

**Maestría en Tecnología
de Polímeros**

**Desarrollo de un
porógeno sintético
para la preparación
de Carbón activado
con alta área
superficial.**

T E S I S

**Paulina Luciel Lugo
de León**

2017

“Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos”

Saltillo, Coahuila a 22 de noviembre de 2017

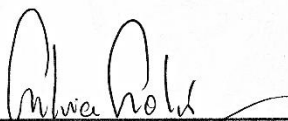
Coordinación de Posgrado

Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por PAULINA LUCIEL LUGO DE LEÓN titulado Desarrollo de un porógeno sintético para la preparación de carbón activado con alta área superficial el cual fue presentado el día **1 de noviembre de 2017**, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,


Sinodales



Dra. Silvia Gpe. Solís Rosales
Presidente



Dra. Graciela Arias García
Secretario




Dr. Pablo González Morones
Vocal



Dr. Ramiro Guerrero Santos

Vo. Bo. De los Asesores



Dr. Claude St. Thomas

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: PAULINA LUCIEL LUGO DE LEÓN FIRMA 

TITULO: Desarrollo de un porógeno sintético para la preparación de Carbón activado con alta área superficial

ASESORES: Dr. Ramiro Guerrero Santos FIRMA 

Dr. Claude St. Thomas FIRMA 

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 1 de Noviembre de 2017



Sello de la Institución



Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Desarrollo de un porógeno sintético para la preparación de Carbón
activado con alta área superficial**

Presentada por:

PAULINA LUCIEL LUGO DE LEÓN

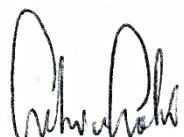
Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dr. Ramiro Guerrero Santos
Dr. Claude St. Thomas


SINODALES



Dra. Silvia Gpe. Solís Rosales
Presidente



Dra. Graciela Arias García
Secretario



Dr. Pablo González Morones
Vocal

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 1 de noviembre de 2017



PAULINA LUCIEL LUGO DE LEÓN

Nombre y Firma



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN QUÍMICA APLICADA**

Maestría en Tecnología de Polímeros

**Desarrollo de un porógeno sintético para la
preparación de Carbón activado con alta área
superficial.**

Paulina Luciel Lugo de León

Presenta

Dr. Claude St. Thomas

Dr. Ramiro Guerrero Santos

Asesores

Saltillo, Coahuila. 1 Noviembre 2017

La ciencia y la vida ni pueden ni deben estar separadas. Para mí la ciencia da una explicación parcial de la vida. Tal como es, se basa en los hechos, la experiencia y los experimentos... Estoy de acuerdo en que la fe es fundamental para tener éxito en la vida... En mi opinión, lo único que necesita la fe es el convencimiento de que esforzándonos en hacer lo mejor que podemos nos acercaremos al éxito y que el éxito de nuestros propósitos, la mejora de la humanidad de hoy y del futuro, merecen la pena de conseguirse.

Rosalind Franklin

1920-1958

DEDICATORIA

*A mi Guardián,
A mi Guerrera y ejemplo a seguir,
A mis hermosas Compañeras de vida.
En pocas palabras... a mi FAMILIA.*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a Dios por darme vida y por proporcionarme fortaleza en tiempos de agotamiento, por darme sabiduría en momentos de inquietud, porque pude cumplir éste sueño.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo No. 424024, con el que pude realizar la maestría en Tecnología de Polímeros.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), por las facilidades otorgadas para llevar a cabo mi formación profesional, además de que fue el lugar en el que pude conocer buenos investigadores, profesores y amigos.

Ha sido un honor el poder trabajar con el Dr. Ramiro Guerrero Santos. Mi sincero agradecimiento por brindarme su confianza y amistad para formar parte de su equipo de trabajo y ser mi director de tesis.

Mi agradecimiento al Dr. Claude St. Tomas por su valiosa amistad, por sus consejos, y paciencia como asesor en los momentos en los que yo no lograba entender lo que sucedía en los experimentos.

Agradezco a la M.C. Hortensia Maldonado Textle por su apoyo y amistad, por todos sus consejos y enseñanzas recibidas durante mi tiempo en el laboratorio. Sin olvidar la realización de los análisis de GPC, parte esencial de éste trabajo de tesis.

También agradezco a L.C.Q. Judith Nazareth Cabello Romero por su apoyo y amistad, por los momentos agradables para hacer ameno el trabajo de laboratorio, además de la realización de los análisis de RMN.

Agradezco al M.C. Roberto Yañez por ser mi instructor en los primeros días de laboratorio, por su amistad y apoyo cuando lo necesitara. A Víctor Lechuga por ser compañeros de laboratorio.

Agradezco a investigadores y técnicos del departamento de Síntesis de Polímeros, en especial al Dr. José Román Torres Lubian y M.C. Aida Esmeralda García Valdez, Dr. Jesús Ku y Dra. Rosa Martha Jiménez.

Quiero agradecer a los sinodales: Dra. Graciela Arias García, Dra. Silvia Solís Rosales, Dr. Pablo González Morones, por sus observaciones y recomendaciones para el documento de tesis.

Mi más sincero y especial agradecimiento a investigadores y técnicos del CIQA, que sin su apoyo el trabajo experimental de mi tesis no hubiera avanzado de la manera correcta:

Al Dr. Luis Alfonso García Cerda y M.C. Bertha Puente Urbina por prestarme la mufla y el equipo de XRD.

Al Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos por apoyarme con el equipo de FTIR-ATR.

A Q.F.B. Carmen Natividad Alvarado Canché por su valiosa amistad y apoyo con análisis del laboratorio de biopolímeros.

M.C. Gladys Cortez Mazatán y M.C. Beatriz Reyes Vielma por facilitarme el uso del equipo de DLS. A M.C. Hened Saade Caballero por su apoyo con el equipo de fisisorción. A los M.C. José Alejandro Díaz Elizondo por la molienda de la materia prima y M.C. Ricardo Mendoza Carrizales por el análisis de GPC.

También agradezco a la M.C. Silvia Torres Rincón, M.C. Julieta Sánchez Salazar, M.C. Lourdes Guillén Cisneros por el apoyo en las muestras de FTIR y CG-GM. Al Dr. Enrique Díaz Barriga, Lic. Jesús Ángel Cepeda Garza, M.C. Mónica Aimee Ceniceros Reyes, Lic. Miriam Lozano Estrada, por los análisis de TEM y SEM-STEM. A Lic. Ma. Guadalupe Mendoza Padilla por los análisis de DSC y TGA. Por asesoría en XRD a M.C. Blanca Huerta Martínez.

Quiero agradecer a la M.C. Gladis de los Santos por su apoyo desde que inicié en el CIQA con todo lo relacionado con posgrado, además de Lic. Imelda Vargas y Lic. Nancy Espinoza por el apoyo en los asuntos académicos.

Al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) en especial a la Dra. Gladis Judith Labrada Delgado, del IPICYT por los análisis de SEM.

Agradezco a mis compañeros de maestría generación 2015-2017 por todos los buenos recuerdos y momentos de convivencia. A mis amigos del CIQA Luana, José Roberto, Asunción, Carolina, Adriana, Ariadna, Nidia, Nora, Maira y Maribel.

A mis amigos que a pesar de la distancia siempre estuvieron conmigo en los buenos y malos momentos durante la maestría: José Martínez, Anderson Espirito Santo, Iván

Salazar, Carolina de Valle, Angélica Rodríguez, Martha Galindo, Quetzaly Saláis,
Luis Chavarría, Miguel Borja.

A todas aquellas personas que de alguna manera directa o indirecta contribuyeron con
mi proyecto, les agradezco profundamente.

CONTENIDO

CAPÍTULO I.....	1
1 Introducción	1
CAPÍTULO II.....	3
2 Antecedentes.....	3
2.1 Materiales adsorbentes.....	3
2.1.1 Historia del Carbón como material adsorbente.....	3
2.1.2 Obtención de Carbón Activado.....	4
2.1.3 Proceso de Activación.....	7
2.2 Propiedades químicas y físicas del Carbón Activado	10
2.2.1 Superficie química del Carbón Activado	10
2.2.2 Textura de los Poros.....	11
2.2.3 Distribución de Tamaño de Poro	12
2.2.4 Capacidad de Adsorción	12
2.3 Agentes formadores de Poro.	15
2.4 Polímeros como agentes porógenos.	16
2.4.1 Copolímero Poli (AMA-b-(AN-co-MMA)) como agente porógeno	18
2.5 Polimerización Radicálica Controlada.....	19
2.5.1 Polimerización radicálica por adición-fragmentación con transferencia de cadenas (RAFT).	21
2.5.2 copolímeros anfífilos mediante el proceso auto-ensamblaje inducida por polimerización (PISA).	24
CAPÍTULO III.....	28
3 Enfoque de la Tesis	28
3.1 Hipótesis.....	28
3.2 Objetivo General	28
3.3 Objetivos Específicos	28
CAPÍTULO IV.....	29
4 Trabajo Experimental	29
4.1 Reactivos, monómeros y disolventes	29
4.2 Equipos.....	31
4.2.1 Cromatografía por Permeación en Gel (GPC).....	31
4.2.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	32
4.2.3 Dispensor de Luz (Dynamic Light Scattering: DLS)	32
4.2.4 Difracción de Rayos X.....	32
4.2.5 Microscopía de Barrido Electrónico (<i>Scanning Electron Microscope: SEM</i>).....	32

4.2.6	Microscopía Electrónica de Transmisión (<i>Transmission Electron Microscope: TEM</i>).....	33
4.2.7	Análisis Termogravimétrico.	33
4.2.8	Fisioadsorción	33
4.2.9	Espectroscopía FT-IR	33
4.3	Metodologías	34
4.3.1	Síntesis de Agente RAFT.....	34
4.3.2	Síntesis de macroagente PAMA por Polimerización RAFT.....	36
4.3.3	Proceso de metilación del PAMA.....	37
4.3.4	Síntesis del agente porógeno: copolímero Poli (AMA-b-(AN-co-MMA)) por técnica de PISA	37
4.3.5	Carbonización de Materia prima.....	38
4.3.6	Obtención de composito	38
4.3.7	Proceso de Activación del composito.	39
CAPÍTULO V.....		42
5	Resultados y Discusiones	42
5.1	Síntesis del agente RAFT CTPPA	42
5.2	Síntesis del Macroagente PAMA-CTPPA	44
5.3	Síntesis de agente porógeno	48
5.4	Caracterización del agente porógeno.	49
5.5	Carbonización y activación	59
5.6	Ordenamiento del composito activado.....	76
5.7	Determinación del área superficial de los compositos activados.....	77
CAPÍTULO VI.....		81
6	Conclusiones.....	81
CAPÍTULO VII.....		82
7	Referencias.....	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Complejo Lignocelulósico: Lignina, celulosa, hemicelulosa.	6
Figura 2 Grupos Funcionales presentes en una superficie ácida de CA.....	10
Figura 3 Funcionalización de grupos básicos en superficie de CA	11
Figura 4 Representación de una Estructura Turbostrática	11
Figura 5 Representación de proceso de adsorción.	13
Figura 6 Efecto de un agente formador de poro.....	15
Figura 7 Micrografía de aerogel de celulosa con doble poro	17
Figura 8 Posible Mecanismo de ciclación entre PAN.....	18
Figura 9 Posible Mecanismo de ciclación entre PAN-co-PMMA	19
Figura 10 Esquema general de Activación Reversible.....	20
Figura 11 Mecanismo general de polimerización RAFT	21
Figura 12 Mecanismo de polimerización RAFT.....	22
Figura 13 Estructura general de agente RAFT	23
Figura 14 Sustituyente Z para agentes RAFT	23
Figura 15 Sustituyente R para agentes RAFT	24
Figura 16 Proceso auto-ensamblaje inducida por polimerización (PISA)	25
Figura 17 Estructuras de nanopartículas (a) emulsión. (b) PISA.....	27
Figura 18 Ruta de Síntesis del agente CTPPA	35
Figura 19 (a) Precursor del agente CTPPA: Bis (propilsulfaniltiocarbonil) disulfuro. (b) Columna de sílica para purificación del agente CTPPA.....	35
Figura 20 Estructuras químicas del monómero AMA, agente CTPPA y macro agente PAMA	36
Figura 21 Estructura del agente porógeno Copolímero Poli (AMA-b-(AN-co-MMA)).....	38
Figura 22 Impregnación del Carbón con el agente porógeno.....	39
Figura 23 Composito Liofilizado	39
Figura 24 Equipo de activación con suministro de vapor de agua y argón.	40
Figura 25 Prueba cualitativa de eliminación de color por el carbón activado.....	41
Figura 26 Espectro de ¹ H RMN en DMSO-d ₆ del agente RAFT CTPPA.....	42
Figura 27 Espectro de RMN 13C en DMSO-d ₆ Del agente RAFT CTPPA	43
Figura 28 Cromatograma de GPC en THF de los macro agentes PAMA	45
Figura 29 Espectro de ¹ H RMN de Macro agente PAMA en metanol-d ₄	46
Figura 30 Termograma de TGA del Macro agente PAMA-2	46
Figura 31 Ciclación del PAMA a anhídrido polimetacrílico.....	48
Figura 32 Serie de látex Poli (AMA-b-(AN-co-MMA)) obtenidos por PISA-RAFT	48

Figura 33 Cromatograma de GPC en THF en relación al peso molecular de la serie de reacciones base para agente porógeno.....	50
Figura 34 Distribución de tamaño de partícula de la serie de reacciones base para agente porógeno.....	51
Figura 35 Cromatograma de GPC en THF en relación al tiempo de retención de la serie de reacciones base para agente porógeno.....	51
Figura 36 Cromatograma de GPC en THF de Macroagente PAMA-2 y AN80_20.....	53
Figura 37 Distribución de tamaño de partícula de látex AN80_20.....	54
Figura 38 Espectro de RMN 1H en DMSO-d ₆ del látex AN80_20.....	54
Figura 39 Serie de Micrografía STEM de las partículas de agente porógeno AN80_20	56
Figura 40 TGA del látex AN80_20.....	57
Figura 41 Morfología del agente porógeno activado bajo las mismas condiciones para obtener CA.	58
Figura 42 Termograma de TGA de Cáscara de Nuez Pecan.....	59
Figura 43 Micrografía SEM de la Superficie de la cáscara de nuez sin tratamientos térmicos.	62
Figura 44 Superficie del material carbonoso C500-60 sin impregnación	62
Figura 45 Superficie del C500-60 impregnada con el agente porógeno.	63
Figura 46 Micrografía SEM de la muestra CA700-30, carbón activado sin impregnación de agente porógeno (A) 5,000X, (B) 50,000X.....	63
Figura 47 Micrografías SEM de la muestra CA [1:0.1] (A) 25,000X. (B) 150,000X.....	64
Figura 48 Micrografías de SEM de CA [1:0.5] (A) 25,000X. (B) 150,000X	65
Figura 49 Micrografías de SEM de la muestra CA [1:0.75] (A) 25,000X (B) 150,000X.....	65
Figura 50 Micrografías de SEM de CA [1:1] (A) 25,000X. (B) 150,000X	66
Figura 51 Micrografías de SEM de CA [1:2] (A) 25,000X. (B) 150,000X	66
Figura 52 Espectros de FT-IR con las muestras (A) Cáscara de Nuez (B) Carbonización C500-60 (C) Activación CA700-30	69
Figura 53 Posible disposición de grupos funcionales de la superficie del Carbón Activado	70
Figura 54 Posible estructura del Composito Activado con agente porógeno.....	70
Figura 55 Espectro de FT-IR de las muestras de CA	72
Figura 56 Difractograma Rayos X. Dónde: (A) Cáscara de Nuez. (B) C500-60. (C) CA-700-30. (D) Látex AN80_20. (E) CL [1:1] (F) CA [1:1].....	75
Figura 57 Microscopía del Ordenamiento estructural del CA [1:1] por TEM	76
Figura 58 Micrografía de TEM del CA [1:1] con patrón de difracción.	76
Figura 59 Isotermas de adsorción de los CA con diferente relación agente porógeno con respecto al carbón.....	80

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Valores Principales de Composición de la Cáscara de Nuez pecan Caria Illinoensis..	7
Tabla 2 Propiedades de los reactivos utilizados en la etapa experimental.	30
Tabla 3 Propiedades de monómeros e iniciador utilizados en el trabajo experimental.	31
Tabla 4 Propiedades de los disolventes utilizados durante la parte experimental	31
Tabla 5 Nomenclatura de acuerdo a la relación en peso de.....	39
Tabla 6 Nomenclatura de los Carbón Activado.....	40
Tabla 7 Mn y dispersidad (Đ) de Macro agentes PAMA-CTPPA.	45
Tabla 8 Serie de reacciones base para agente porógeno.....	49
Tabla 9 Resultados de Caracterización de látex AN80_20	53
Tabla 10 Principales bandas de grupos funcionales presentes en CA	67
Tabla 11 Área superficial y volumen de poro por fisioadsorción.....	77
Tabla 12 Área superficiales de CA reportados en la literatura.	78

ÍNDICE DE DIAGRAMAS

Diagrama 1 Representación general del desarrollo del trabajo experimental.	29
--	----

ÍNDICE DE FÓRMULAS

Fórmula 1 Secuencia de fórmulas para calcular la relación de molar de AN:MMA	55
---	----

CAPÍTULO I.

1 INTRODUCCIÓN

A lo largo de las últimas décadas, se ha tratado de imitar y perfeccionar las propiedades de los materiales de origen natural. En la búsqueda de nuevos materiales han surgido numerosos conceptos, (nanocompositos, materiales ordenados jerárquicamente, nanopartículas, etc.).

Una de las propiedades que el hombre ha tratado de imitarle a los materiales naturales es la adsorción, característica que se encuentra en materiales como las arcillas, las zeolitas, etc. En éstos materiales naturales se encuentra cierto valor de porosidad y un número de grupos químicos unidos covalentemente a la superficie, responsables del fenómeno de la adsorción. Esta última, por lo general, es insuficiente para poder adsorber las cantidades de contaminantes en líquidos o gases, es decir, baja capacidad debido a su baja área superficial. Por lo tanto ha sido necesario desarrollar materiales adsorbentes con mayor área superficial. Uno de los materiales que ha sido ampliamente estudiado es el *carbón activado* mismo que se ha vuelto un material indispensable para la eliminación de contaminantes químicos en agua, aceite y muchos otros líquidos y gases esenciales para el bienestar humano. El carbón activado tiene una gran tasa de crecimiento y gran volumen de producción mundial (por arriba de los 1,500 millones de toneladas anuales). Este material tiene un amplio intervalo de aplicaciones como por ejemplo en filtros de aire para la eliminación de olores, filtros para la purificación de agua, aceite, azúcar, aplicaciones médicas (envenenamientos, males estomacales y ambientes por mencionar solo algunos).

Generalmente, el carbón activado se obtiene a partir de residuos vegetales (viruta de madera, cáscaras de frutos, etc.). Existen diferentes métodos para la preparación del carbón activado tales como: *activación química* utilizando agentes porógenos (ácido fosfórico) y *activación física* con agentes oxidantes (vapor de agua). El área superficial final dependen tanto de la naturaleza de la materia prima (cáscaras vegetales) como del *agente porógeno* y por supuesto del método de activación. Estos métodos presentan diversas ventajas: preparación relativamente rápida y obtención de gran tonelaje de producto activado en instalaciones comerciales, entre otros. Sin

embargo, para el método químico se requieren el uso de reactivos químicos nocivos y peligrosos para el medio ambiente como es el ácido fosfórico y polifosfórico.

Con el advenimiento y desarrollo de los polímeros sintéticos desde los años 1990s y la aparición de nuevas técnicas de polimerización, fue posible la preparación de nanopartículas de tamaño controlado por debajo de los 100 nm. Hoy se prevé que la polimerización en emulsión puede ser drásticamente modificada pues se ha abierto la posibilidad de obtener látex estables sin el uso de surfactantes. La observación de los últimos sucesos en el área de polimerizaciones y el desarrollo de materiales adsorbentes nos llevó a establecer la hipótesis siguiente: es posible sustituir los agentes porógenos actuales por agentes porógenos sintéticos menos contaminantes para producir carbonos activados (con alta capacidad de descontaminación, mediante el aumento del área superficial de dichos materiales adsorbentes y con eso, su capacidad de adsorción). En este trabajo se sintetizaron nanopartículas $D_p < 100$ nm suspendidas en agua constituidas de acrilonitrilo y metilmetacrilato mediante polimerización RAFT/PISA. Después de su caracterización, estas partículas fueron usadas para impregnar un material vegetal que fue transformado luego en Carbón activado.

