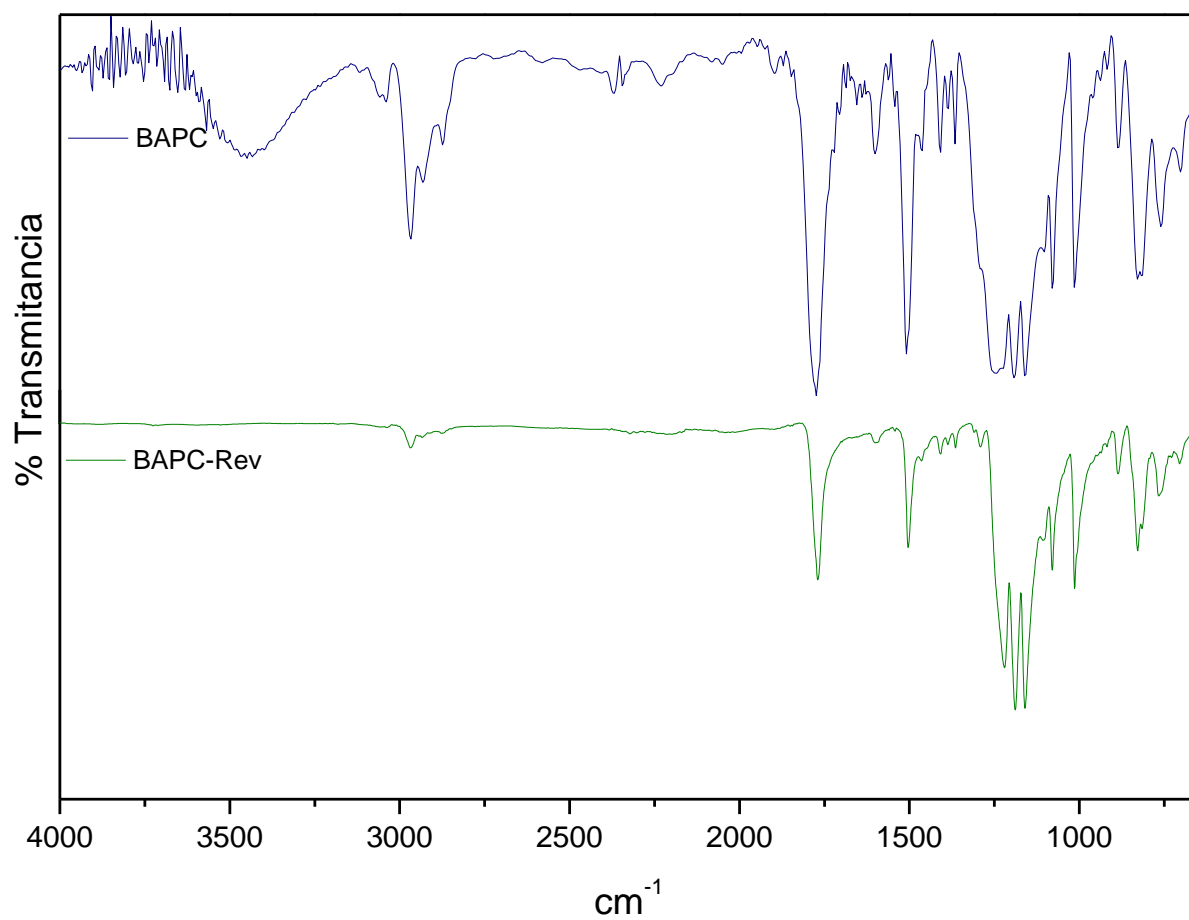


Figura 1. Espectros IR de BAPC y BAPC-Reversible.