Como se describe más adelante, un hecho distintivo de éste trabajo es que se logró unir productos de origen distinto. Uno natural que es desecho agrícola sin interés comercial y el otro de origen sintético. Este último obtenido en una reacción llevada a cabo en agua usando las técnicas más modernas de polimerización. En efecto se logró obtener, partículas con un núcleo hidrófobo y una coraza hidrófila constituidas por el copolímero poli (AMA-*b*-(AN-*co*-MMA)) en medio acuoso. Puesto que el PAMA es soluble en agua y el PAN-*co*-PMMA es insoluble en ese medio, se observó la micelización o “autoensamble” para formar partículas de dimensiones nanométricas. Estas nanopartículas fueron utilizadas como agente porógeno de un sustrato de origen agrícola seleccionado para obtener un material altamente poroso activado *in situ*.

CAPÍTULO II.

2 ANTECEDENTES

2.1 Materiales adsorbentes.

En nuestro entorno, existe un gran número de materiales con la propiedad de adsorción la cual es definida como la tendencia de un componente del sistema a concentrarse en la interfase. De ahí, donde la composición interfacial es diferente a las composiciones correspondientes al seno de las fases. Se define también como la capacidad de un cuerpo de atraer o retener en su superficie las moléculas o iones de otro cuerpo. Acorde a esta definición es fácil identificar a los materiales de origen natural que poseen estas características, se trata de las arcillas, zeolitas, etc. y de origen sintético al carbón activado, polímeros porosos, etc. Se debe aclarar que existe una clara diferencia entre el fenómeno de adsorción y el de absorción, en el segundo existe una penetración física de una fase en la otra; sin embargo es factible que ambos sucedan simultáneamente, y en este caso puede ser muy difícil separar los efectos de ambos fenómenos, inclusive un fenómeno puede afectar al otro.

La principal diferencia entre los materiales adsorbentes de origen natural y sintético radica en su área superficial, generalmente los materiales de origen natural poseen un área superficial relativamente baja en comparación de los sintéticos -al tener un proceso de elaboración controlado- tienen una área superficial significativamente mayor.

El carbón activado (CA) es uno de los más utilizado de los materiales adsorbentes debido a su amplio rango de aplicaciones. Se estima que para el año 2017 el consumo mundial supere los 1700 millones de toneladas[1]. El CA es un material muy versátil y puede ser obtenido de diversas fuentes tanto minerales (combustible fósil) y vegetales (madera, residuos agrícolas) y a su vez puede ser sintetizado [2], su costo de producción es relativamente bajo y puede ser regenerado después de haber sido agotado, además su capacidad de adsorción puede ser modificada de acuerdo a su grado o método de activación.

2.1.1 Historia del Carbón como material adsorbente.

El carbón obtenido de la pirolisis de la madera ha sido utilizado por cientos de años como material purificante. El inicio de su uso se remonta a las civilizaciones egipcia y

sumeria alrededor de 3750 a. C donde utilizaban el carbón en la reducción de cobre, zinc y estaño para la obtención del bronce. Si, un papiro localizado en Grecia de 1550 a.C. registra el uso del carbón para fines medicinales. Aún el año 400 a.C. Hipócrates recomendaba filtrar el agua previamente antes de su consumo para la eliminación de olores y malos sabores con el objetivo de prevenir enfermedades. Por otro lado, se ha encontrado que también cerca de ese año en los barcos fenicios se almacenaba el agua en barriles de madera carbonizada, con el fin de garantizar su conservación durante los largos viajes que realizaban [3].

Fue hasta la edad moderna justamente en 1793 en Gran Bretaña cuando se reportó el primer uso del CA como un adsorbente, fue aplicado por el Dr. D.M. Kehl para disminuir los olores provocados por una infección o gangrena. Un año después, en 1794 reportaron la primera aplicación industrial como agente decolorante en la producción de azúcar. Posteriormente, en 1872, empezaron a utilizar los filtros de carbón en máscaras de gas para prevenir la inhalación de vapores de mercurio [4].

En 1881 el termino de *adsorción*, fue utilizado por Kayser para describir la interacción entre los gases y el carbón, sin embargo el material del CA como se conoce en nuestros días fue descubierto por R. von Ostrejko a quien se le considera el padre del CA al patentar dos métodos de producirlo, siendo éstos las bases de los procedimientos utilizados actualmente: activación química y térmica [5].

Con la Primera Guerra Mundial y debido a la aplicación del CA en los filtros de máscaras de gases, se impulsaron las investigaciones para mejorar su proceso de obtención[6]. A partir de ahí, surgieron empresas que iniciaron e incrementaron la producción y comercialización de CA a nivel industrial.

Actualmente es posible obtener CA de diferentes fuentes tanto naturales como sintéticas con alta área superficial para ser utilizados en aplicaciones específicas, por ejemplo en la adsorción de metales pesados o trazas de impurezas, soportes para catálisis, membranas, por mencionar algunas.

2.1.2 Obtención de Carbón Activado.

El proceso para obtener un CA incluye **1.** La selección y acondicionamiento (molienda, tamizado, secado, etc.) de la materia prima. **2.** Tratamiento de carbonización, y **3.** Activación (mediante el método térmico o químico).

2.1.2.1 *Materia prima*

Las consideraciones básicas y fundamentales a tomar en cuenta para seleccionar una materia prima óptima para la obtención de un CA son: su costo, alto contenido de carbón y bajo contenido inorgánico. Los materiales más utilizados son: madera, aserrín, carbón de lignitos, bituminosos y antracitas, productos derivados del petróleo; también material polimérico como el poliacrilonitrilo y resinas de fenol-formaldehído, además de desechos de industria y agricultura como la cáscara de frutos (coco, pistache, nuez, etc.) [7].

El CA obtenido a partir de residuos hortofrutícolas puede ser clasificado como bioadsorbente, por que proviene de las cáscaras de diversas frutas, fibra de coco, cáscara de nuez, corteza de plátano, cáscara de arroz, así como también bambú, el bagazo de la caña de azúcar, etc.[8].

En particular, con los residuos hortofrutícolas se resuelve al mismo tiempo el problema de contaminación ambiental por falta de vertederos especializados y por el transporte del material en campos agrícolas. Además de dar un ingreso a los productores agrícolas por permitir que se les retire el material.

Las cáscaras duras de frutos como el coco, la nuez, almendras, nuez de la india, etc. En particular, la cáscara de nuez es un residuo con alto contenido de lignina [9] que se genera en gran cantidad en algunos estados del norte de México y no tienen aplicación a nivel comercial porque no existen redes de recolección del material y porque su costo es alto en relación a otros materiales. Sin embargo, es posible encontrar reportes sobre CA desarrollado con residuos del nogal para purificación de fluidos como es la remoción de metales pesados en agua [10][11][12][13][14].

2.1.2.2 *Cáscara de Nuez Pecan *Carya illinoensis* como precursor de Carbón Activado.*

La nuez pecan, también conocida como pecanera o cáscara de papel es el fruto del árbol nogal, pertenece a la familia *Juglandaceae* y su nombre científico es *Carya illinoensis Koch*, su principal cultivo se encuentra en el norte de México y sur de Estados Unidos [15].

El cultivo de nuez pecan en México va en aumento, según lo reportó SAGARPA señalando que en el periodo 2015 al 2016 el incremento de cultivo fue del 83% en comparación a años anteriores[16]. Alcanzando en el año 2014 una producción

nacional mayor a las 125 mil toneladas de nuez [17] siendo el estado de Coahuila el aportador del 12.5% del total de producción en el país [16]. Por consecuencia, a mayor producción de nuez mayor es la generación de cáscara como desecho, al ser la almendra del fruto la parte de gran valor comercial.

La cáscara de nuez, al igual que en la mayoría de los residuos de la industria agrícola y alimenticia se encuentra compuesta en gran proporción por el complejo lignocelulósico mostrado en la Figura 1. Es decir, son recursos ricos en lignina, celulosa y hemicelulosa. En la Tabla 1 es posible apreciar que la cáscara de nuez tiene un 70% de lignina [9].

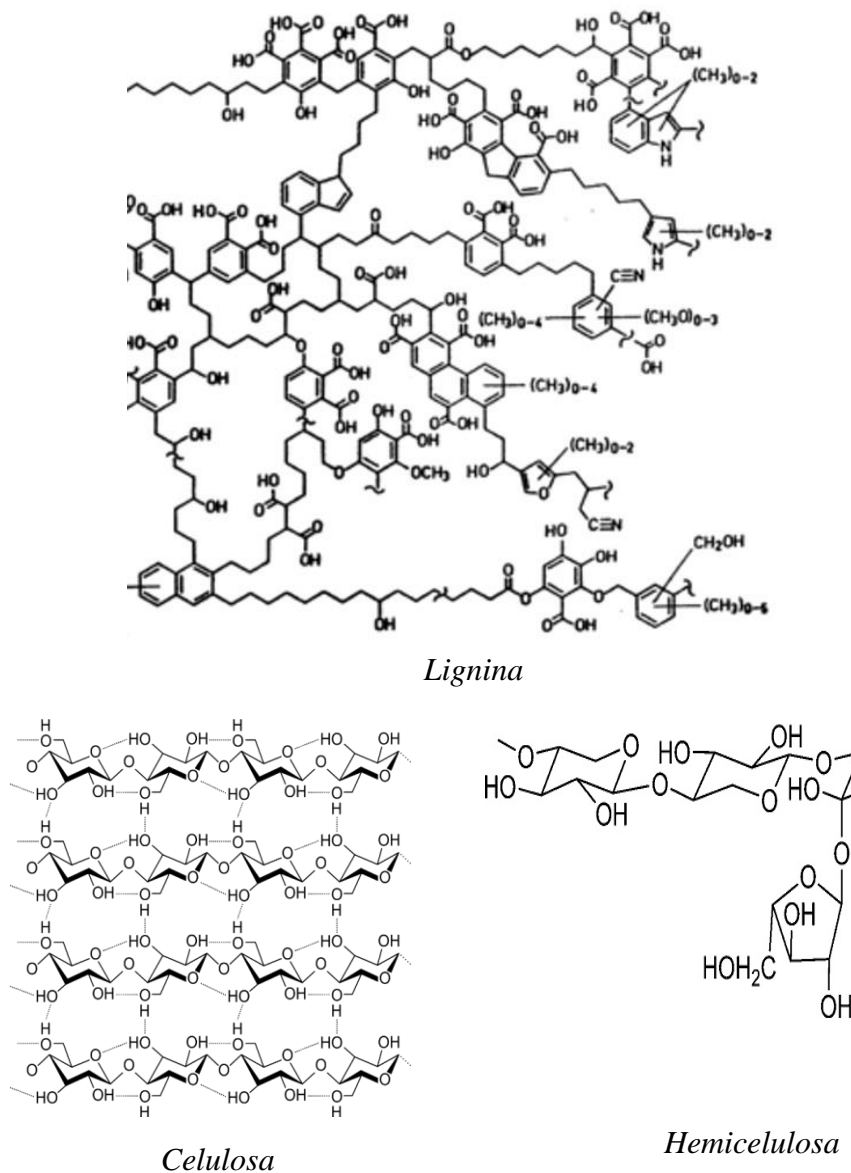


Figura 1 Complejo Lignocelulósico: Lignina, celulosa, hemicelulosa.

Imágenes tomadas de las referencias [18][19]

Tabla I Valores Principales de Composición de la Cáscara de Nuez pecan
Caria Illinoensis [9]

Análisis Proximal	%
Humedad	6.0
Ceniza	5.85
Grasas	4.0
Análisis Elemental	
Carbón	58.70
Hidrógeno	4.84
Nitrógeno	0.89
Azufre	0.10
Oxígeno	36.9
Composición Bioquímica	
Celulosa	5.60
Hemicelulosa	3.80
Lignina	70.00

2.1.3 Proceso de Activación

El proceso más importante para obtener CA es la reacción de activación, que consiste en introducir los grupos químicos polares responsables de la adsorción. Porque provoca el incremento de la capacidad de adsorción del material carbonoso mediante el aumento del diámetro de los microporos creados durante el proceso de carbonización y genera una nueva porosidad que promueve la formación de una estructura de poros bien desarrollada y fácilmente accesible con un área de superficie interna muy grande [20],[21].

Existen dos maneras para realizar el proceso de activación:

- Química
- Física (Térmica)

2.1.3.1 Activación Química

El proceso inicia con la formación de una pasta con la mezcla del precursor (materia vegetal) y un agente químico (ácido fosfórico), generalmente la relación ácido: precursor es 1:1 a 2:1. La pasta es secada y calentada en un horno rotatorio a una temperatura inicial de 150°C y gradualmente se aumenta hasta 500°C, donde se obtiene una aromatización de los carbonos. Después de la activación el ácido es recuperado por medio de lavados al carbón activado obtenido [22].

Además del agente activante, la temperatura juega un papel importante en obtener un valor alto de área superficial, así lo observaron *Dastgheib et al* [10] que obtuvieron CA a partir de cáscara de nuez como precursor y ácido fosfórico (85%) en una relación 1:3. El proceso de activación se realizó en dos etapas una a 160°C y una segunda activación a 500°C. Utilizando aire como atmosfera oxidante. El factor de la temperatura fue crucial puesto que en la primera activación a baja temperatura el área superficial alcanzada fue de 27 m²/g en cambio a 500°C aumentó a 1017 m²/g, el resultado posiblemente se debe a que a mayor temperatura se alcanza el máximo de formación de micro, meso y macroporos. Por supuesto que la temperatura de 500°C no siempre la misma para todos los precursores porque depende de su naturaleza, método y relación entre el químico y precursor utilizado.

2.1.3.2 Activación Física.

El proceso de activación física se realiza en dos pasos: carbonización y activación. Para este método se recomienda que la materia prima tenga menos del 25% de humedad [23].

La carbonización es el primer paso para la activación física, tiene el propósito de reducir los compuestos volátiles de la materia prima.

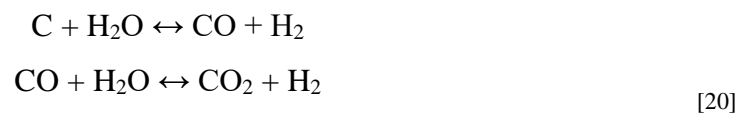
La materia prima de CA de origen natural o sintético es un sistema macromolecular y esencialmente se descomponerse conforme aumenta la temperatura durante el tratamiento térmico. El proceso está acompañado por el desprendimiento de gases y líquidos de bajo peso molecular resultante de los procesos de descomposición[24]. Como consecuencia resulta un carbón paracristalino, es decir de un orden de corto alcance al desarrollar estructuras poliaromáticas [25].

Conforme avanza el procedimiento de carbonización, los átomos de carbón remanentes de la red macromolecular se mueven distancias cortas ($\sim 1\text{nm}$) a una posición más estable. Este tipo de movimiento promueve la formación de sistemas de anillos de seis carbonos. Cada materia prima se descompone de manera diferente y se produce un tipo específico de carbón [26].

La microestructura básica del carbón con microporosidad se forma alrededor de los 500°C . Si el tratamiento es superior a los 1000°C , la estructura del carbón se puede volver rígida al alinearse parcialmente los planos grafíticos, provocando la disminución de la porosidad y consecuentemente la activación [20].

El material obtenido en el proceso de carbonización es activado en presencia de una atmosfera oxidante. Los principales gases utilizados son CO_2 , vapor de agua, aire, incluso es posible realizar mezclas de gases, por ejemplo, vapor de agua con nitrógeno. [14] Así lo realizaron *Marshall et al* [12] en una investigación donde observaron el efecto de una mezcla de CO_2 (75%) y N_2 (25%) vs. vapor de agua en la activación de cáscara de nuez. Las condiciones de carbonización fueron en atmósfera de nitrógeno a 750°C por 1 hora, y la activación a 850°C . El área superficial obtenida fue de $991\text{ m}^2/\text{g}$ con vapor de agua y de $826\text{ m}^2/\text{g}$ con CO_2 , pero éste último presentó mayor microporosidad que los activados con vapor de agua.

El efecto del vapor de agua sobre el material carbonizado es el de una reacción de combustión, pero de tipo endotérmico [4].



La activación física se realiza entre 800 y 1000°C . El oxígeno activo presente en el agente activador quema los fragmentos más reactivos de la estructura del carbón para formar CO y CO_2 . En esta combustión se forman los nuevos poros en la estructura del carbón y se cree que puede ocurrir a diferentes velocidades en diferentes partes de la superficie expuesta [21].

Diferentes estudios sobre la elaboración de CA han demostrado que cualquiera de los métodos de activación es eficientes y depende al tipo de poro y área superficial que se desee obtener.

2.2 Propiedades químicas y físicas del Carbón Activado

2.2.1 Superficie química del Carbón Activado

Las características químicas del CA dependen principalmente del grado de heterogeneidad de la superficie, que se encuentra estrechamente relacionada con la presencia de heteroátomos. Éstos pueden estar presentes en la materia prima o agregados durante el proceso de activación.

Una superficie químicamente ácida está relacionada con el contenido de grupos funcionales con oxígeno tales como ácidos carboxílicos, anhídridos, fenoles, lactonas, etc. La utilización de gases o sustancias oxidantes como el aire, CO₂, vapor de agua, promueven la formación de estos grupos funcionales al oxidar la superficie del material activado (ver Figura 2). A bajas temperaturas se promueve la formación de grupos ácidos fuertes como carboxílicos, mientras que altas temperaturas se crean grupos de tipo fenólico [27].

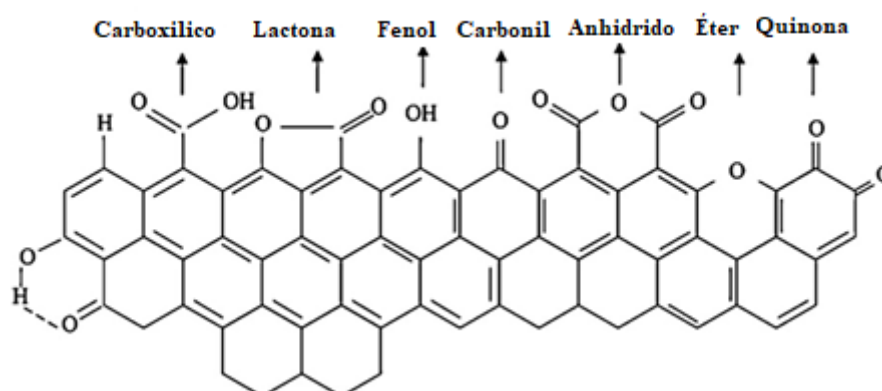


Figura 2 Grupos Funcionales presentes en una superficie ácida de CA [27]

La superficie alcalina puede ser producida por tratamiento térmico con temperaturas superiores a los 700°C utilizando una atmósfera inerte y así provocar la remoción de las funcionalidades ácidas de la superficie. Puesto que la mayoría de las funcionalidades ácidas se descomponen entre 800° y 1000°C, el tratamiento térmico crea superficies insaturadas como resultado de la descomposición térmica de los grupos ácidos. Otro tratamiento para fomentar la basicidad es utilizando amoníaco que además de la basicidad provee funcionalidades básicas nitrogenadas a la superficie (ver Figura 3) tales como grupos: pirrol, aminas primarias y secundarias, piridina, imina, nitro, entre otros [28].

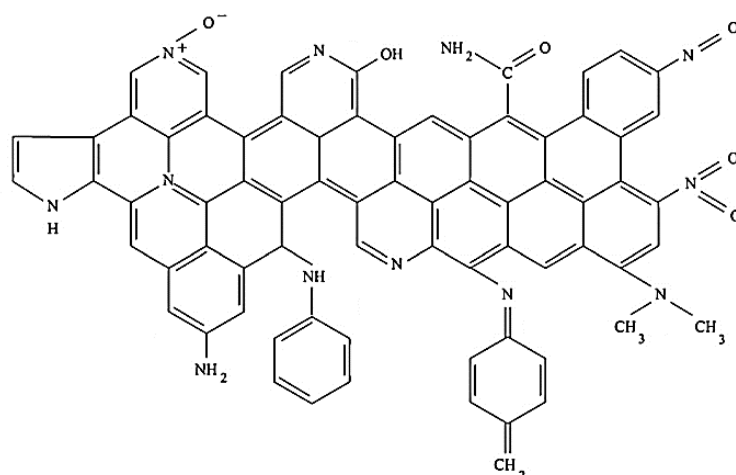


Figura 3 Funcionalización de grupos básicos en superficie de CA [28]

2.2.2 Textura de los Poros

En general, los CA presentan una estructura de tipo “ordenamiento turbostrático” (ver Figura 4). Este término fue introducido por Biscoe y Warren (1942) para describir a los grupos de carbonos que forman capas apiladas en forma paralela entre sí, los átomos de carbono están dispuestos en forma de redes hexagonales planas, las capas pueden tener una orientación aleatoria, lo que genera un desorden en la estructura y por consiguiente la generación de espacios o huecos [25].

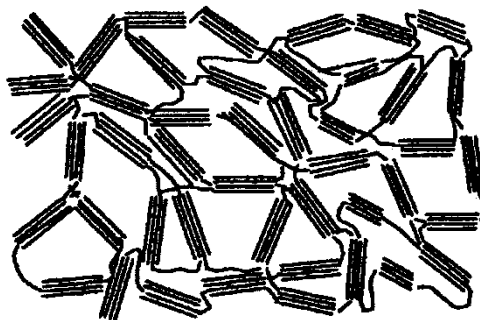


Figura 4 Representación de una Estructura Turbostrática [25]

Para la generación de poros se requiere de un precursor orgánico macromolecular como lo es el complejo lignocelulósico [23].

La porosidad es generada por tres factores muy importantes: los espacios (de dimensiones atómicas) desocupados por el desplazamiento de los heteroátomos, la migración de átomos de carbono y su co-unión para formar la red de átomos de

carbono en el proceso de carbonización. Los espacios se generan por una alineación anisotrópica de los cristalitos. En estos poros se puede encontrar materia carbonosa desorganizada y materia inorgánica (ceniza) derivada de la propia materia prima [24]. Es necesario realizar un proceso de activación controlado, que produzca una eliminación gradual de átomos de carbono de las zonas más extensas o desordenadas y da como resultado un aumento y/o creación de mayor número de poros.

2.2.3 Distribución de Tamaño de Poro

Los poros en los CA están distribuidos en un amplio rango de tamaño y forma. Los poros generalmente son clasificados por su tamaño (diámetro promedio) en tres grupos:

- Macroporos: $d > 50 \text{ nm}$
- Mesoporos : $2 < d < 50 \text{ nm}$
- Microporo ($d < 2 \text{ nm}$)

Los microporos pueden ser divididos en Supermicroporo ($d \sim 0.7 - 2 \text{ nm}$) y Ultramicroporo ($d < \sim 0.7 \text{ nm}$)

La clasificación está basada en la nomenclatura de IUPAC (1985) la cual fue determinada de acuerdo a la propiedad de *fisisorción* (adsorción física) [29].

Los macroporos, generalmente contribuyen cerca del 5% del área de la superficie interna total del CA y son particularmente conocidos como poros de transporte. En estos poros sólo una placa ejerce atracción sobre el adsorbato y lo hace con una fuerza insuficiente para retenerlo. Por lo tanto los poros de transporte actúan como camino de difusión por los que circula la molécula hacia los poros de adsorción en los que hay una atracción mayor. A los mesoporos y microporos se les considera que son los poros de adsorción y consisten en espacios entre láminas gráficas con una separación de entre una y cinco veces el diámetro de la molécula que se puede retener, las placas de carbón están lo suficientemente cerca para ejercer atracción sobre el adsorbato y retenerlo con mayor fuerza [20],[21],[24],[30].

2.2.4 Capacidad de Adsorción

El CA es considerado como el adsorbente universal para el tratamiento de efluentes y remoción de un gran número de contaminantes por su amplia capacidad de adsorción.

Como se mencionó antes, esta puede ser modificada de acuerdo a las condiciones de activación utilizadas.

La capacidad de adsorción en un CA (ver Figura 5) es relacionada a la cantidad y velocidad a la que una molécula o ion (adsortivo) puede ser adsorbida o fijada (adsorbidos) a la superficie del carbón (adsorbente) mediante interacciones físicas (electrostática y fuerzas dispersivas) y/o enlaces químicos [4]. En este caso, predomina esencialmente los enlaces Van der Waals [29].

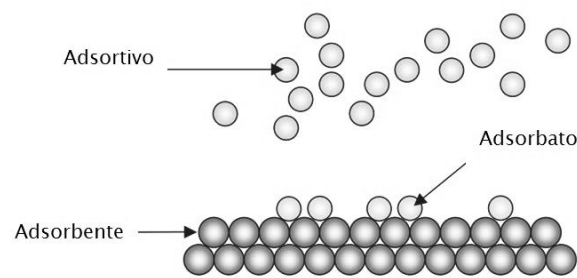


Figura 5 Representación de proceso de adsorción [29]

También el término de adsorción es utilizado para definir el proceso de transferencia de moléculas adsortivas y su acumulación en la capa interfacial [31].

El término de adsorción fue propuesto por Bois-Reymond, pero fue en 1881 que Kayser introdujo el concepto a la literatura. Posteriormente, se utilizaron otros términos como *isoterma* o *curva isotérmica* para describir las mediciones de adsorción a una temperatura constante [32].

Los parámetros estándar más utilizados para medir la propiedad de adsorción del CA son:

- **Número de Iodo (I_N).** Define el microporo (<2 nm) de un CA, refleja la habilidad de adsorber pequeñas sustancias.
- **Número de melaza.** Define los macroporos (> 50 nm) y se utiliza como una guía para medir la capacidad de un CA para adsorber las moléculas de mayor tamaño [5]. El número de melaza expresa la cantidad relativa de color que elimina un carbón activado en comparación con un carbón estándar. Utilizado en la industria azucarera [24].
- **Método BET.** Determina el área superficial por adsorción de gas [33]. Método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (BET). La ecuación de BET, está basada en la consideración de las fuerzas de atracción de Van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción. Estas fuerzas, que

son de naturaleza física, hacen que la ecuación BET sea únicamente aplicable a fenómenos de adsorción física. Se incluyen en ella todos los casos en los que los átomos neutros o moléculas de adsorbato interactúan con superficies, sin que tenga lugar compartición electrónica, es decir, manteniendo en todo momento el carácter de átomo neutro o de molécula [34].

A nivel industrial se tiene una diversidad de tipos de Adsorbentes a base de carbón, por ejemplo: carbón activado (CA), fibras de CA, Tamiz molecular de carbón, microperlas de mesocarbón, fulerenos, nanomateriales carbonosos. Todos son utilizados en distintas aplicaciones desde purificación hasta formar parte de dispositivos eléctricos o materiales avanzados. Entre mayor sea la especialización del material su costo de producción también será mayor. Es el CA el de mayor nivel de producción y menor costo con respecto a los materiales antes mencionados, debido a que estos pueden ser preparados partiendo de diferentes precursores orgánicos.

Hasta ahora, los mayores avances se han llevado a cabo en la obtención de sólidos microporosos. Se sabe que si se controlan cuidadosamente las condiciones en los procesos de carbonización y activación es posible obtener carbonos ultramicroporosos.

En la actualidad, la base del desarrollo de materiales adsorbentes está centrada en nuevos materiales poliméricos. Aunque, el desarrollo de la técnica de adsorción se ha basado en otros tipos de adsorbentes según la época [35]. A saber,

- Antes de 1° Guerra Mundial
 - Adsorbentes de carbón.
- Periodo entre 1° y 2° Guerra mundial
 - Carbón activado, silicagel, óxidos de aluminio.
- Después de 2° Guerra Mundial
 - Zeolita sintética.
- En la actualidad
 - Adsorbentes a base de polímero.

2.3 Agentes formadores de Poro.

El agente porógeno es un coadyuvante muy importante utilizado en el proceso de obtener materiales porosos. Debido a su presencia es posible obtener una mayor área superficial en el material adsorbente. En el caso de los CA, los agentes formadores de poro son evaporados o quemados durante el proceso térmico de la activación (ver Figura 6).

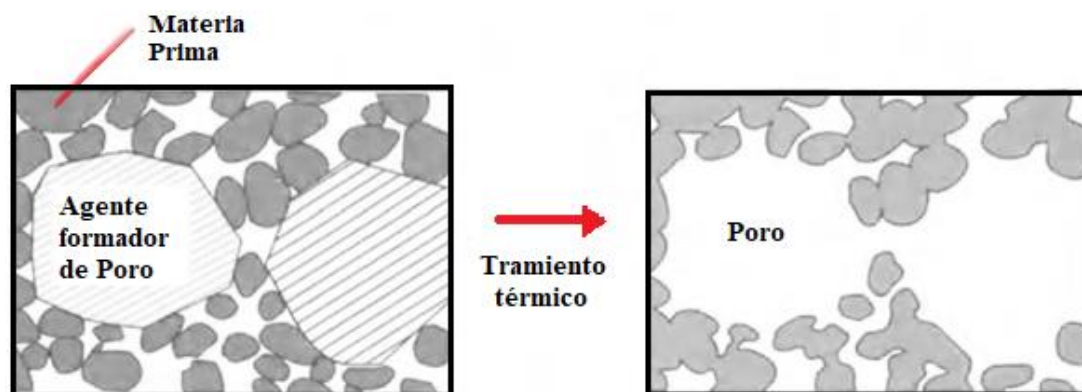


Figura 6 Efecto de un agente formador de poro

Imagen modificada de la referencia [36]

Los agentes porógenos pueden clasificarse en dos tipos: líquidos o sólidos. En el caso de los porógenos sólidos, la forma y tamaño de este, va a determinar el nivel de apertura, forma y tamaño de poro en el proceso de obtención de los CA [36].

Como porógenos sólidos se ha utilizado negro de humo, polvo de carbón, ácido salicílico, polímeros, parafina, etc.

Los agentes porógenos sólidos pueden ser aplicados en diferentes áreas, una de ellas es el área médica, un claro ejemplo de esto es la aplicación desarrollada por *Kido et al* [37] al elaborar soportes para tejido a base de Biosilicate®. Utilizando negro de humo como agente porógeno, obteniendo materiales altamente porosos del $82 \pm 2\%$ de su superficie total.

Otros agentes porógenos sólidos son las sales inorgánicas, las cuales se han reportado como formadoras de poros en polímeros naturales, por ejemplo: el bicarbonato de amonio utilizado en poli *L*-ácido láctico [38], y cloruro de sodio como porógeno en quitósan [39] por mencionar algunos.

A comparación de los porógenos sólidos que promueve la creación de macroporos, los porógenos líquidos permiten crear poros muy finos. Al utilizar un agente líquido como las resinas es importante tomar en cuenta la viscosidad del mismo para así obtener un resultado óptimo. A modo de ejemplo de aplicación de un porógeno líquido se puede citar la patente *US 2015/0336797 A1* [40] la cual describe la formulación de un precursor de carbón líquido curable, para obtener un carbón poroso para aplicaciones en dispositivos electrónicos, materiales de conducción y construcción, etc. Se utilizó un líquido iónico como agente porógeno con una viscosidad menor a los 10,000 mPa-s, aplicado en diversas concentraciones en peso sobre una resina de tipo epoxi. La mezcla tuvo la propiedad de soportar temperaturas de hasta 4000°C en el proceso de carbonización.

Además del líquido iónico mencionado anteriormente como porógeno, es posible encontrar en la literatura la utilización de solventes como agentes formadores de poro ya sea solos o en mezcla por ejemplo: hexanol, butanol, tolueno, benceno y xileno, entre otros. [41]

2.4 Polímeros como agentes porógenos.

Los materiales porosos formados mediante agentes porógenos poliméricos pueden ser preparados únicamente bajo condiciones específicas y determinadas por el tipo de agente. Además los porógenos poliméricos parecen ser más efectivos que los solventes convencionales mencionados anteriormente o los diluyentes de bajo peso molecular a bajas concentraciones. Esa eficiencia es provocada por el gran volumen molar del porógeno polimérico. Se debe mencionar que la porosidad depende del peso molecular como de la cantidad de porógeno polimérico utilizado [42]. En lo que antecede, se ha mencionado varias veces el concepto de área superficial. Pero ¿por qué el área superficial es tan importante? Es porque la superficie es la parte en donde un sólido interacciona con lo que le rodea, ya sea gas, un líquido u otros sólidos.

A medida que el tamaño de partícula (o el tamaño de poro) disminuye, el área superficial por unidad de masa aumenta. La adición de porosidad, especialmente si se trata de poros muy pequeños hace que la superficie aumente considerablemente. Polvos con partículas grandes pueden tener áreas superficiales de unos pocos metros cuadrados por gramo. Mientras que, al contrario, materiales como nanopartículas o materiales mesoporosos (con nanoporos) pueden tener áreas mayores que un campo

de fútbol (varios miles de metros cuadrado por gramo). Estos se pueden considerar como materiales avanzados.

Existen un gran número de polímeros utilizados como agentes porógenos. Sin embargo, los (co)polímeros de estireno (PS) y divinil benceno (PDVB) son de los agentes porógenos más estudiados y fueron los primeros en ser descritos como agentes porógenos al tener la característica de formar una red tridimensional. Ese copolímero poroso de ST-DVB tiene otro tipo de aplicaciones. Los ejemplos comunes son: medio de separación o membrana en las columnas cromatografías, etc. [43].

De manera particular, se han investigado y examinado el PS, como agente porógeno [44][45]. Como es el caso del estudio realizado por *Hosoya et al* [46] utilizaron el PS de ultra alto peso molecular en solución como agente porógeno en poliglicerol dimetacrilato, obteniendo un monolito poroso con una distribución de mesoporos (3-4 nm) y macroporos (1-2 μ m).

Otros polímeros que se pueden utilizar como agentes porógenos son: polivinil acetato, polimetil metacrilato, polimetil vinil éter, polietilenglicol o copolímeros de éster ácido maléico con vinil acetato o acrilonitrilo [47] [48]

Los agentes porógenos poliméricos también pueden ser los polímeros naturales, tal es el caso de la celulosa. Así lo reporta *Pircher et al* [49] al utilizar esferas de cera de parafina y PMMA como porógenos y utilizarse como plantilla en aerogeles de celulosa para promover una interconexión entre los poros existentes. Con el fin de aplicación en ingeniería de tejido. La morfología obtenida fue una estructura de doble poro como se puede ver en la (ver Figura 7). El tamaño de las partículas del agente porógeno polimérico estaba de 100–300 μ m aproximadamente.

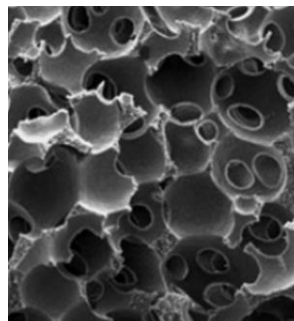


Figura 7 Micrografía de aerogel de celulosa con doble poro[49]

Los porógenos poliméricos también pueden ser utilizados como aglomerantes. Un ejemplo de esta aplicación se describe en la patente *US 9682368* [50] Con el propósito de obtener un soporte catalítico, se realizó una mezcla de negro de humo y polivinil alcohol como agente dual (aglomerante y porógeno) con el fin de llevar la mezcla a extrusión y obtener pellets. Posteriormente en el proceso de carbonización del pellet se obtuvo un material poroso por la volatilización del polivinil alcohol.

2.4.1 Copolímero Poli (AMA-*b*-(AN-*co*-MMA)) como agente porógeno

Debido a los grandes avances de la ciencia sobre todo en el campo de la preparación de polímeros, hoy en día es posible diseñar y sintetizar polímeros con arquitectura definida. Prácticamente se puede elaborar y diseñar la estructura de un polímero en función a necesidades de funcionalidad requerida. Por ejemplo, es posible crear un agente porógeno que reúna las características que ayude a aumentar el área superficial y además proporcione o mejore las propiedades del CA.

Para realizar el agente porógeno de éste trabajo se eligió sintetizar un copolímero que incluyera PAN, porque el copolímero Poli (AMA-*b*-(AN-*co*-MMA)) al ser mezclado con el carbón forma un composito especial. Debido a que el PAN al ser sometido a temperaturas superiores a los 800°C forma el material de base de las fibras de carbono y puede aportar grandes propiedades físico-mecánicas que incluso puede llegar a soportar altas presiones dentro de un dispositivo (filtro) sometido a alta velocidad de flujo. Efectivamente, los grupos nitrilo en la cadena polimérica puede inducir una ciclación de grupos $-C\equiv N$ a grupos $-C=N-$ así la estructura final del PAN tratado se asemeja a la estructura química del CA (ver Figura 8) [51] [52]. Es importante señalar que las fibras de carbón también pueden ser activadas por los mismos métodos que el CA y por lo tanto pueden convertirse en adsorbentes.

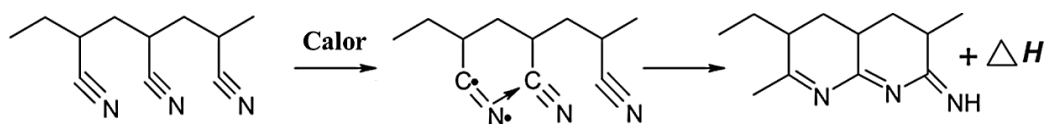


Figura 8 Posible Mecanismo de ciclación entre PAN [52]

El efecto de incluir otro monómero como es el MMA en la ciclación del PAN (ver Figura 9) se ve reflejado en la disminución de la exotermicidad de la reacción de

ciclación del PAN, además de que se ha observado que promueve la generación de poros en el PAN carbonizado [53]. Otra característica importante del copolímero PAN-*co*-PMMA es la alta resistencia a la destrucción térmica y oxidativa.[52] Por otra parte, el incluir el PMMA o PAMA ayudan a la procesabilidad del PAN (para fines de extrusión), lo anterior, aunado la propiedad de generación de poros del CA obtenido.

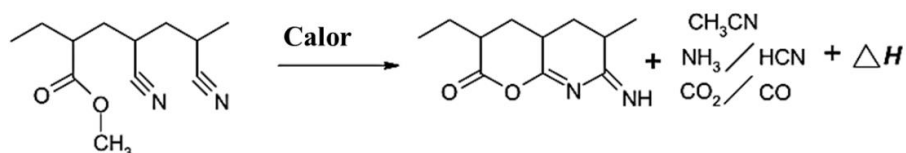


Figura 9 Posible Mecanismo de ciclación entre PAN-*co*-PMMA [52]

La inclusión del bloque hidrófilo PAMA en el copolímero poli (AMA-*b*-(PAN-*co*-PMMA)) obedece la necesidad de tener un polímero que aporte una característica hidrofilia al copolímero para su polimerización en medio acuoso.

2.5 Polimerización Radicálica Controlada.

Actualmente, en la síntesis de polímeros vinílicos es posible obtener un control en el peso molecular, una estrecha distribución de pesos moleculares y una arquitectura molecular bien definida. El descubrimiento, del conjunto de técnicas de Polimerización Radicálica conocidas como Polimerización por desactivación reversible (*RDRP: Reversible Deactivation Controlled Radical Polymerization*), a inicios de la década de los 1990 inicio una nueva era en la síntesis de polímeros. Antes de esos años era imposible conseguir por polimerización radicálica convencional (*FRP: Free Radical Polymerization*) estas características.

Mediante las técnicas de RDRP se puede preparar copolímeros en bloques (multibloque), injerto, copolímeros alternados, en general polímeros de alta funcionalidad. [54]

Una característica importante de la RDRP es que el grado de polimerización es lineal con respecto a la conversión del monómero, a causa de que la iniciación es lo suficientemente rápida para que todas las cadenas tengan un crecimiento simultáneo, además de que las cadenas pueden ser extendidas indefinidamente con el abastecimiento de monómero[55].

La RDRP y la Polimerización Radicálica Convencional (FRP) presentan un mecanismo radiclico similar e incluso se usan los mismos monómeros [56], sin embargo existen diferencias importantes entre ambas.

La principal diferencia entre FRP y RDRP es que la concentración de radicales en RDRP es estabilizada por un equilibrio entre el proceso de activación y desactivación, permitiendo que la velocidad de iniciación sea mayor a la velocidad de propagación. [57]

La vida media de las cadenas en crecimiento en FRP es de $\sim 1s$ y en RDRP llega a alcanzar $>1 h$ porque se involucra un proceso de activación o desactivación reversible, como se muestra en la Figura 10. Un polímero con grupo de protección terminal (X) denominado polímero durmiente (P-X), puede ser activado por el radical polimérico (P•) por estímulo térmico, químico o fotoquímico.

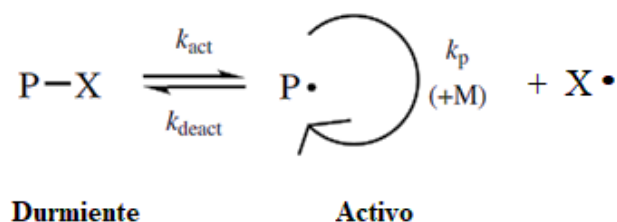


Figura 10 Esquema general de Activación Reversible [58]

Con cada ciclo de activación y desactivación, la longitud de la cadena polimérica P aumenta. Si la activación ocurre con frecuencia durante el tiempo de polimerización, cada especie durmiente tendrá casi la misma oportunidad de crecer. Ésta es la manera de explicar por la que se obtiene polímeros con una estrecha distribución de pesos moleculares (dispersidad: \bar{D}) [58]. El punto central de los sistemas RDRP es conseguir un equilibrio dinámico entre los radicales propagantes y la especies durmientes.