ANEXO 2

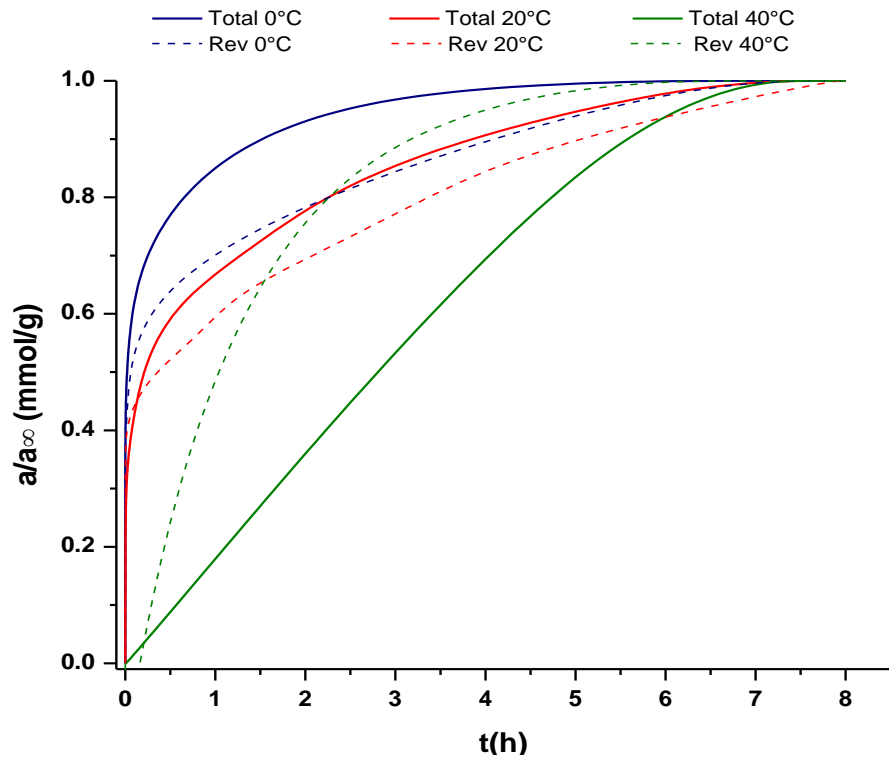


Figura 1. Curvas cinéticas reducidas de adsorción de CO₂ en BAPC.

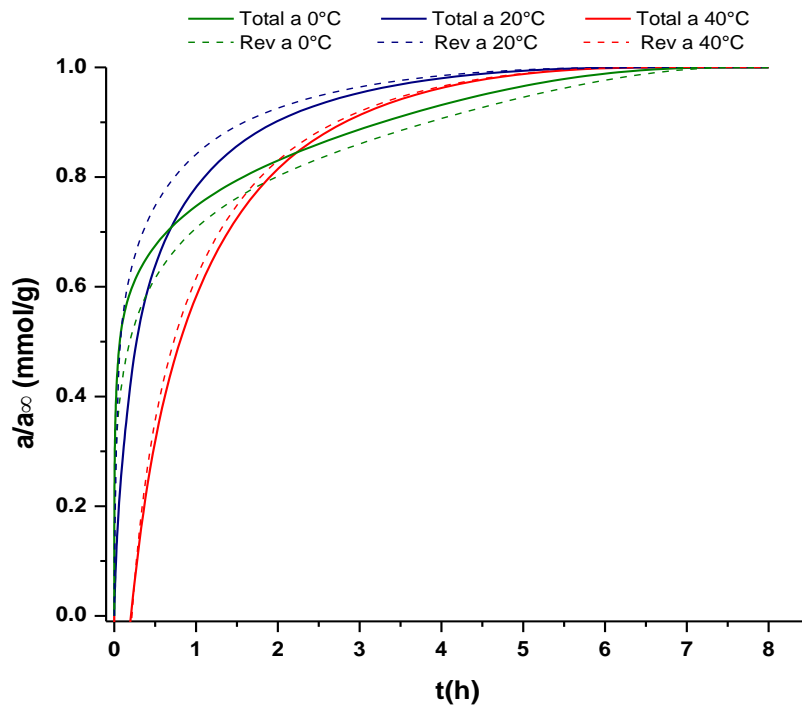


Figura 2. Curvas cinéticas reducidas de adsorción de CO₂ en BAPC-T.