En la FRP, la terminación ocurre generalmente entre los radicales de cadenas propagantes y otros radicales presentes en el medio de polimerización, favoreciendo así la formación de cadenas muertas. Por el contrario, en los sistemas de RDRP, todas las cadenas propagantes son cortas en las primeras etapas de la reacción y se hacen progresivamente más largas. Por lo tanto, la posibilidad de que ocurra una terminación disminuye significativamente con el tiempo de polimerización debido al proceso de activación-desactivación. En los procesos de RDRP, las nuevas cadenas se generan constantemente por una pequeña cantidad de iniciador [56].

Las técnicas más conocidas y estudiadas de la RDRP son:

- Polimerización mediada por nitróxidos (NMP).
- Polimerización radicalica por adición-fragmentación con transferencia de cadenas (RAFT).
- Polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP).

2.5.1 Polimerización radicalica por adición-fragmentación con transferencia de cadenas (RAFT).

La técnica de polimerización RAFT fue reportado por primera vez en 1998 por un grupo de investigadores del *Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation* (CSIRO) en Australia.

Previamente en la década de los 1970, se habían presentado las primeras investigaciones utilizando el proceso de adición-fragmentación radicalica. Sin embargo, es hasta el inicio de la década de 1980 que reportaron de manera detalla por primera vez el uso de un agente de transferencia en una polimerización controlada. Posteriormente, en 1995 se realizaron las primeras polimerizaciones de carácter viviente utilizando un agente RAFT de tipo ditiocarbonilo como monómero metil metacrilato, el polímero obtenido fue llamado macromonomero puesto que conservó las características funcionales de un agente de control. [55][59]

La polimerización RAFT se lleva a cabo mediante radicales libres en presencia de compuestos insaturados que pueden ser de tipo tiocarboniltio (ver Figura 11) que actúan como agentes de transferencia de cadena reversible (CTA).

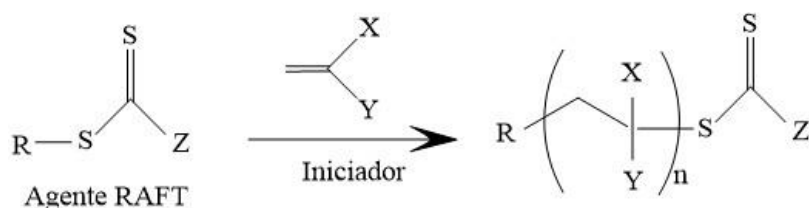


Figura 11 Mecanismo general de polimerización RAFT [60]

Al igual que en las polimerizaciones por transferencia de átomo (ATRP) o mediadas por nitróxidos (NMP), en la polimerización mediante RAFT se facilita la síntesis controlada de varios polímeros funcionales con peso molecular predeterminado, estrecha distribución de pesos moleculares y arquitecturas controladas, tales como copolímeros de bloques, tipo estrella, injerto, ramificados, etc.

La polimerización RAFT cuenta con una ventaja importante al ser versátil en cuanto al número de monómeros polimerizables y además no requieren condiciones de reacción especial o libre de contaminantes prácticos como aire, oxígeno, agua. Como son los casos de NMP y ATRP. Otra ventaja de la técnica RAFT sobre NMP y ATRP, es que se puede polimerizar un amplio rango de monómeros: metacrilato, metacrilamida, acrilonitrilo, estireno y derivados, butadieno, acetato de vinilo, N-vinilpirrolidona, N-vinilcarbazol, etc.

2.5.1.1 Mecanismo RAFT

El proceso RAFT se realiza en base al mecanismo de adición-fragmentación con transferencia de cadenas entre especies activas y especies durmientes. Bajo el principio de transferencia de cadena degenerativa. Éste proceso empieza (ver Figura 12) cuando un radical propagante ataca el agente RAFT (1) y genera un radical intermediario (2), este radical intermediario se fragmenta (3) para genera una especie durmiente (es decir capaz de reactivarse) y un nuevo radical R (radical saliente) que reinicia la polimerización. Cuando se consume totalmente el agente RAFT (1) un número igual de cadenas funcionales (3) conteniendo el mismo grupo tiocarbonilto queda en el medio y toma el relevo actuando como agente de transferencia macromolecular.

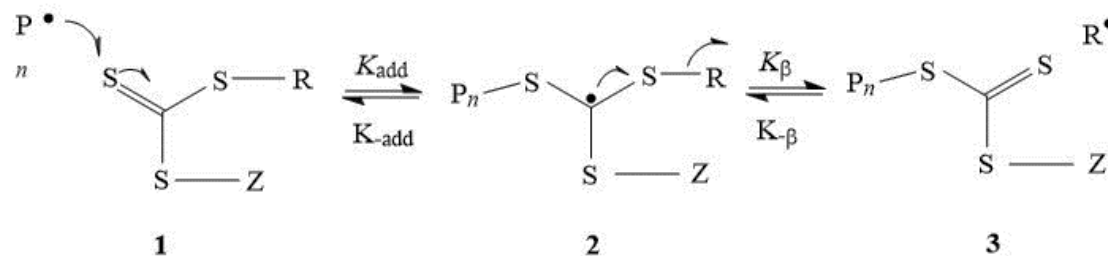


Figura 12 Mecanismo de polimerización RAFT [59]

Para mantener un control en la polimerización de radicales por medio de RAFT, se requiere de un balance entre las velocidades de adición (k_{add} y k_{-add}), fragmentación (k_{β} y $k_{-\beta}$) en la etapa de transferencia de cadena. Además, se debe mantener las velocidades de reiniciación (k_i) y propagación (k_p). Eventualmente el equilibrio es alcanzado cuando la población de especies durmientes (3) o agente RAFT oligomérico y radicales intermediarios es mucho más alta que el número de cadenas propagantes.

Los iniciadores frecuentemente utilizados en polimerización RAFT son los compuestos azo como 4,4'- azobis (isobutilnitrilo) (AIBN) y 4,4'- azobis (4-ácido cianovalérico) (ACVA). Para alcanzar un excelente sobre el proceso de polimerización, se requiere mantener la concentración del iniciador por debajo de la concentración del CTA.

2.5.1.2 Agentes RAFT

Los agentes de transferencia de cadena son mediadores de reacciones y son indispensables para conseguir un buen control en la polimerización RAFT que incluye un control de peso molecular y funcionalización de polímeros. Además de ser los encargados de realizar la acción de transferencia por adición-fragmentación (*addition-fragmentation chain transfer: AFCT*) [61].

Un agente RAFT en general es un compuesto azufrado, como se observa en la Figura 13, y está constituido por dos sustituyentes denominados Z y R. El grupo Z (ver Figura 14) activa el grupo tiocarbonil (C=S) hacia la adición del radical propagante P·. El grupo R (ver Figura 15) es importante que sea un buen grupo saliente, es decir debe fragmentarse más fácilmente que el radical de propagación P· y además, debe reiniciar de manera eficaz la polimerización una vez desprendido del radical intermediario (2) [62].

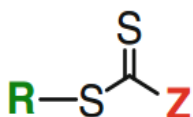


Figura 13 Estructura general de agente RAFT [60]

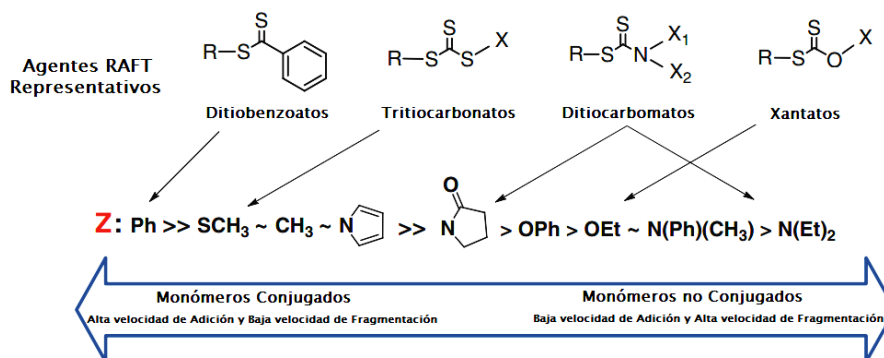


Figura 14 Sustituyente Z para agentes RAFT [60]

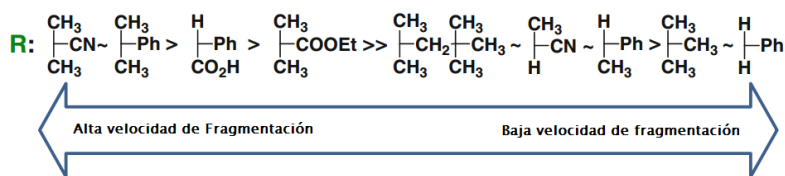


Figura 15 Sustituyente R para agentes RAFT [60]

Los agentes RAFT pueden ser de acuerdo a la siguiente clasificación.

- **Ditiobenczoatos** (Z=aril), cuentan con una alta constante de transferencia, de preferencia se utiliza en polimerizaciones en solución o batch de metacrilatos y metacrilamidas, etc.
- **Tritiocarbonatos** (Z=S-alquil o S-aril), son fácil de sintetizar y se aplican para polimerizar un gran número de monómeros tales como: acrilatos, acrilamidas, estirenicos, etc. Los tritiocarbonatos son utilizados en casi todos los procesos de polimerización (masa, solución, emulsión, dispersión). Además, reportaron que son hidrolíticamente más estables que los ditiobenczoatos.
- **Xantatos** (Z=O-alquil, O-aril). Tienen baja constante de transferencia y un efectivo control sobre monómero menos activo (*Low active monomer: LAM*) como los vinil esteres, vinil amida, entre otros.
- **Ditiocarbamatos** (Z=heteroaril o N-alquil-N-aril-) la actividad de este tipo de agente depende fuertemente de sustituyentes de nitrógeno. La terminación heteroaril tiene actividad similar a los tritiocarbonatos en cuanto a efectividad en los monómeros. En cambio la terminación N-alquil-N-aril es parecida a los xantatos. [55]

El éxito de la polimerización RAFT reside en la selección adecuada del agente de transferencia de cadena el cual debe ser seleccionado en función del monómero a polimerizar y de las condiciones de reacción.

2.5.2 Copolímeros anfífilos mediante el proceso auto-ensamblaje inducida por polimerización (PISA).

Los primeros procesos de auto-ensamblaje utilizando surfactante anfífilico ha sido estudiado por más de 100 años, McBain fue el primero en reportar y examinar la

formación de micelas en soluciones de jabón en 1913 [63]. Sin embargo el estudio de los copolímeros auto-ensamblados empezó cerca de 1960 [64] por el descubrimiento de la polimerización viviente por Szwarc y colaboradores [65], en ese año se describió el método para obtener copolímeros en bloque bien definidos mediante el uso de polianiones [66].

2.5.2.1 Auto-ensamblaje inducida por polimerización (PISA)

En años recientes se desarrolló una ruta alternativa para producir copolímeros en bloques y se inventó el concepto conocido como proceso auto-ensamblaje inducida por polimerización (*Polymerization-Induced Self-Assembly: PISA*).

La PISA (ver Figura 16) consiste en que un homopolímero soluble (Bloque A) es sometido a una extensión de cadena utilizando un segundo monómero, en un disolvente adecuando en el cual se va formado el bloque B, pero gradualmente conforme avanza el grado de polimerización del bloque B, éste último se va volviendo insoluble. Ocurriendo *in situ* el autoensamblaje formando micelas o nanopartículas de copolímero dibloque anfifílico, es decir un bloque (A) es hidrofílico y el otro bloque (B) es hidrófobo al medio de reacción.



Figura 16 Proceso auto-ensamblaje inducida por polimerización (PISA)

En la literatura es posible encontrar que la vía más recomendable de los métodos RDRP para ser utilizados en PISA [67] es la polimerización RAFT. Porque puede utilizar una amplia variedad de monómeros funcionales, en un amplio rango de solventes, incluyendo agua. Otra de las ventajas es que las formulaciones pueden contener una cantidad relativamente alta de sólidos (25-50% w/w).[68]

Para llevar a cabo la polimerización vía PISA en *batch* es indispensable que el medio de reacción, sea el agua, los componentes hidrosolubles son: el macro agente (CTA), y el iniciador mientras que el monómero hidrófobo puede elegirse de entre varias

decenas de monómeros vinílicos comerciales. En la primera etapa del proceso se generan los radicales por medio de la descomposición del iniciador, que dan inicio a la polimerización de la pequeña cantidad de monómero disuelto en agua y generar el radical propagante. El radical propagante ataca el grupo tiocarbonilo del agente RAFT y se forma un copolímero anfífilo. En una segunda etapa, ocurre precisamente el auto-ensamblaje inducido por polimerización en donde los bloques hidrófobos alcanzan cierto tamaño por la adición de monómero y empiezan a asociarse entre sí para formar estructuras micelares. En la tercera etapa, el monómero que se encuentra en el medio dispersante migra a la micela (fase orgánica) y continúa la propagación y crecimiento de la micela, hasta que se agota el monómero. Las nanopartículas permanecen estabilizadas por la solvatación de las cadenas hidrófilas presentes en la coraza.[69]

2.5.2.2 Emulsión convencional vs. PISA-RAFT

El tamaño de partícula obtenida mediante emulsión convencional, es decir sin emplear RDRP es de un rango de 100-1000 nm en cambio por PISA es posible obtener partículas de diferentes tamaños desde 20 hasta 150 nm. Las partículas vía PISA son estabilizadas estéricamente por la afinidad de la coraza con el medio, una formulación acuosa PISA mediante RAFT ofrece alta eficiencia en obtención de polímeros en bloques a través de formulaciones libres de surfactante. Por otro lado la polimerización por emulsión requiere grandes cantidades de surfactante que al final del proceso tiene que ser removido y es un inconveniente económico considerable.[68]

Además de las ventajas ya mencionadas, una muy importante es que PISA mediante RAFT es posible alcanzar o diseñar copolímeros con arquitectura en específico. Los copolímeros en bloques son de mayor interés, especialmente cuando éstos están compuestos por segmentos incompatibles (hidrófilo / hidrófobo) que permiten la separación de fases porque alguno de los bloques es incompatible o insoluble en el medio. El proceso de auto-ensamblaje inducido por polimerización se puede llevar a cabo en diversos medios acuosos para formar una amplia variedad de morfologías como micelas cilíndricas, vesículas, etc.

La estructura de un copolímero obtenido por polimerización por emulsión convencional es muy diferente de la estructura de un copolímero preparado vía autoensamblado inducido por polimerización en medio acuoso [66]. Como se puede ver en la Figura 17, las partículas de copolímeros obtenidos vía polimerización en emulsión están estabilizados por la parte hidrófila del surfactante. Mientras que las partículas de polímeros obtenidos por PISA están estabilizadas por las cadenas o segmentos de hidrófilos del polímero anfifilo.

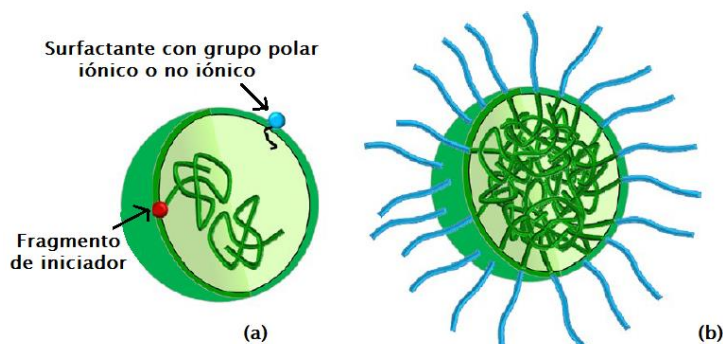


Figura 17 Estructuras de nanopartículas (a) emulsión. (b) PISA.[66]

Nuestra revisión bibliográfica, nos indicó que no se ha utilizado partículas de polímeros mediante la técnica RAFT/PISA como agentes porógenos. Además, existen pocos reportes relatando en uso de poliacrilonitrilo como segmento de un copolímero en medio acuoso. Sabiendo que el poliacrilonitrilo y del polimetilmetacrilato son polímeros carbonizables y porógenos, en este trabajo se puso en claro que las partículas de un copolímero formado de una coraza PAMA y el núcleo de PAN-co-PMMA. Esto es, un copolímero Poli (AMA-*b*-(AN-*co*-MMA)) autoensamblado sería un buen candidato.

CAPÍTULO III.

3 ENFOQUE DE LA TESIS

3.1 Hipótesis

Las nanopartículas de copolímero Poli (AMA-*b*-(AN-*co*-MMA)) se integrarán a un material carbonoso de un material vegetal y servirán como agentes porógenos. Al realizar un tratamiento térmico controlado a tal composito, las nanopartículas de polímero se evaporarán / quemarán; y esto generará nuevos poros. Obteniendo como resultado un incremento del área superficial del Carbón Activado.

3.2 Objetivo General

Desarrollar un copolímero anfifílico por el proceso de autoensamblaje inducido por polimerización (PISA) para utilizarlo como agente porógeno en la preparación de carbón vegetal y obtener carbón activado de alta especialidad a partir de la cáscara de nuez.

3.3 Objetivos Específicos

- Obtener nanopartículas de copolímero poli (AMA-*b*-(AN-*co*-MMA)) anfifílico, sintetizadas mediante auto-ensamblaje inducido por polimerización (PISA). Siendo el núcleo hidrófobo de PAN-*co*-PMMA y la coraza hidrófila de PAMA.
- Estudiar el efecto de la incorporación e integración de nanopartículas de copolímero Poli (AMA-*b*-(AN-*co*-MMA)) autoensamblado como agentes porógenos al carbón de cáscara de nuez pecan y posteriormente determinar su efecto sobre el área superficial del mismo al ser activado.

CAPÍTULO IV.

4 TRABAJO EXPERIMENTAL

El desarrollo del trabajo experimental es dividido en dos etapas tal como se muestra en el Diagrama 1.

La primera etapa de esta investigación es la preparación del compuesto, el proceso para obtenerlo se dividió en dos partes, la primera consistió en la elaboración de una serie de nanopartículas de copolímeros anfifilos de Poli (AMA-*b*-(AN-*co*-MMA)). Mediante la estrategia PISA, con tamaños pre-determinados. La segunda parte consistió en la obtención del material carbonoso a partir de cáscara de nuez, calentando ésta en atmósfera de argón a 500°C. Ambos materiales fueron mezclados en proporciones adecuadas y luego sometidos al proceso de activación. Es decir, el compuesto obtenido en la primera etapa se sometió a 700°C con atmósfera de vapor de agua para obtener carbón activado.

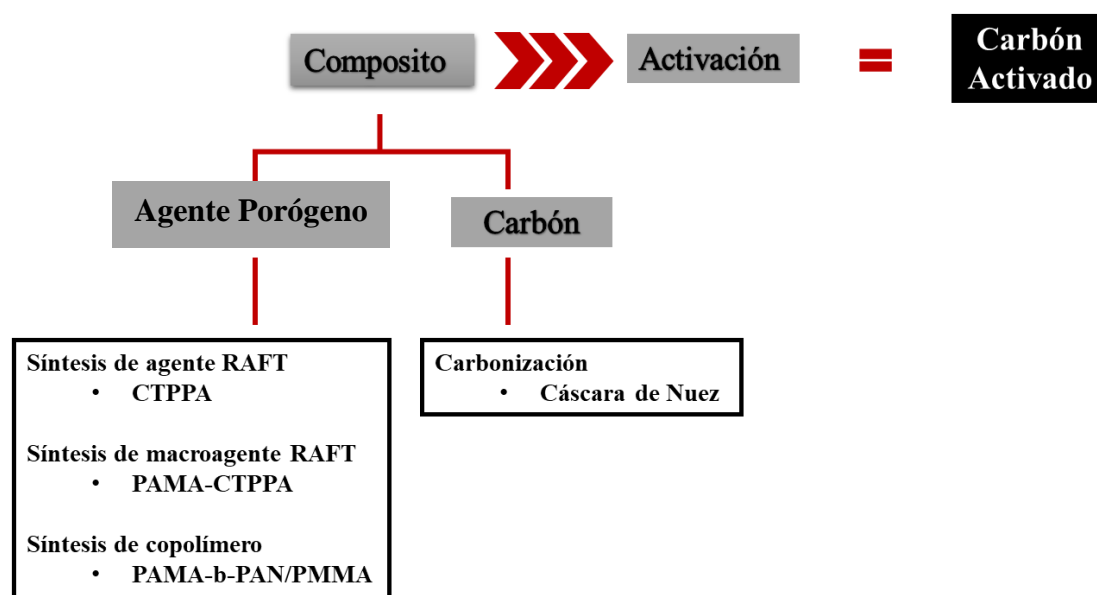


Diagrama 1 Representación general del desarrollo del trabajo experimental.

4.1 Reactivos, monómeros y disolventes

Los reactivos al igual que los monómeros utilizados en el trabajo experimental fueron de grado analítico, y fueron adquiridos del proveedor Sigma-Aldrich.