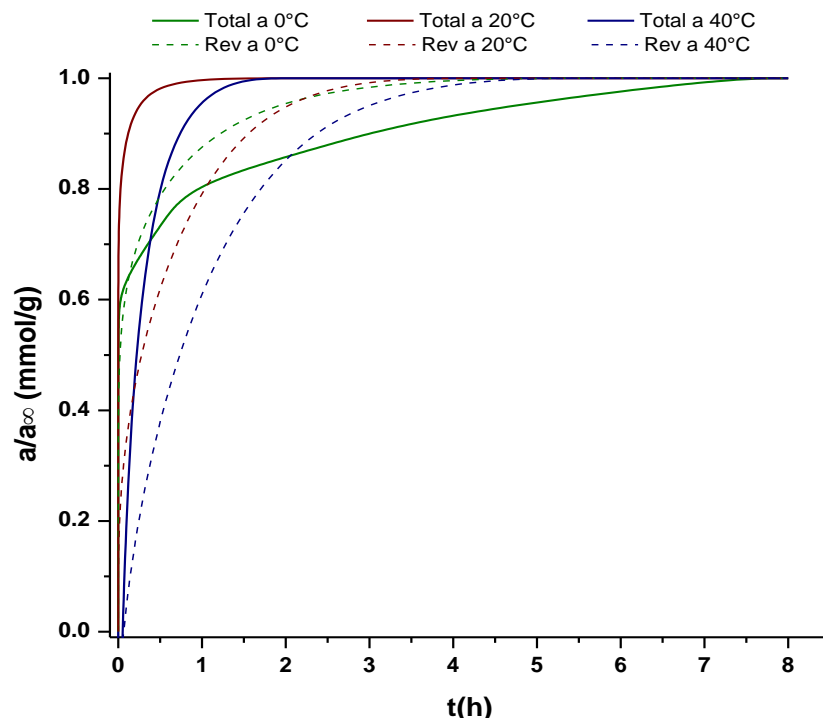


Figura 3. Curvas cinéticas reducidas de adsorción de CO₂ en BAPC-A.

ANEXO 3

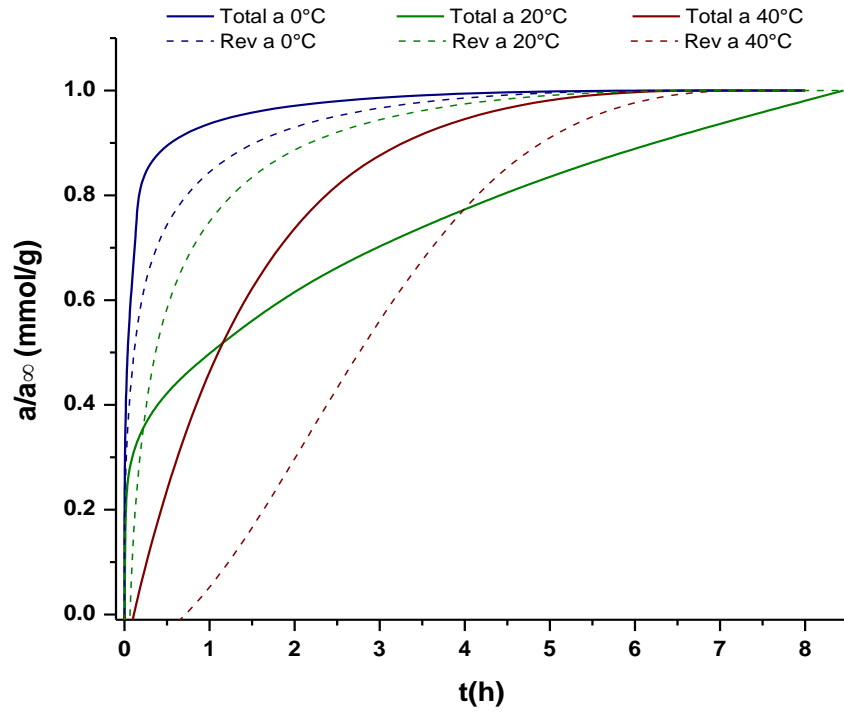


Figura 1. Curvas cinéticas reducidas de adsorción de CO₂ en PDEGBAC.