En la Tabla 2 se enlistan los reactivos que no requirieron de algún tipo de purificación o tratamiento previo a su uso en las reacciones de polimerización debido al alto grado de pureza de los mismos.

En la Tabla 3, se presentan las características físico-químicas de los distintos monómeros utilizados en esta investigación, previo a su uso en las reacciones de polimerización, los monómeros fueron purificados utilizando un removedor de inhibidor también de proveedor Sigma-Aldrich. El monómero se puso en contacto con el removedor bajo agitación magnética en un vaso de precipitado y se dejó agitando por 1 hora. Transcurrido el tiempo, se filtró el monómero para eliminar el removedor de inhibidor y el monómero se almacenó con vacío a bajas temperaturas. El 4, 4'-azobis 4-cyanopentanoic acid (ACPA) fue utilizado como iniciador de las reacciones. En la Tabla 4 se muestran las propiedades de los disolventes utilizados en las diferentes etapas del proceso experimental.

Tabla 2 Propiedades de los reactivos utilizados en la etapa experimental.

Reactivo	P. M. (g.mol⁻¹)	ρ (g.ml⁻¹)	P. e. (°C)
Hidróxido de Potasio	56.11	-	-
1-Propanetiol	76.16	0.84	68
Disulfuro de Carbono	76.14	1.26	46
Cloruro de 4-toluenosulfonilo	190.65	-	134
Sulfato de Magnesio	120.37	-	-
Trimetilsilildiazometano	144.22	0.718	96
DMSO-d ₆	84.17	1.19	189
CD ₃ OD	36.07	0.888	65
Ácido cárminico	492.39	-	-

P.M. =Peso molecular, ρ = densidad, P. e.= Punto de ebullición.

Tabla 3 Propiedades de monómeros e iniciador utilizados en el trabajo experimental.

Monómero	P. M. (g.mol ⁻¹)	ρ (g.ml ⁻¹)	P. e. (°C)
Ácido metacrílico	86.09	1.02	161
Metil metacrilato	100.12	0.94	101
Acrilonitrilo	53.06	0.81	77
Iniciador			
ACVA	280.28	-	118

P.M. =Peso molecular, ρ = densidad, P. e.= Punto de ebullición.

Tabla 4 Propiedades de los disolventes utilizados durante la parte experimental

Disolvente	P. M. (g.mol ⁻¹)	ρ (g.ml ⁻¹)	Pureza (%)	P. e. (°C)
Acetona	58.08	0.79	99.9	56
Cloruro de metileno	84.93	1.32	99.8	40
Cloroformo	119.19	1.47	99.8	61
Hexano	86.13	0.65	95	69
Dioxano	88.11	0.90	97	102
Éter etílico	74.12	0.70	99.7	35
Acetato de etilo	88.11	0.90	99.8	76.5
Tetrahidro furano (THF)	72.11	0.88	99.9	66

P.M. =Peso molecular, ρ = densidad, P. e.= Punto de ebullición.

4.2 Equipos

4.2.1 Cromatografía por Permeación en Gel (GPC)

Para la determinación de pesos moleculares y la distribución de pesos moleculares (polidispersidad) de los polímeros fueron caracterizados mediante cromatografía de exclusión de tamaño (GPC). El equipo de análisis es un HPLC serie 1100 acoplado con software de GPC Polymer Laboratories con detectores de índice de refracción y UV, Además, el equipo cuenta con un guarda columna de 10 μ , dos columnas PL-Gel Mixed C 5 μ de 200-3, 000,000 y una columna PL-Gel de poro 10⁶ Å de 400,000-40, 000,000. El eluyente fue THF a un flujo de 1mL/min a una temperatura de 40°C. La curva de calibración se realizó con estándares de poliestireno.

La preparación de la muestra consistió en pesar 4mg de polímero y disolver en 4mL de THF, además se filtró las muestras disueltas con filtro de teflón 2 μ .

4.2.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Para determinar la estructura tanto del agente de transferencia de cadena RAFT como los copolímeros, los compuestos fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear de protón y de carbono y los análisis fueron realizados usando en un equipo de marca Bruker de 400 MHz. Las muestras se prepararon de la siguiente manera: se disuelve 30 mg del material en el disolvente deuterado (CD₃OD, DMSO-d₆).

4.2.3 Dispersor de Luz (Dynamic Light Scattering: DLS)

Las mediciones de tamaño de partícula se realizaron en el equipo de dispersión de luz de la marca Microtrac, modelo Nanotracs Wave IIQ. Las caracterizaciones se realizaron a temperatura ambiente. Las muestras se diluyeron en agua desionizada de acuerdo a las condiciones del equipo.

4.2.4 Difracción de Rayos X

Los análisis de difracción de rayos X se llevaron a cabo en el equipo Rigaku modelo Ultima IV. Los análisis se realizaron en un rango de ángulo de 5 a 80° de 2 θ . Una cantidad de muestras sin preparación previa fue depositada en una porta-muestra y colocada al equipo para su análisis.

4.2.5 Microscopía de Barrido Electrónico (*Scanning Electron Microscope: SEM*)

Para la obtención de las micrografías se utilizó el Microscopio Electrónico de Barrido Dual Beam (FIB/SEM) FEI-Helios Nanolab 600 y el Microscopio Electrónico de Barrido de emisión de campo JEOL JSM-7401F. Las muestras de látex se diluyeron a una concentración de 1% de sólidos y se depositó una gota de muestra sobre el portamuestras de cobre y se recubrieron con Au-Pd. En caso de los CA se utilizó una cinta de carbón doble cara para fijar la muestra sobre el pin.

4.2.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (*Transmission Electron Microscopy: TEM*)

Para determinar el ordenamiento del CA se utilizó la microscopía de transmisión en modo HR-TEM. Se utilizó el Microscopio Electrónico de Transmisión Titán 80-300 KV. La muestra de CA se preparó suspendiendo una mínima cantidad de CA en metanol, por medio de ultrasonificación se homogenizó la muestra y se depositó sobre una rejilla lacey carbon antes de su análisis.

4.2.7 Análisis Termogravimétrico.

Para determinar su estabilidad térmica, los polímeros fueron sometidos a un análisis termo gravimétrico. Siendo utilizado para este análisis el equipo TGA de TA instruments modelo Q500 V6.7 Buil 203. Se requirió cerca 2 mg de muestra por cada análisis. La rampa de calentamiento fue de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y en el rango de temperatura de análisis abarcó de temperatura ambiente hasta 600°C en atmósfera de nitrógeno con un flujo de $50\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ y el cambio de atmósfera a oxígeno se realizó al alcanzar los 600 hasta 800°C .

4.2.8 Fisorción

Para determinar el área superficial y volumen de poro de los CA, se utilizó la técnica de fisorción. El equipo para ésta caracterización fue Autosorb-1 de Quantachrome. La temperatura utilizada para la desgasificación de los CA fue de 347°C , para la cáscara de nuez fue de 190°C . Se utilizó nitrógeno como adsorbato a 77.35°K y la cantidad de muestra fue cerca de 0.1g para cada análisis.

4.2.9 Espectroscopía FT-IR

La determinación de los grupos funcionales del composito como de los CA obtenidos se realizaron por la técnica de FT-IR utilizando el equipo marca Thermo Scientific, modelo Nicolet i S5, con adaptador de ATR i D7, con punta de germanio. Los análisis se realizaron a 80 scans.

4.3 Metodologías

4.3.1 Síntesis de Agente RAFT

La síntesis del agente de transferencia RAFT denominado “CTPPA” se llevó a cabo de acuerdo a la metodología reportada por McCormick (ver Figura 18) [70][71].

Se instaló sobre una parrilla de agitación un sistema de reacción compuesto por un matraz bola con tres bocas con agitador magnético, un embudo de adición y un sistema de condensación. Posteriormente, el sistema fue flameado bajo vacío para la eliminación de humedad y después fue puesto bajo atmosfera de argón.

Entonces sobre el matraz seco se adicionó de forma directa 105 mL de una solución acuosa de KOH al 0.25M, por goteo se agregó 27.5 mL de 1-propanetiol, e inmediatamente después se añadieron 17.9 mL de CS₂. La solución fue agitada vigorosamente a temperatura ambiente por 30 minutos. Transcurrido el tiempo, con ayuda de un baño con hielos la solución fue enfriada para después adicionar en porciones una solución de 150 mL de acetona con 28.5 g de cloruro de 4-toluenosulfonilo. La solución se dejó agitando toda la noche.

Transcurrido el tiempo se removió la acetona. El producto oleoso de color rojo tinto se extrajo con cloruro de metileno, la fase orgánica obtenida fue lavada con agua y se secó con MgSO₄. Por medio de filtración se eliminó el MgSO₄ y con rota evaporación se removió el cloruro de metileno. El sólido rojo obtenido fue el bis (propilsulfaniltiocarbonil) disulfuro, precursor del agente RAFT CTPPA (ver Figura 19-a). El peso del sólido fue de 37.2 g corresponde a un 38.2% de rendimiento. El producto fue caracterizado por RMN de protón y carbono.

Se pesó 6 g del compuesto bis (propilsulfaniltiocarbonil) disulfuro, 6.2 g de ACVA y 100 mL de acetato de etilo; se colocaron en un sistema de reacción con calentamiento a reflujo por 20 horas. Transcurrido el tiempo de reacción, se eliminó con rota evaporación el solvente y durante un día el agente se dejó a vacío para la eliminación de trazas de solvente. La purificación del agente se realizó primero por recristalización utilizando cloroformo-hexano (70:30) y después por columna de sílica (ver Figura 19-b) utilizando como fase móvil hexano-éter etílico (2:1). Obteniendo un rendimiento final del 44%. El agente se caracterizó por RMN ¹H y ¹³C.

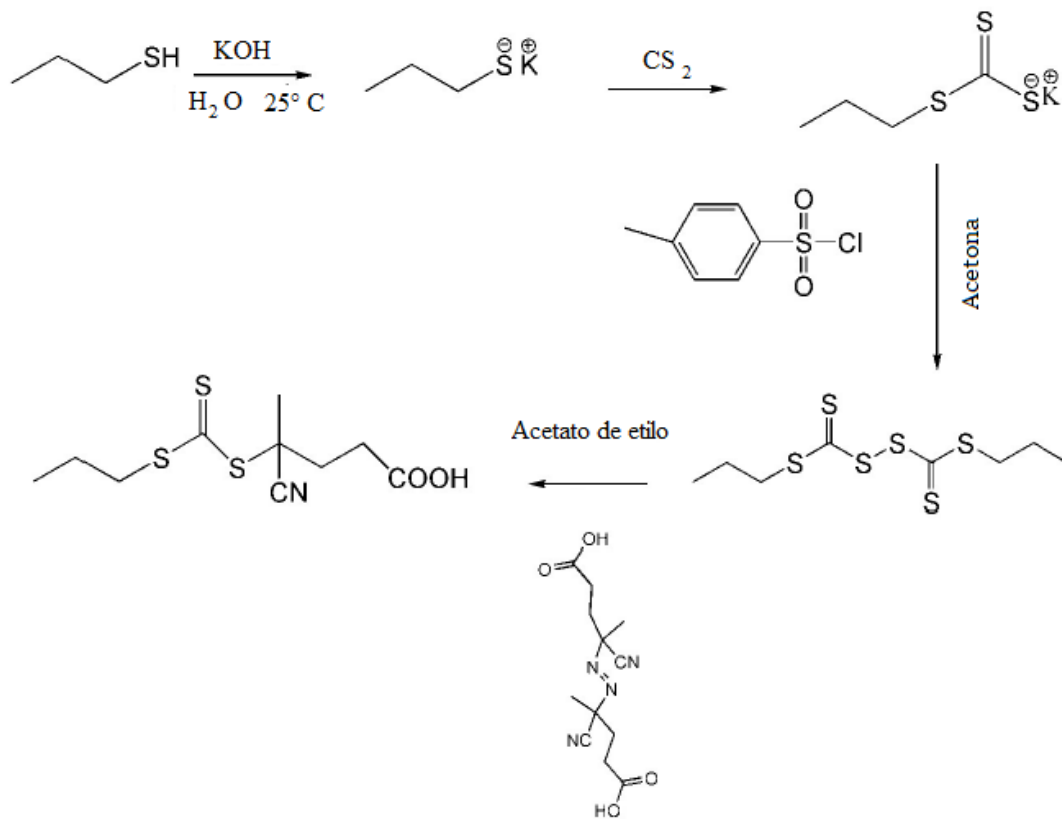


Figura 18 Ruta de Síntesis del agente CTPPA [71]



Figura 19 (a) Precursor del agente CTPPA: Bis (propilsulfaniltiocarbonil) disulfuro.
 (b) Columna de sílica para purificación del agente CTPPA

4.3.2 Síntesis de macro agente PAMA por Polimerización RAFT

Para realizar la polimerización en solución del ácido metacrílico utilizando la técnica RAFT obtenida de la publicación de *Charleux et al* [72] (ver Figura 20).

Se instaló un condensador a un matraz bola con tres bocas de 250 mL, y se colocó un agitador magnético.

Para la síntesis se requirió 0.4991g de agente CTPPA (1.79×10^{-3} mol), 0.0503g de ACVA (1.79×10^{-4} mol), 5 g de ácido metacrílico y 21.8 mL de dioxano. Para desoxigenar el sistema, se burbujeo argón por 30 minutos (se mantuvo en esta atmósfera durante toda la reacción) posteriormente el matraz fue sumergido en un baño de aceite a 80°C. A las siete horas se detuvo la reacción.

El macro agente de poliácido metacrílico (PAMA) obtenido se precipitó en éter etílico, por decantación se recuperó el producto. Luego se secó el polímero a vacío por 24 horas a -52°C. La conversión fue del 98%. Se caracterizó por RMN, GPC y la conversión fue determinada por gravimetría.

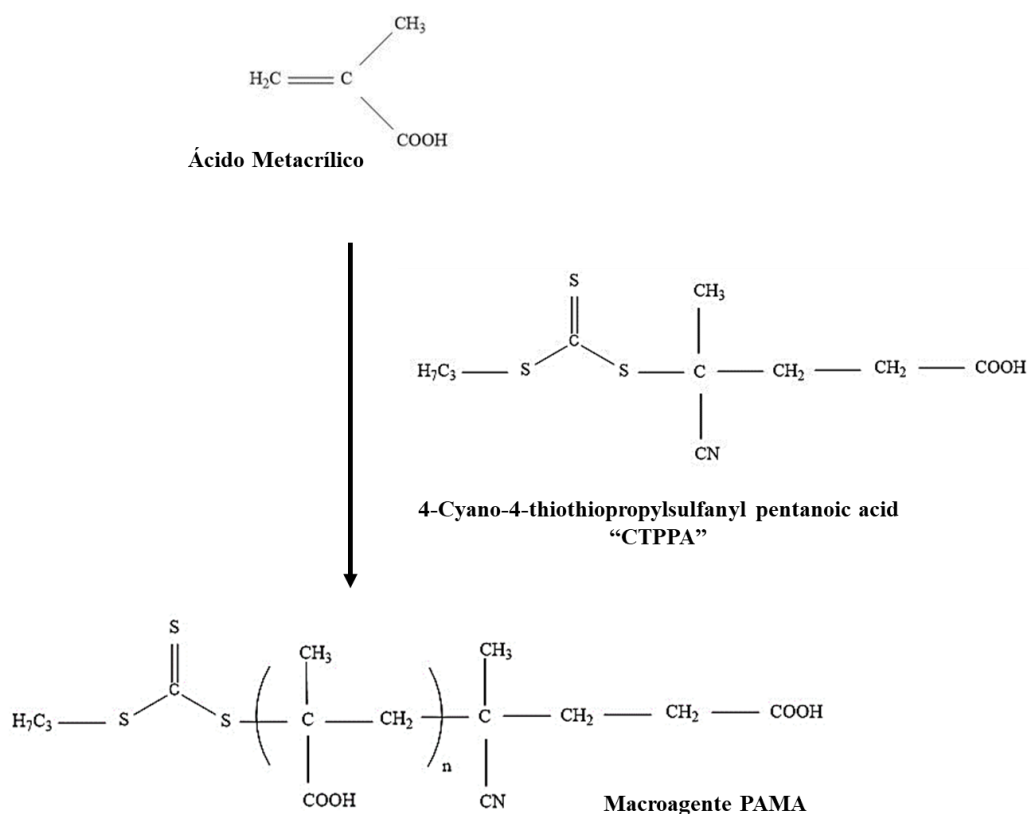


Figura 20 Estructuras químicas del monómero ácido metacrílico, agente CTPPA y macro agente PAMA

4.3.3 Proceso de metilación del PAMA

La metilación se emplea para realizar una modificación química al polímero, por cuestiones de interacción entre la columna de GPC y el polímero que contiene un grupo ácido. El procedimiento consiste en adicionar un agente metilante como el trimetilsililidiazometano a una solución de polímero en THF y agua. En la literatura se reporta que se solubilice 50 mg de polímero en 10 mL de una mezcla de THF y agua. Pero en éste trabajo sólo se metiló los 4 mg de muestra para análisis de GPC. El agente metilante se adicionó gota a gota hasta que desaparecieron las burbujas propias de la reacción entre el agente y el grupo ácido. Y la coloración amarilla fuera permanente. Evaporado la solución se procedió a preparar los polímeros para GPC.[73]

4.3.4 Síntesis del agente porógeno: Copolímero Poli (AMA-*b*-(AN-*co*-MMA)) auto ensamblados por PISA

Se realizaron una serie de reacciones por la técnica de auto ensamblaje para encontrar las condiciones adecuadas para obtener un látex (ver Figura 21) estable y con tamaño de partícula adecuado al propósito de este trabajo. Un ejemplo de reacción es la siguiente:

Todas las reacciones se realizaron en un proceso Bach *ab initio*.

En un matraz con tres bocas de 100 mL equipado con condensador y agitador magnético, se adicionaron los monómeros: 3.8 mL de acrilonitrilo (AN) y 1,9 mL de metil metacrilato (MMA), 0.00557 g de ACVA como iniciador, 1.6593 g de macro agente PAMA ($M_n=8782$, $D=1.23$) y 33 mL de agua desionizada. El sistema de polimerización fue purgado con argón por 30 minutos, y después inmerso en un baño de aceite a una temperatura de 80°C. En un tiempo de reacción de 16 h.

En la serie de experimentos realizados se utilizaron las reacciones molares entre AN y MMA siguientes: 20:80, 40:60, 50:50, 60:40, 80:20.

La caracterización de los látex fue por, DSL, GPC, y el látex seleccionado se analizó también por TGA y RMN 1H .

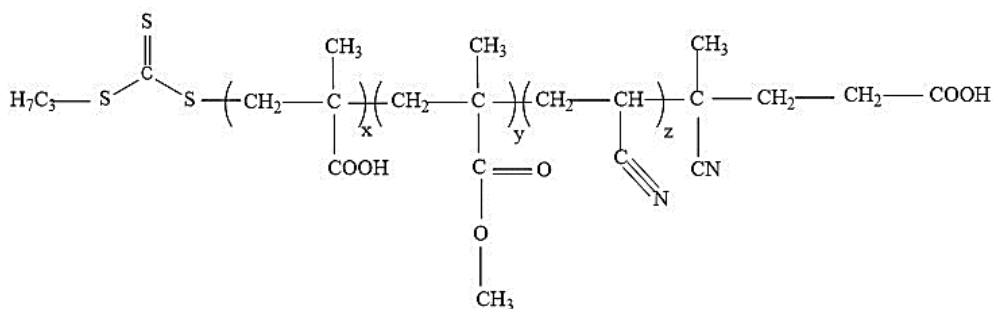


Figura 21 Estructura del agente porógeno Copolímero Poli (AMA-b-(AN-co-MMA))

4.3.5 Carbonización de Materia prima.

Para obtener el carbón a partir de la cáscara de nuez, fue necesario moler y secar la materia prima previo al proceso de carbonización. En este caso, el tamaño de la cáscara de nuez fue reducida usando un molino de turbina de 5 HP, donde se obtuvieron polvos finos menores a las 700 micras.

Posterior a la molienda, la cáscara en polvo fue secada en una estufa por 24 horas a 120°C con el objetivo de eliminar completamente la humedad.

La carbonización se realizó en una mufla tubular Marca Termolyne modelo 21100, a la cual se acondicionó para mantenerla bajo atmósfera de argón. El procedimiento se realizó a 500°C por 60 minutos.

4.3.6 Obtención de composito

Se desarrolló una serie de mezclas con diferente cantidad de relación en peso de agente porógeno con respecto al carbón. En la

Tabla 5 se muestran las relaciones estudiadas y las claves usadas para identificar las muestras.

En un vial se pesó el carbón y el látex, de acuerdo a la relación en peso establecida. Luego, con ayuda de un agitador magnético se realizó el proceso de impregnación por 24 horas (ver Figura 22). Después de esta etapa, se eliminó el agua del látex por medio de liofilización, durante 24 horas. Al final se obtuvo el composito seco de material carbonoso y el polímero contenido en el látex. Esto se muestra en la Figura 23.

Tabla 5 Nomenclatura de acuerdo a la relación en peso de Carbón: Agente porógeno

Nomenclatura	Carbón	Agente Porógeno
CL [1:0.1]	1	0.10
CL [1:0.5]	1	0.50
CL [1:0.75]	1	0.75
CL [1:1.0]	1	1
CL [1:2]	1	2

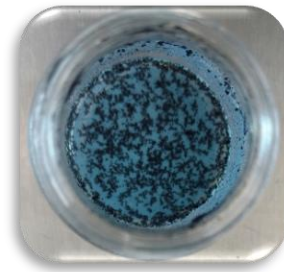


Figura 22 Impregnación del Carbón con el agente porógeno



Figura 23 Composito Liofilizado

4.3.7 Proceso de Activación del composito.

Para realizar ese proceso, se realizaron las adecuaciones y ajustes necesarios a la mufla tubular para que tuviera suministro de atmosfera de argón y vapor de agua (ver Figura 24).

En una nave de combustión de cerámica, se colocó la cantidad de composito a activar. La activación se realizó a 750°C por 30 minutos bajo atmosfera de vapor de agua, y al

término del tratamiento se realizó cambio a atmosfera de argón para enfriar el carbón activado obtenido a la temperatura ambiente. La nomenclatura que se utilizó para los CA se muestra en la Tabla 6.

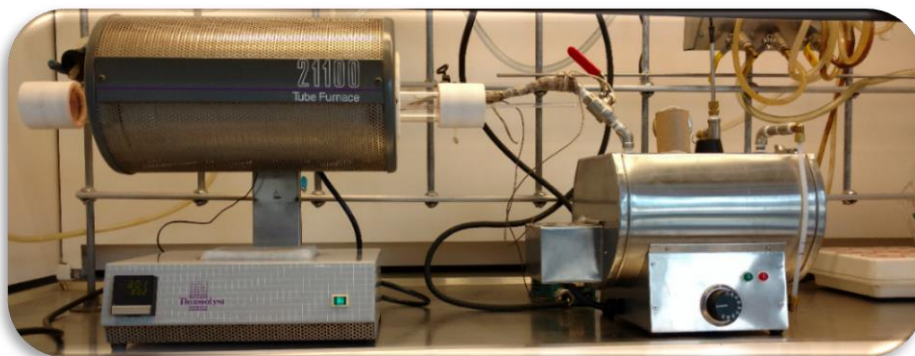


Figura 24 Equipo de activación con suministro de vapor de agua y argón.

Tabla 6 Nomenclatura de los Carbón Activado.

Nomenclatura	Carbón	Agente Porógeno	Temperatura y Tiempo de Activación
CA [1:0.1]	1	0.10	700°C -30´
CA [1:0.5]	1	0.50	700°C -30´
CA [1:0.75]	1	0.75	700°C -30´
CA [1:1]	1	1	700°C -30´
CA [1:2]	1	2	700°C -30´

Como prueba rápida para confirmar la activación (ver Figura 25), se preparó una solución coloreada de ácido cármico de concentración predeterminada, se empacó una pipeta Pasteur como columna con el material activado y se hizo pasar a través de ella la solución coloreada, la eliminación del color de la solución indica que el material activado es capaz de retener el ácido carmínico.

Por lo que, se puede deducir que el tratamiento o activación del material carbonosos fue eficiente.

Al terminar la serie de activaciones, el carbón activado fue caracterizado, por FT-IR, SEM, difracción de rayos X, y fisioadsorción.

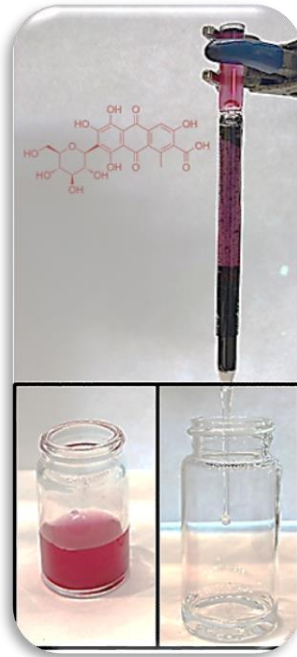


Figura 25 Prueba cualitativa de eliminación de color por el carbón activado.

CAPÍTULO V.

5 RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1 Síntesis del agente RAFT CTPPA

Una de las etapas más importante de la serie de procedimientos experimentales para conseguir el agente porógeno consiste en la síntesis del agente de transferencia de cadena RAFT llamado “CTPPA” es indispensable para poder dar continuidad a las etapas experimentales involucradas en el proceso de obtención del carbón activado

Cabe mencionar que la síntesis del agente se realizó en referencia a lo ya publicado en la literatura por diferentes grupos de investigación que es utilizado para monómeros de tipo acrílico [70] [71] [74] [75].

Una vez sintetizado el agente, se realizaron caracterizaciones por RMN ^1H y ^{13}C para comparar que efectivamente se tenían los desplazamientos químicos ya reportados en la literatura.

En la Figura 26, se presenta el espectro de RMN de protón del agente CTPPA. El análisis fue llevado a cabo en un equipo Bruker de 400 MHz en DMSO- d_6 .

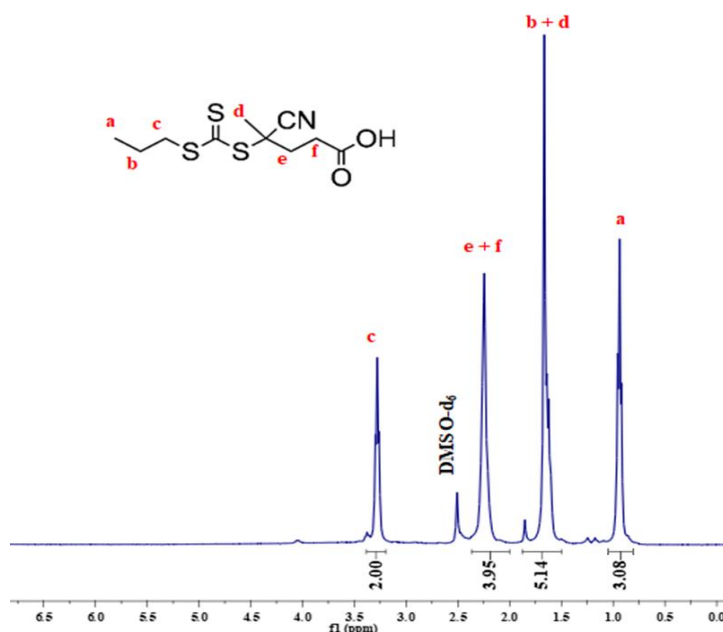


Figura 26 Espectro de ^1H RMN en DMSO- d_6 del agente RAFT CTPPA

Donde es posible apreciar la señal (**a**) a un desplazamiento químico $\delta = \sim 0.9 - 1$ ppm (3H) correspondiente al metilo del grupo Z. Las señales (**b + d**) se pueden observar a un $\delta = \sim 1.6$ ppm (5H) y corresponden a los metilos (-CH₃) y metilenos (-CH₂)

mientras que las señales (*e* + *f*) se detectan a un $\delta = \sim 2.3$ ppm (4H) y corresponden a los metilenos (-CH₂) pertenecientes a los grupos R del agente CTPPA. En cambio a un $\delta = \sim 3.2$ ppm (2H) se detecta la señal (*c*) que corresponde a los protones del metileno unido al tritio (-CH₂-SC=).

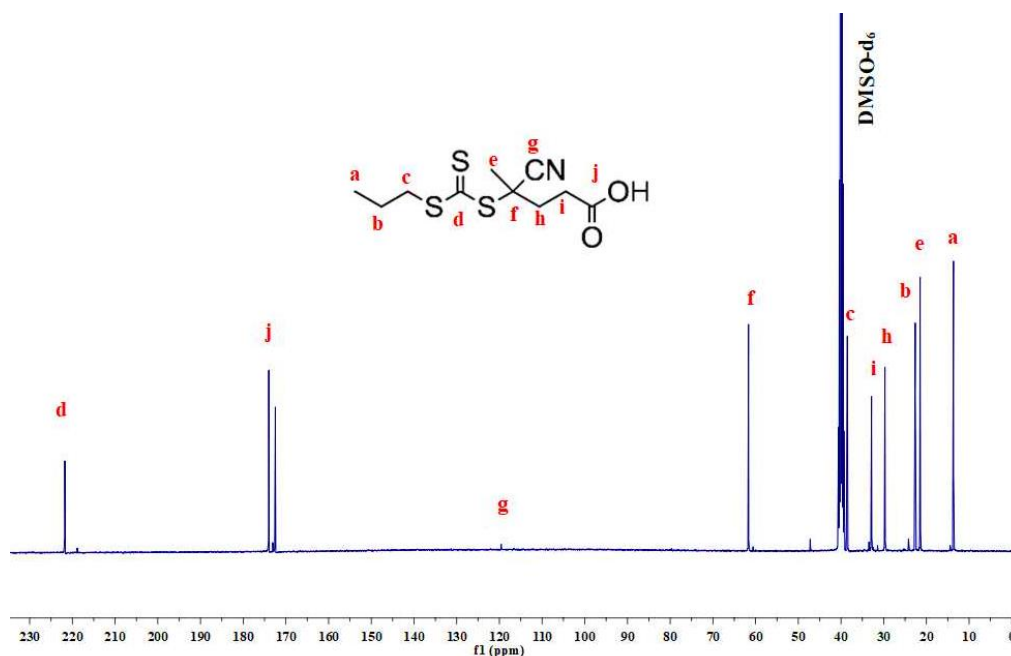


Figura 27 Espectro de RMN ¹³C en DMSO-d₆ Del agente RAFT CTPPA

El espectro de ¹³C (ver Figura 27) se realizó en solución con DMSO-d₆ como solvente deuterado, realizándose el estudio en el equipo mencionado anteriormente.

Las señales *a* y *e* con un desplazamiento químico $\delta = \sim 13$ y ~ 21 ppm corresponde al carbono de los metilos (-CH₃) del grupo Z y R respectivamente, las señales consecutivas entre (*h*, *i*) entre $\delta = \sim 22$ y ~ 38 ppm pertenecen a los carbono de metilenos (-CH₂). La señal (*f*) que corresponde al carbono cuaternario tiene un $\delta = \sim 61$ ppm. Por otra parte, la señal (*g*) que tiene un $\delta = \sim 120$ ppm es atribuido al carbono del grupo ciano (-CN). La señal (*j*) del grupo carboxilo (-COOH) se observa a un $\delta = \sim 175$ ppm. La señal del tiocarbonilo (-C=S) (*d*) se detecta a un $\delta = \sim 222$ ppm. Cabe mencionar que esta última señal es muy importante y un referente de la exitosa síntesis del agente CTPPA, porque la funcionalidad del agente RAFT depende de la presencia del grupo tiocarbonilo

En la señal (*j*) y a un desplazamiento en $\delta = \sim 175$ ppm se detecta una segunda señal que no debe estar presente en el agente CTPPA (al agente le corresponde una sola

señal en ese desplazamiento) y la señal (**g**) es de un menor tamaño a lo que corresponde y reporta la literatura. Este efecto lo observó recientemente *Thurecht* [75] y menciona que esa segunda señal es producto de la hidrólisis del grupo ciano. A través del análisis de RMN y Espectroscopía de masas pudo concluir que se produce la formación de amida a través de una hidrólisis catalizada por el ácido de la funcionalidad del ciano. La presencia del segunda señal en el espectro con un desplazamiento $\delta = \sim 175$ ppm es consistente con la presencia de una amida. Además sugiere que la presencia de agua actúa como un nucleófilo sobre el carbón electrofílico del grupo ciano. Produciendo la modificación de $-\text{C}\equiv\text{N}$ a $\text{O}=\text{C}-\text{NH}_2$. *Thurecht* indica que al tener el agente RAFT un protón ácido y a través de la presencia de agua (humedad) que se adquiere durante la manipulación o almacenamiento en ambientes acuosos, como es el refrigerador o congelador, la amida eventualmente se formará en condiciones de almacenamiento estándar. Por lo tanto propone almacenar el agente CTPPA en un recipiente hermético, mantenido alejado de la luz a -20°C .

Como previamente se mencionó, el análisis de RMN (ver Figura 27) se utilizó DMSO- d_6 como solvente el cual es conocido por ser severamente higroscópico, por lo tanto es probablemente que la hidrólisis del grupo ciano fue principalmente provocado por la humedad contenida en el solvente y no debido a un mal almacenamiento.

5.2 Síntesis del Macro agente PAMA-CTPPA

Las polimerizaciones con agente RAFT conduce a obtener polimerizaciones de carácter viviente, es decir, es posible obtener polímeros con polidispersidad estrecha, el incremento del peso molecular es lineal con respecto a la conversión, además de que el polímero obtenido adquiere las propiedades del agente RAFT, por lo tanto conserva la característica de desactivación reversible, haciendo posible que pueda continuar polimerizando al agregar más cantidad de monómero.

Con el agente CTPPA se realizaron dos reacciones de homopolimerización con el monómero AMA, el motivo de realizar una segunda homopolimerización fue porque el primer macro agente se agotó con las series de polimerizaciones realizadas para encontrar las condiciones de reacción adecuadas para seleccionar el látex con las

mejores características como agente porógeno, tales como diámetro de partícula, dispersidad, etc.

Las reacciones fueron en dioxano, utilizando ACVA como iniciador. Se obtuvo un polímero hidrófilo. Para su mejor conservación y manipulación, el polímero fue precipitado en éter etílico y posteriormente liofilizado.

Para determinar el peso molecular de los macro agentes se realizaron análisis por GPC, pero previo al análisis fue necesario realizar la técnica de metilación del polímero.

Los cromatogramas de GPC (ver Figura 28) de los dos macro agente PAMA demuestran curvas monomodales y dispersidades estrechas como se puede observar los valores en la Tabla 7. Los bajos valores de dispersidad indican cadenas de PAMA bien definidas propias de una polimerización RAFT, estos datos son indicativos de la eficiencia de la polimerización utilizando el agente de transferencia CTPPA.

Tabla 7 M_n y dispersidad (\mathcal{D}) de Macro agentes PAMA-CTPPA.

Macro agente	M_n $g.mol^{-1}$	\mathcal{D}
PAMA-1	8780	1.23
PAMA-2	12000	1.16

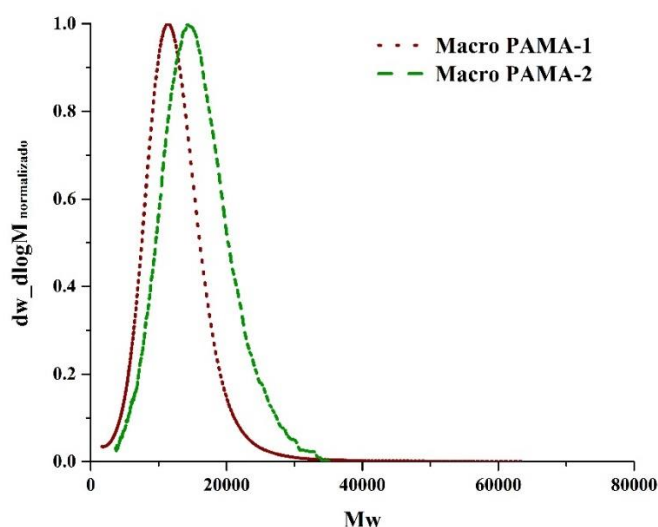


Figura 28 Cromatograma de GPC en THF de los macro agentes PAMA

Para comprobar que efectivamente se obtuvo el polímero se realizó un ^1H RMN utilizando metanol deuterado como disolvente.

En la Figura 29, se presenta el espectro ^1H RMN del macro agente PAMA-1. Se puede observar a un $\delta = \sim 1.2$ ppm y $\sim 1.8-2.0$ ppm las señales de metilo y metileno ($-\text{CH}_2, -\text{CH}_3$) correspondientes al polímero PAMA. Este resultado demuestra que se llevó a cabo la síntesis de polímero hidrófilo PAMA.

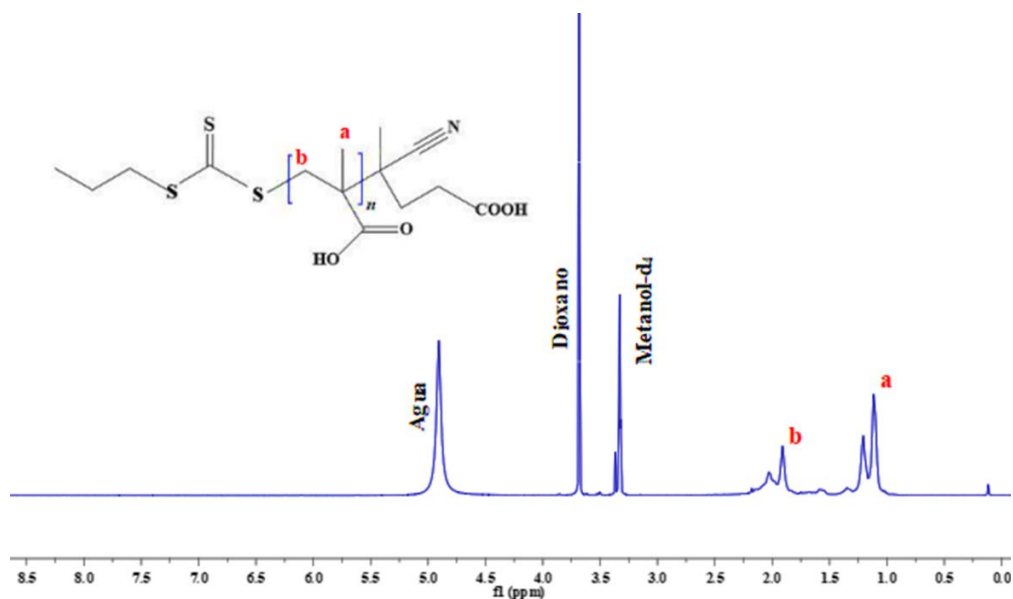


Figura 29 Espectro de ^1H RMN de Macro agente PAMA en metanol- d_4 .

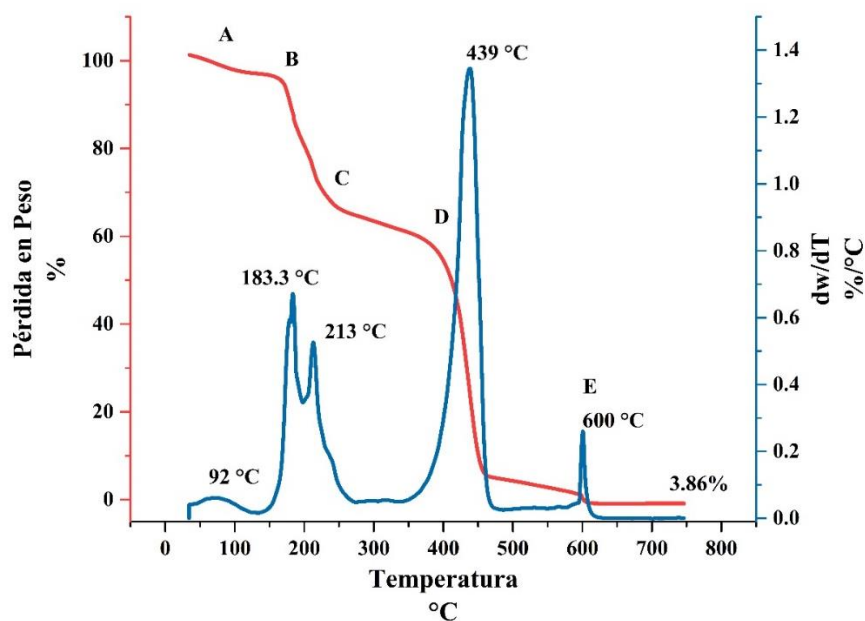


Figura 30 Termograma de TGA del Macro agente PAMA-2

Para conocer el comportamiento del macro agente PAMA a altas temperaturas y de que se tratara de un polímero termodegradable, se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) al macro agente PAMA-2, el cual es presentado en la Figura 30. Y es posible notar dos significativas pérdidas de peso relacionadas al polímero (213° y 439°C).