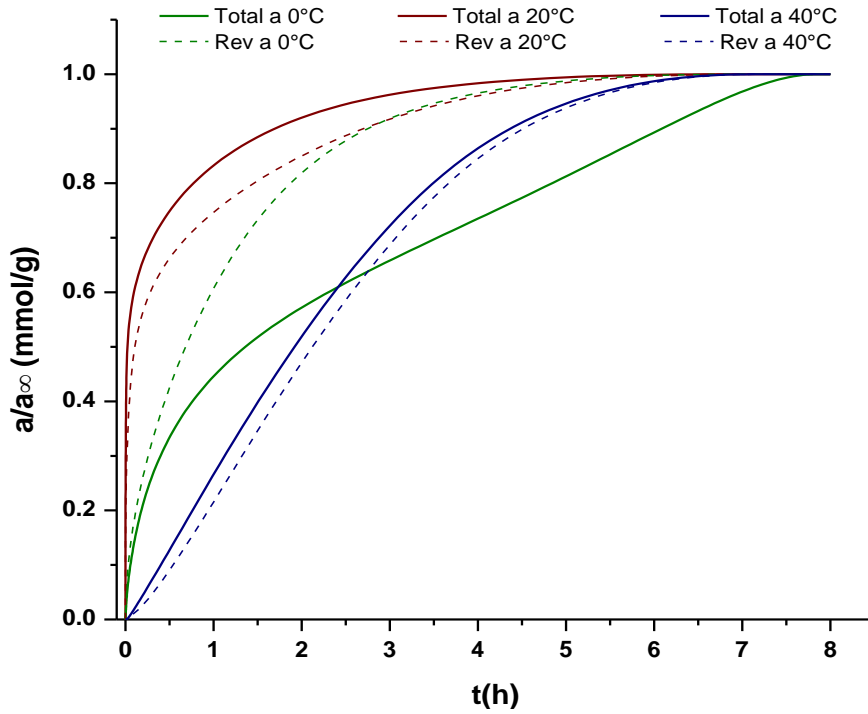


Figura 2. Curvas cinéticas reducidas de adsorción de CO₂ en PDEGBAC-T.

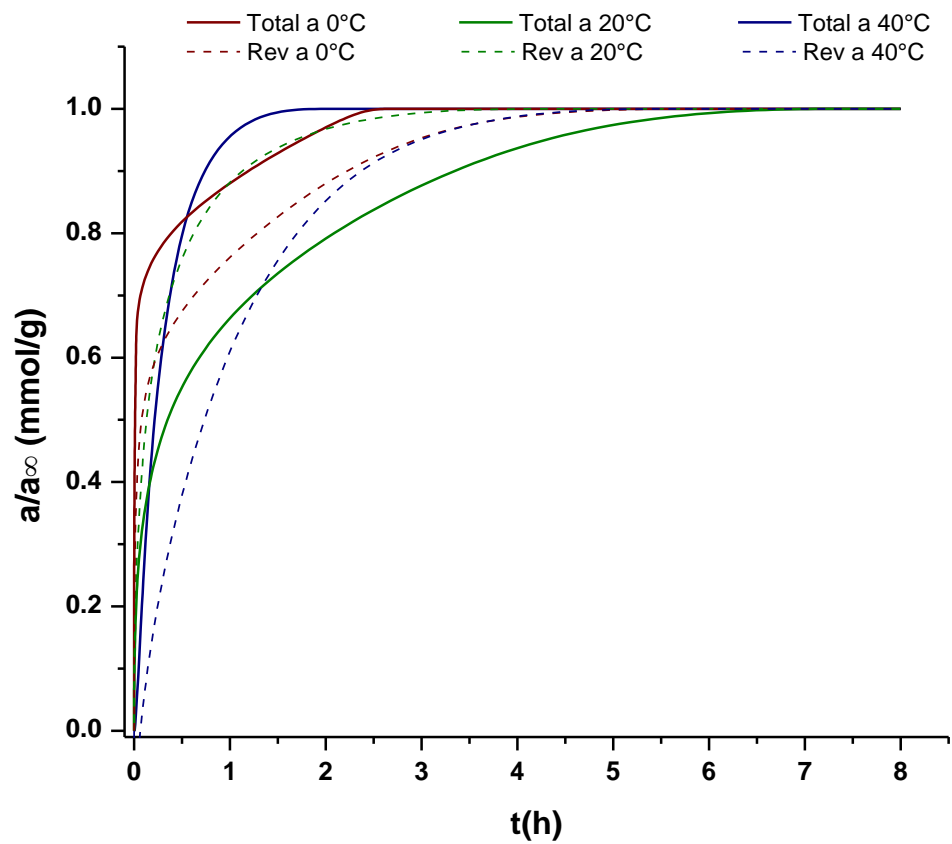


Figura 3. Curvas cinéticas reducidas de adsorción de CO₂ en PDEGBAC-A.