Existe una primera pérdida (**A**) que localizada cerca de los 90°C y corresponde a la eliminación de humedad presente en el macro agente PAMA. A 183°C (**B**) corresponde a la termólisis del agente RAFT; se ha identificado que al fundir el agente cerca de los 180°C ocurre la pérdida del grupo terminal que involucra la termólisis del enlace C-S y por consiguiente se pierde la actividad de propagación del grupo tritiocarbonato [59][76]. La pérdida cerca del 16% en peso es algo significativa para que sólo corresponda al agente RAFT, se puede atribuir que ésta pérdida de peso está acompañada de una incipiente descomposición térmica del PAMA[77]. Porque el PAMA presenta una buena estabilidad térmica hasta los 180°C, puesto que a temperaturas superiores empieza a sufrir cambios químicos [78].

Una pérdida importante (**C**) a 213°C está relacionada con una primera descomposición del PAMA, la cual es el resultado de la eliminación de las moléculas de agua, lo que ocasiona la descarboxilación de las fracciones –COOH y la formación de uniones de tipo anhídrido. En base a reportes, se puede preconizar que a una temperatura superior a los 200°C se promueve la formación de anhídridos cíclicos ocasionados por la ciclación de las cadenas del PAMA (ver Figura 31) por medio de su grupo ácido [79] convirtiéndose en anhídrido polimetacrílico.

A una temperatura cercana a los 439°C, se observa otro cambio significativo en el termograma del PAMA (ver Figura 30 **D**) lo cual corresponde a una segunda descomposición de la cadena polimérica. Esta descomposición es provocada esencialmente por la eliminación de CO y CO₂ por medio de un rompimiento de la cadena principal y la formación de una pequeña concentración de insaturaciones [78]. Se ha encontrado que a temperaturas superiores a 450°C el peso de la muestra permanece constante hasta que se obtiene un residuo de materia carbonosa [80]. Pero al hacer el cambio de atmósfera de nitrógeno a oxígeno a 600°C (**E**) ese residuo se pierde hasta reducirse a menos del 4% en peso.

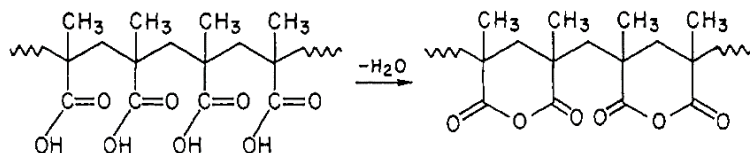


Figura 31 Ciclación del PAMA a anhídrido polimetacrílico

Tomado de la referencia [79].

5.3 Síntesis de agente porógeno

Como se mencionó en la parte experimental de este trabajo de investigación, se realizó una serie de reacciones de polimerizaciones con el fin de encontrar las condiciones óptimas para obtener un agente porógeno con las mejores características en cuanto diámetro de partícula, dispersidad del polímero (\mathcal{D}), etc.

Las polimerizaciones para obtener el agente porógeno se realizaron utilizando la estrategia PISA. El objetivo de utilizar esta técnica fue extender el macro agente hidrófilo –PAMA- mediante la técnica de polimerización “RAFT” en un proceso libre de surfactante. En esta etapa se utilizaron dos monómeros, uno es parcialmente solubles en agua (AN) y el otro considerado como insoluble (MMA) que al polimerizar ambos se convierten en un copolímero al azar poli (AN-co-MMA) insoluble en agua. De este modo se formó un copolímero en bloques con propiedad anfifílica, es decir una parte hidrófila (PAMA) se encontraba en contacto con el medio acuoso y la otra hidrófoba (PAN, PMMA) evitó el medio formando una especie de madeja u ovillo dejando expuesta la parte hidrófila, produciendo nanopartículas auto ensambladas con un núcleo hidrófobo y una coraza hidrófila (ver Figura 32).

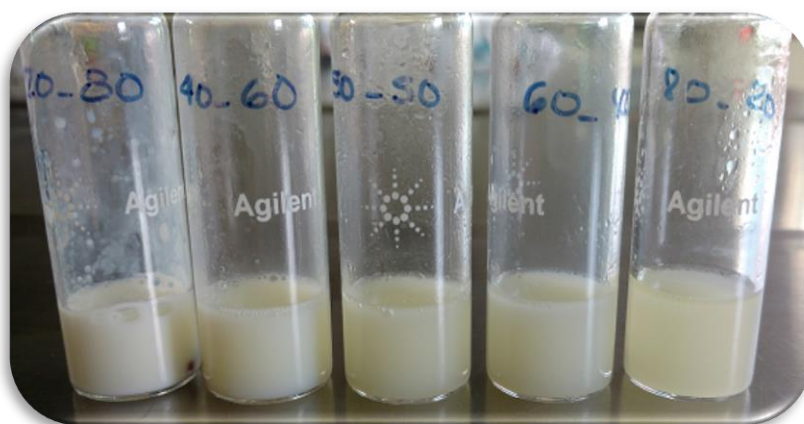


Figura 32 Serie de látex Poli (AMA-b-(AN-co-MMA)) obtenidos por PISA-RAFT

Una vez obtenida, las nanopartículas de polímero anfífilos auto ensambladas fueron caracterizadas y se seleccionaron aquellas de estrecha distribución de peso molecular y de menor diámetro como agente porógeno para el proceso de activación del carbón de cáscara de nuez.

5.4 Caracterización del agente porógeno.

Al igual que el macro agente RAFT, también fue necesario metilar los poli (AMA-*b*- (AN-*co*-MMA)) auto ensamblados con trimetilsilildiazometano para su análisis por GPC. El porcentaje de conversión de monómero fue calculado por gravimetría. La medición de diámetro de partícula se realizó por DLS. El látex con menor tamaño de partícula y dispersidad (\mathcal{D}) fue seleccionado para su análisis mediante ^1H RMN. Además, los datos obtenidos permitieron calcular la composición real de PAN: PMMA. Adicionalmente se realizaron análisis térmico gravimétrico (TGA) y micrografía de SEM.

Tabla 8 Serie de reacciones base para obtener el agente porógeno.

Muestra	[AN:MMA]	M_n <i>g.mol⁻¹</i>	Conversión %	\mathcal{D}	Diámetro Partícula <i>nm</i>
AN20_80	20:80	31,290	76.9	1.98	26.6 ^(60%) y 1.53 ^(40%)
AN40_60	40:60	24,010	55.3	1.72	30.6
AN50_50	50:50	24,940	56.8	1.39	38.4
AN60_40	60:40	17,110	47.7	1.42	34.1
AN80_20	80:20	15,110	42.3	1.30	22.8

En la tabla 8 se muestra la serie de látex obtenidos, en los cuales la variable aplicada fue la relación molar de monómeros [AN:MMA]. Que fue de 20:80, 40:60, 50:50, 60:40 y 80:20. El grado de polimerización que es la relación monómero/macro agente PAMA fue constante de 500 unidades lo mismo que la concentración en sólidos para toda la serie (20%).

Se puede apreciar en los resultados (ver Tabla 8) que existe una influencia de la concentración del AN en el comportamiento del M_w (ver Figura 33), en porcentaje de conversión y el diámetro de partícula (ver Figura 34). En general a mayor proporción de AN en las reacciones, la conversión disminuye.

Una explicación a éste comportamiento puede estar basada en la alta solubilidad del AN en el agua (7.35 mL/100 mL) que es mayor en comparación al MMA (1.59 mL/100 mL).

Ésta explicación está basada en un estudio realizado por Qun Lu y colaboradores [81] sobre el efecto de la solubilidad del AN en agua y su limitada conversión de ese monómero en polimerización por suspensión. En dicho estudio se observó que la cantidad de AN disminuye de la fase orgánica conforme se aumenta la proporción de agua en relación a los monómeros. Esto indica que el AN disuelto en la fase acuosa no se transfiere de nuevo a la fase orgánica dentro de micelas para la polimerización, por lo tanto la conversión disminuye a medida que aumenta la relación agua/monómero, porque la polimerización se produce en la fase orgánica. Por lo tanto al no transferirse el AN disuelto en agua a la fase orgánica en las micelas de igual manera no lo hará a la fase polimérica ya que PAN es insoluble en AN [82]. Por lo tanto la disponibilidad del AN para la polimerización se ve afectada por el medio de reacción. Y ésta a su vez se ve reflejada en la conversión que es directamente proporcional al peso molecular, es decir a mayor conversión alcanzada, los pesos moleculares obtenidos serán mayores, por lo tanto el tamaño de partícula también se vuelve superior.

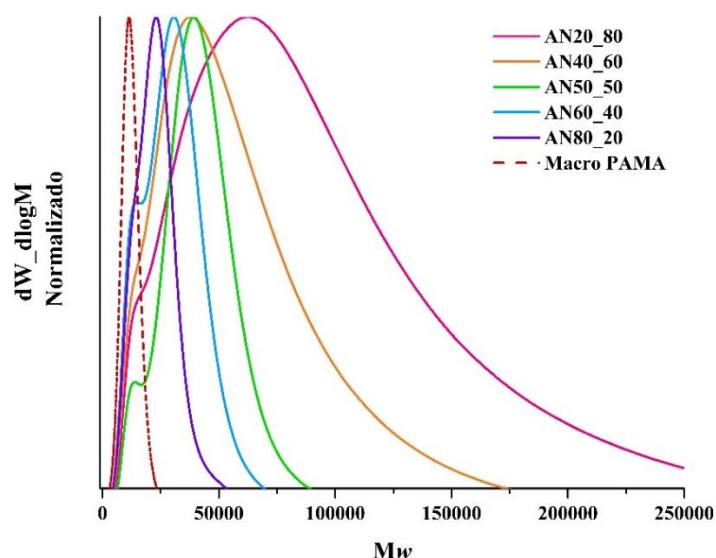


Figura 33 Cromatograma de GPC en THF en relación al peso molecular de la serie de reacciones base para obtener el agente porógeno.

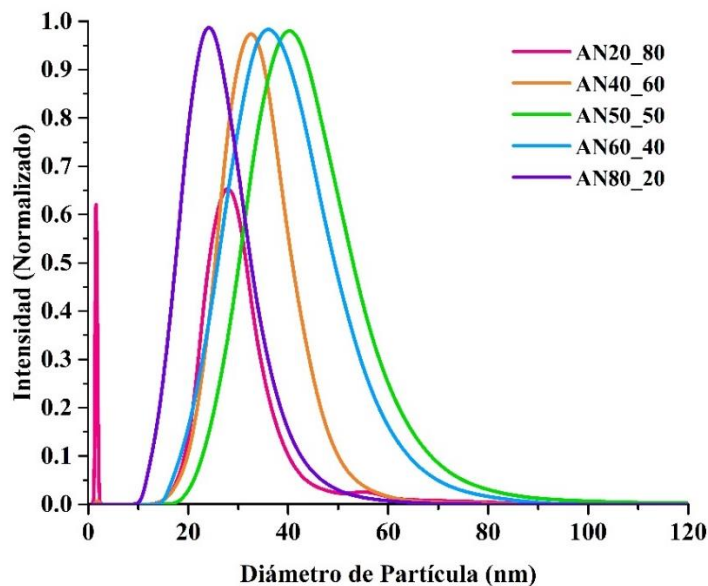


Figura 34 Distribución de tamaño de partícula de la serie de reacciones base para obtener el agente porógeno.

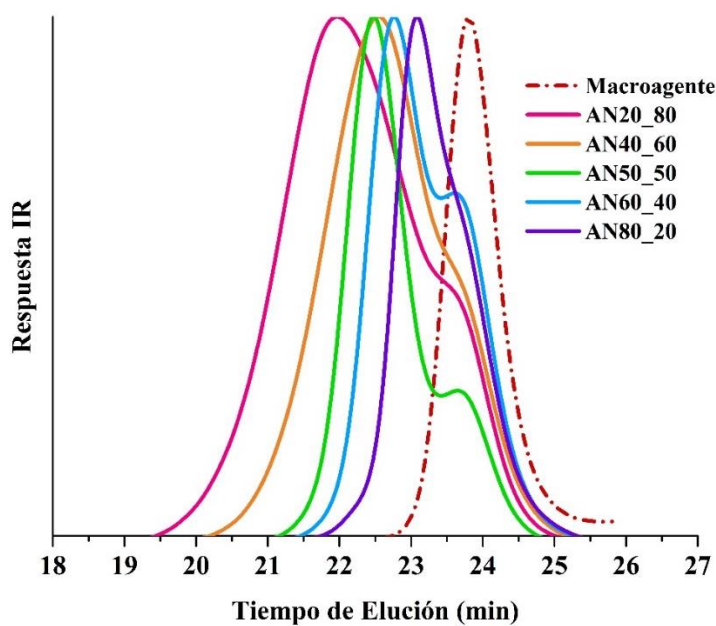


Figura 35 Cromatograma de GPC en THF en relación al tiempo de retención de la serie de reacciones base para obtener el agente porógeno.

Los resultados de pesos moleculares obtenidos de GPC demostraron que se logró una extensión de cadena del PAMA, al existir un aumento en el número de pesos moleculares de los Copolímero. Además, los cromatogramas de la Figura 35 sobre el

tiempo de retención confirma el carácter viviente de las polimerizaciones donde se puede notar un desplazamiento de los pesos moleculares hacia menores tiempos de retención. Sin embargo es de notar en los cromatogramas de GPC en donde hay mayor cantidad de MMA presentan un hombro como si se tratara de una doble población de pesos moleculares. La curva de hombro cae en el área de bajos pesos moleculares correspondientes y está atribuida al macro agente PAMA, esto probablemente se debe a que el MMA al ser un monómero más hidrófobo que el AN tiende a reaccionar a una velocidad mucho más rápida que el AN el cuál al tener una solubilidad mayor en agua, como ya se mencionó, su polimerización es más lenta. Este mismo efecto se observa cuando es a mayor la cantidad de AN disponible en el medio, la velocidad de polimerización de la reacción disminuye promoviendo que más unidades de AN se unan al macroagente. Esto también se puede atribuir con la relación reactividad de ambos monómeros siendo 1.6 para MMA y 0.3 para AN. *Reddy et al* observaron ese mismo efecto [83] al copolimerizar en emulsión convencional y microemulsión. Reportaron que a mayor cantidad de AN menor el grado de conversión y atribuyeron esa baja conversión a la reactividad y solubilidad de los monómeros al agua. Esa información evidenció el efecto de la proporción de MMA y AN sobre la velocidad de la polimerización y confirmó nuestra observación. En base a los resultados obtenidos de la serie de polimerizaciones, se determinó que la reacción identificada como AN80_20 es la ventana de operación de trabajo más adecuada para utilizar como agente porógeno, al tener menor tamaño de partícula y dispersidad más estrecha.

Posteriormente a la serie de reacciones exploratorias llevadas a cabo con el PAMA-1 se volvió a polimerizar la reacción AN80_20 con el macro agente PAMA-2 respetando las mismas condiciones de reacciones y el polímero fue caracterizado. Los resultados obtenidos de esa nueva polimerización son presentados en la tabla 9.

Tabla 9 Resultados de Caracterización de látex AN80_20

Caracterización		
GPC PAMA	M_n	12000 g.mol ⁻¹
	D	1.16
GPC AN80_20	M_n	14486 g.mol ⁻¹
	D	1.29
DLS	Dp	30.4 nm
RMN ¹ H	[AN:MMA]	[56:18]
Gravimetría	% conversión	48%

En la Figura 36 al igual que el cromatograma de la Figura 33, es posible notar que el tiempo de retención del polímero aislado del látex AN80_20 es menor al del macro agente, confirmando de esta manera que se realizó la extensión de cadena y la formación del Copolímero. Con respecto a la distribución de promedio de tamaño de partícula (ver Figura 37), se obtuvo una gráfica monomodal con un promedio de diámetro de partícula de 30.4 nm.

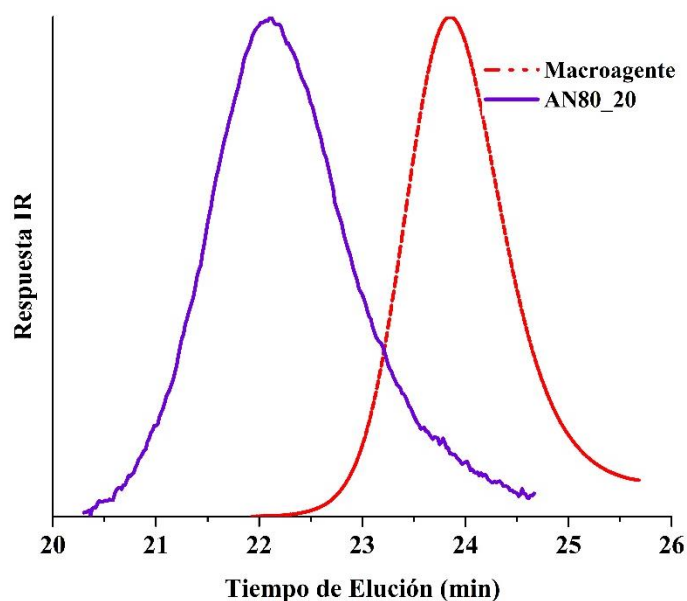


Figura 36 Cromatograma de GPC en THF de Macroagente PAMA-2 y AN80_20

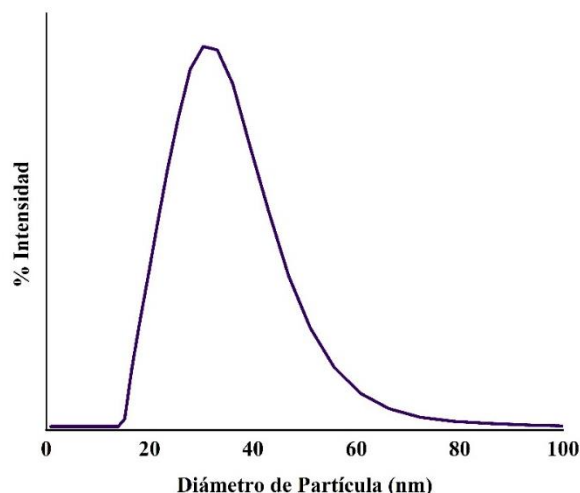


Figura 37 Distribución de tamaño de partícula de látex AN80_20

Además el polímero aislado del látex AN80_20 fue caracterizado por RMN para determinar la composición del copolímero. Como se observa en la Figura 38. El espectro de ^1H demuestra los desplazamientos químicos del copolímero. El metilo ($-\text{CH}_3$) del PMMA se observa a $\delta = \sim 3.5$ ppm, mientras que el metino ($-\text{CH}$) del PAN se detecta a $\delta = \sim 3.3$ ppm. A partir de los integrales de los picos **b** correspondientes al metino de PAN y **e** el metilo del PMMA se determinó la relación molar (ver Fórmula 1) real del polímero contenido en el núcleo de las partículas fue calculada de [PAN: PMMA] siendo de [56:18].

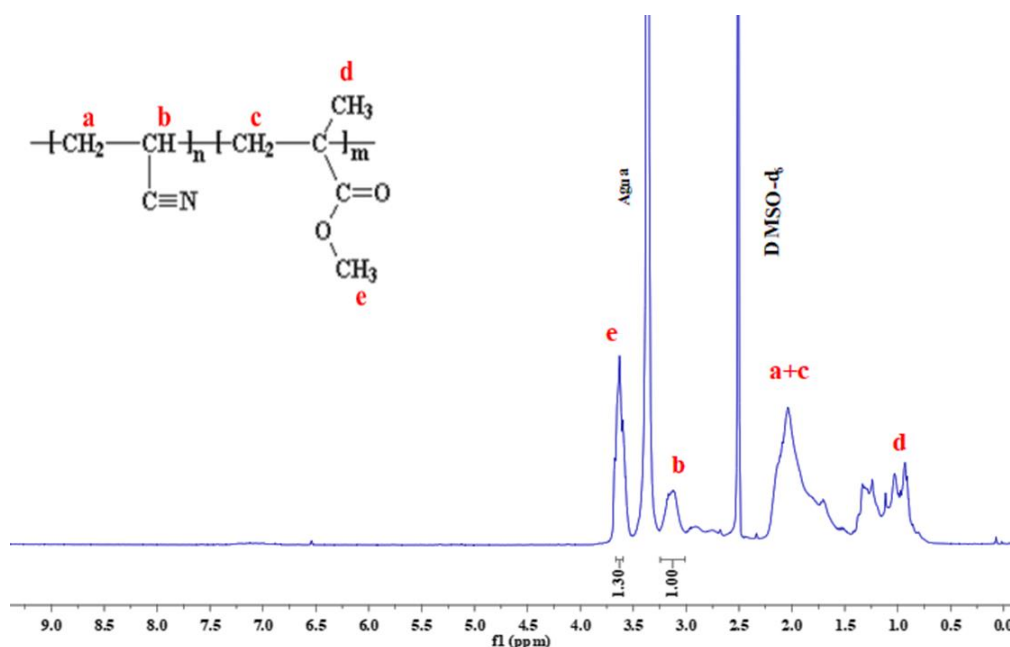


Figura 38 Espectro de RMN ^1H en DMSO-d_6 del látex AN80_20.

Con estos datos obtenidos y al compararse con el látex obtenido en la reacción de la serie, se puede notar que el comportamiento es similar, por lo que se puede decir que es un sistema reproducible.

$$\int_{\text{MMA}} = \frac{\int \text{CH}_3}{\#^1\text{H}} \quad \int_{\text{AN}} = \frac{\int \text{CH}}{\#^1\text{H}} \quad \int_{\text{T}} = \int_{\text{MMA}} + \int_{\text{AN}}$$

$$\chi_{\text{MMA}} = \frac{\int_{\text{MMA}} * 100}{\int_{\text{T}}} \quad \chi_{\text{AN}} = \frac{\int_{\text{AN}} * 100}{\int_{\text{T}}}$$

$$[\text{MMA}] = \frac{\chi_{\text{MMA}} * 20}{100} \quad [\text{AN}] = \frac{\chi_{\text{AN}} * 80}{100}$$

*Fórmula 1 Secuencia de fórmulas para calcular la relación de composición
[AN:MMA]*

Otra de las caracterizaciones realizadas al agente porógeno, fue de microscopía STEM con la finalidad de conocer su morfología. En la Figura 39 se observa la morfología tipo esférica del agente porógeno con un promedio de 37.5 nm de diámetro. Además se observa un comportamiento de tipo asociativo es decir, el Copolímero al tener la característica anfifílica tiende a formar agregados al estar en una solución acuosa. Estos agregados son debido a que el bloque hidrófobo (PAN-co-PMMA) evita estar en contacto con el agua. [84]

Además el látex AN80_20 fue analizado con termogravimetría, para conocer la estabilidad térmica del Copolímero poli (ANA-*b*-(PAN-co-PMMA)) anfifilo a altas temperaturas. De acuerdo al termograma de la Figura 40, existen importantes pérdidas de peso en un amplio rango de temperaturas.

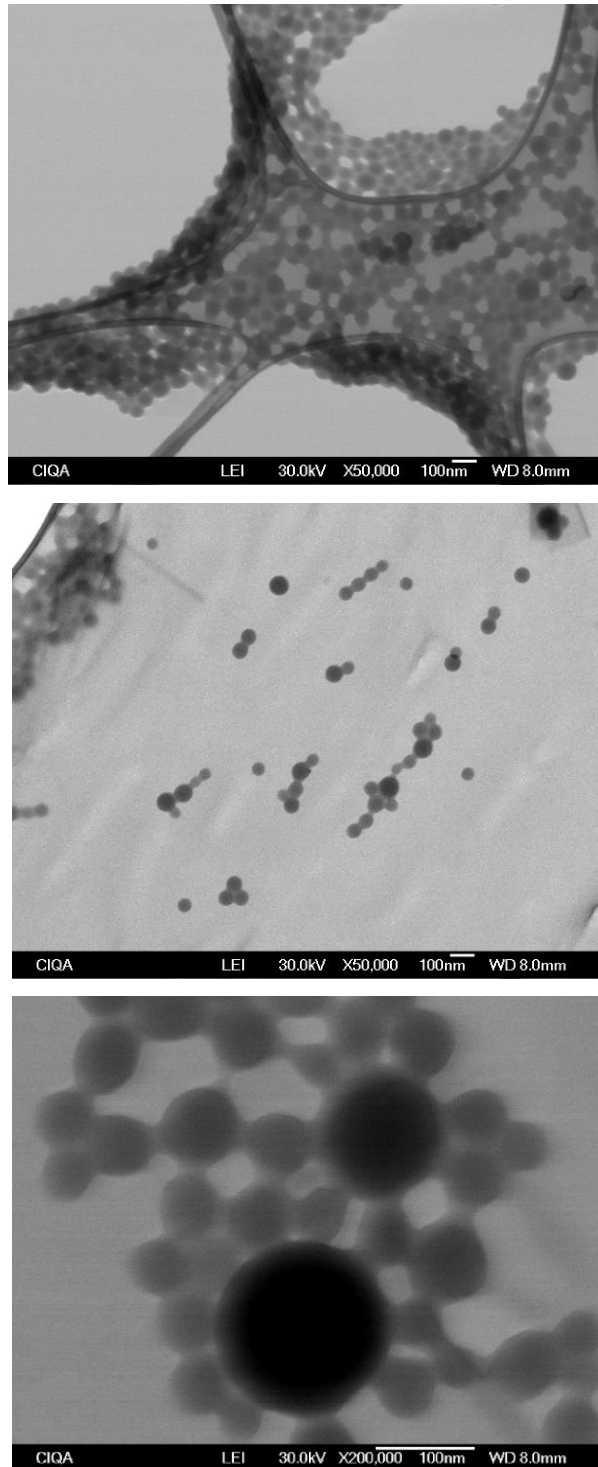


Figura 39 Serie de Micrografías STEM de las partículas de agente porógeno AN80_20

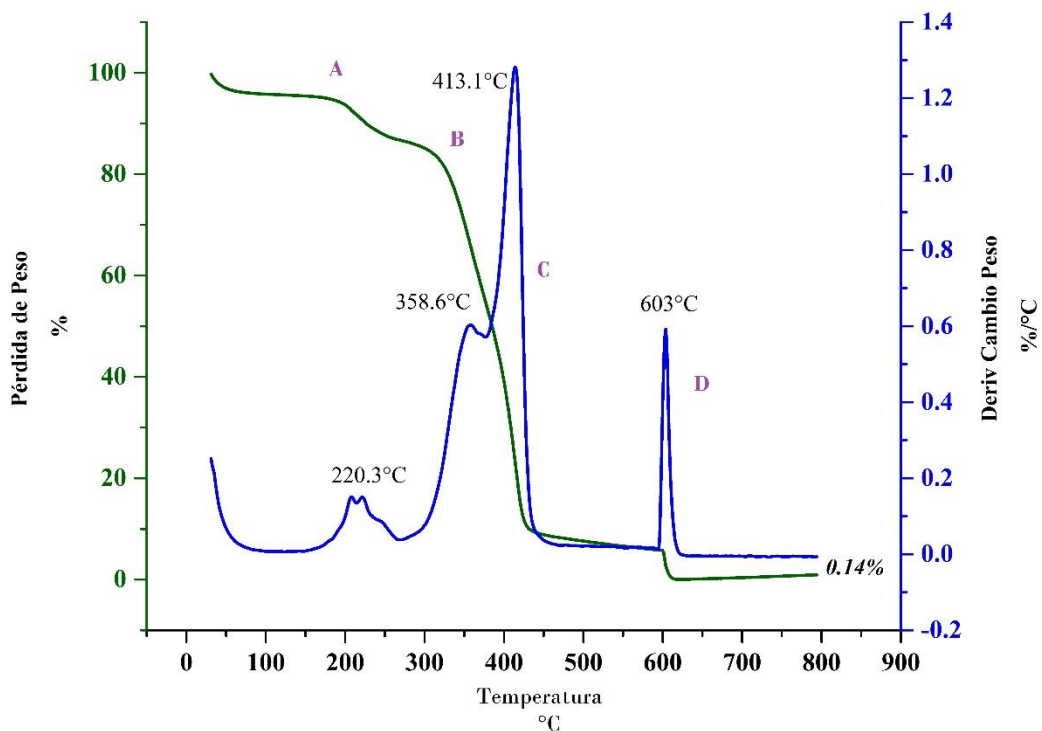


Figura 40 Termograma de TGA del látex AN80_20.

Tal como se observó en el termograma del macro agente PAMA-2 previo a los 100°C se observa un ligero cambio de pendiente relacionado a la eliminación de agua probablemente atribuida a la humedad del ambiente al ser una pérdida de peso casi imperceptible, puesto que el agente porógeno fue secado a vacío. Las pérdidas de peso significativas empiezan cerca de los 200 - 220°C(A) y se atribuye a la descomposición de los grupos metilos (-CH₃) tanto del PMMA y PAMA, en este mismo rango el PAMA empieza su primera degradación en forma de anhidración. El bloque del Copolímero formado por PAN-co-PMMA (B) empieza su ciclación cerca de los 300-360°C, como se mencionó en la revisión bibliográfica (ver Figura 9), el proceso de ciclación llega a su máximo. Con la ciclación se reducen la cantidad de defectos estructurales formados en el final del material carbonoso. En 350°C se produce una oligomerización del grupo nitrilo que produce volátiles NH₃, HCN, CH₃CH, etc. Estos mismos volátiles acompañan a las reacciones involucradas en la creación de enlaces entre nitrógeno y carbono libres que no lograron formar ciclos con el PMMA (ver Figura 8 de antecedentes). Al llegar a los 400°C (C), en el PMMA se produce el inicio de rotura dentro de la cadena polimérica produciendo su descomposición final, coincidiendo con la segunda degradación del PAMA producida por la eliminación de CO y CO₂.

Para el PAN después de la oligomerización, ocurre un segundo estado de degradación térmica (*D*), dicho cambio empieza cerca de los 500°C. Para los 790°C el PAN sufre una degradación final. En esta etapa, si se controla el proceso, es posible producir fibras de carbón por que la evolución del ciclo llega a convertirse en carbón puro. En el termograma no es posible observar esta evolución, porque en el análisis a los 600°C se realizó el cambio de atmósfera de nitrógeno a oxígeno.

Una prominente característica del Copolímero PAN-*co*-PMMA es que presenta una buena resistencia a la destrucción térmica y oxidativa a altas temperaturas. Pues cerca de los 400°C se inician las degradaciones principales de los polímeros.

A causa de que el PMMA no es carbonizable, su forma de descomposición es en forma de gases, siendo capaz de desplazarse a través de las altas viscosidades del mismo Copolímero poli(AMA-*b*-(AN-*co*-MMA)) contribuyendo así a la formación de la estructura porosa del CA [52][85][86][87][88].

En la Figura 41 es notable observar la formación de poros en el poli (AMA-*b*-(AN-*co*-MMA)) consecuencia de lo descrito en el párrafo anterior, después de haber sido sometido el polímero al proceso de activación bajo las mismas condiciones que el compuesto, se obtuvo un material carbonoso poroso, por la contribución del PAMA y PAN y la porosidad por el PMMA. En la micrografía (A) de la Figura 41 se observa un ampollamiento como incipiente formación de poro, en cambio, en la micrografía (B) la formación del poro es total.

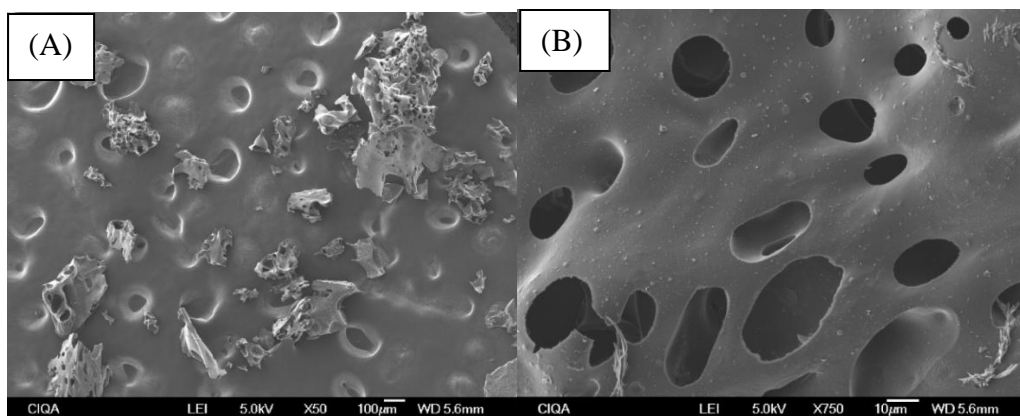


Figura 41 Morfología del agente porógeno activado bajo las mismas condiciones para obtener CA.

5.5 Carbonización y activación

Con el proceso de carbonización o pirólisis se obtuvo un 35% de material carbonoso, resultado obtenido por gravimetría con respecto al peso de la materia prima pre-carbonización y el material post-carbonización. El porcentaje es muy similar al que obtuvieron en el trabajo de *Leblanc et al* [18] al someter a pirólisis la cáscara de nuez a la misma temperatura que éste trabajo (500 °C), ellos reportaron un resultado de 34.5% de material carbonoso. Lo que señala que el proceso de carbonización realizado es reproducible y estable.

Para conocer el comportamiento térmico altas temperaturas de la cáscara de nuez pecan, se realizó un análisis termogravimétrico (TGA), a causa de que los tratamientos de los procesos de carbonización y activación se realizaron a 500°C y 700°C respectivamente.

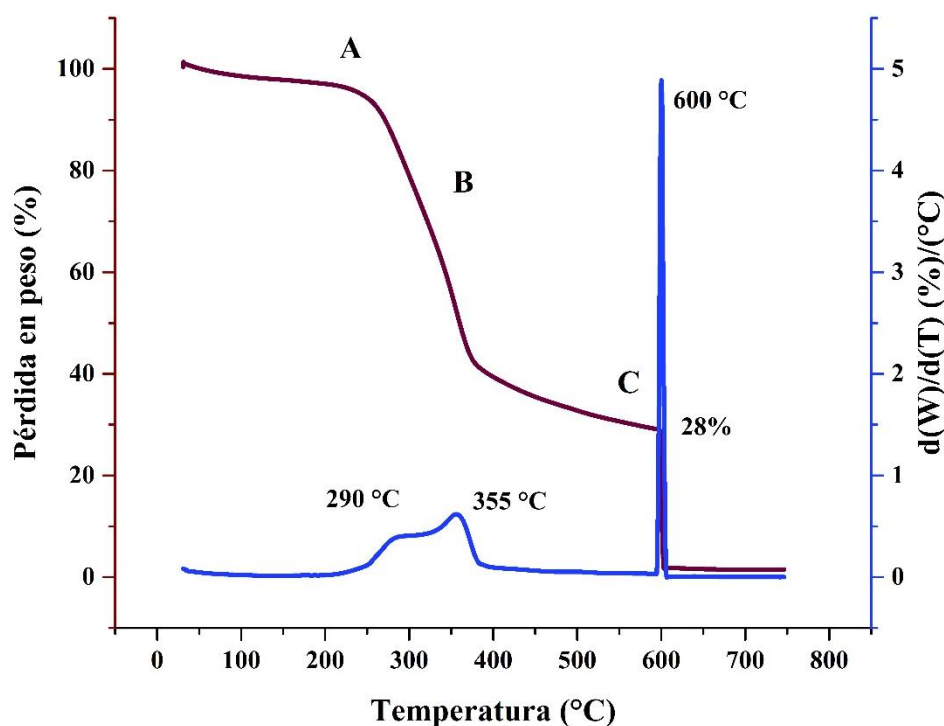


Figura 42 Termograma de TGA de Cáscara de Nuez Pecan.

El termograma de la Figura 42 muestra las diferentes pérdidas de peso de la cáscara. Y tal como se mencionó en los antecedentes la cáscara de nuez pecan está compuesta en su mayoría por el complejo lignocelulósico, y las pérdidas identificadas con letras en el termograma están relacionadas a la degradación de este complejo.

Cerca de los 100°C se observa una pérdida atribuida a la eliminación de humedad contenida en la cáscara. Esa cantidad corresponde a lo observado mientras se realizó el proceso de secado de la cáscara de nuez previo a la carbonización, y de acuerdo a los cálculos realizados corresponde a un 6.2% de contenido de humedad.

Pero la descomposición general de la cáscara de nuez está acompañada por una serie de reacciones de despolimerización. El inicio de ruptura de enlaces químicos se realiza a temperaturas superiores a los 250°C (**A**) y la velocidad de ruptura es proporcional al aumento de temperatura. Cerca de los 200°C se eliminan compuestos volátiles como CO₂, agua ligada en forma de vapor y trazas de compuestos orgánicos. La celulosa es la principal responsable de la producción de estos volátiles. A 450°C todos los volátiles se han eliminado [89].

La hemicelulosa es térmicamente menos estable que la celulosa y se empieza a descomponer fácilmente. La principal pérdida de peso de la hemicelulosa tiene un máximo los 290°C, pero la descomposición puede ser entre 220-315°C e involucra desprendimiento de gases no combustibles. La mayor cantidad de ácido acético liberado en la pirolisis es atribuida a la desacetilación de la hemicelulosa. [89][90]

El área señalada como (**B**) en el termograma, abarca la región de temperaturas en donde se degrada la celulosa. La degradación ocurre a través de las reacciones de deshidratación, hidrólisis, oxidación, descarboxilación y transglicosilación. La mayor pérdida de peso de la celulosa se realiza cerca de los 355°C. Con la degradación térmica de la celulosa aparecen los radicales libres y se forman los grupos carbonilo, carboxilo e hidroperóxidos [89].

Del complejo lignocelulósico, la lignina es la más difícil de descomponer, el rango de temperatura puede abarcar desde la temperatura ambiente hasta los 900°C, por eso en el termograma se hizo el señalamiento (**C**) a altas temperaturas. Esto sucede porque la lignina está constituida en mayor parte por anillos aromáticos con ramificaciones, por lo tanto la degradación ocurre en un amplio rango de temperatura. [90]

Se puede considerar de una manera general que la reacción de descomposición de la lignina empieza alrededor de los 200°C ocurriendo reacciones de deshidratación. Cerca de los 300°C las cadenas alifáticas unidas a los anillos aromáticos como ramificaciones empiezan a separarse. La posible formación del enlace carbón-carbón (C-C) entre las unidades estructurales de la lignina para formar ciclos se realiza alrededor de los 370-400°C [89]. La volatilización de las ramificaciones alifáticas es favorecida al incrementar la temperatura, por lo tanto la pirolisis de la lignina siempre

produce altas cantidades de carbón [91] y llega a producir mayor cantidad de carbón residual que la pirolisis de la celulosa [92]. Ese proceso de volatilización se observa a los 600°C previo al realizar el cambio de atmósfera de nitrógeno a oxígeno en el análisis de TGA de la cáscara de nuez. El porcentaje de material carbonoso es relativamente (cerca a los 28%). Por este motivo la cáscara de nuez se puede considerar como un excelente precursor de material carbonoso al estar constituido en un 70% por lignina.

Con respecto a los tratamientos térmicos (secado y pirolisis) a los que fue sometida la cáscara de nuez sufrió modificaciones en su composición química como se puede ver en el TGA (ver Figura 42). Esos cambios no solo fueron reflejados en la composición de ese material sino también en su morfología tal como fueron observados en las micrografías de microscopía electrónica de barrido.

Las micrografías de la Figura 43 se observa la superficie de la materia prima sin modificación alguna. Se puede describir como una superficie no porosa.

En cambio la micrografía mostrada en la Figura 44 que corresponde al carbón de cáscara de nuez y que fue identificado como C500-60, es notorio el efecto del proceso de carbonización sobre la materia prima. La generación de poros como se mencionó en el análisis de termograma de la Figura 42 es provocado principalmente por el complejo lignocelulósico, esencialmente está asociado a la descomposición de la celulosa y hemicelulosa que a 500°C se desprenden de la materia prima, al mismo tiempo existe eliminación de gases como H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , vapor de agua e incluso formaldehído, ácido acético provocando la generación de poros en la superficie de la misma [93]. El tamaño de los poros generados durante la carbonización están en un promedio de 1.2 μm . Y se puede considerar como la estructura primitiva del CA.

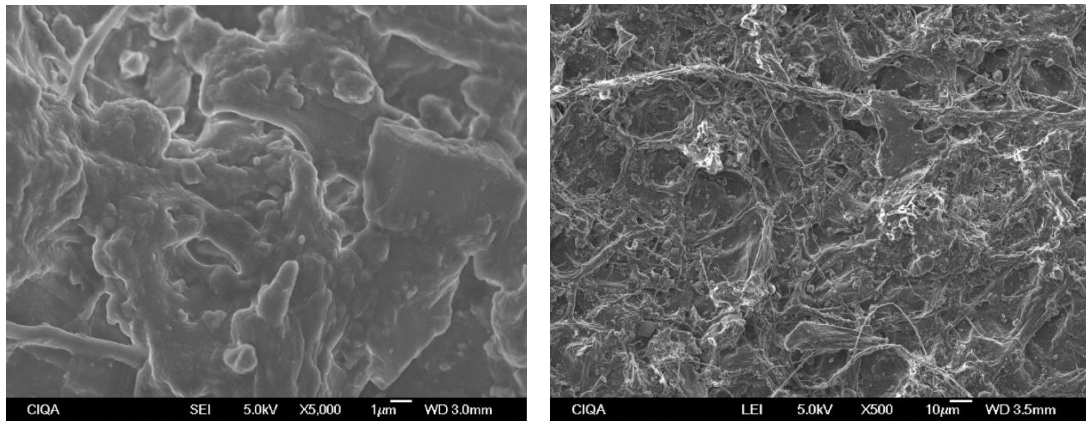


Figura 43 Micrografía SEM de la Superficie de la cáscara de nuez sin tratamientos térmicos.

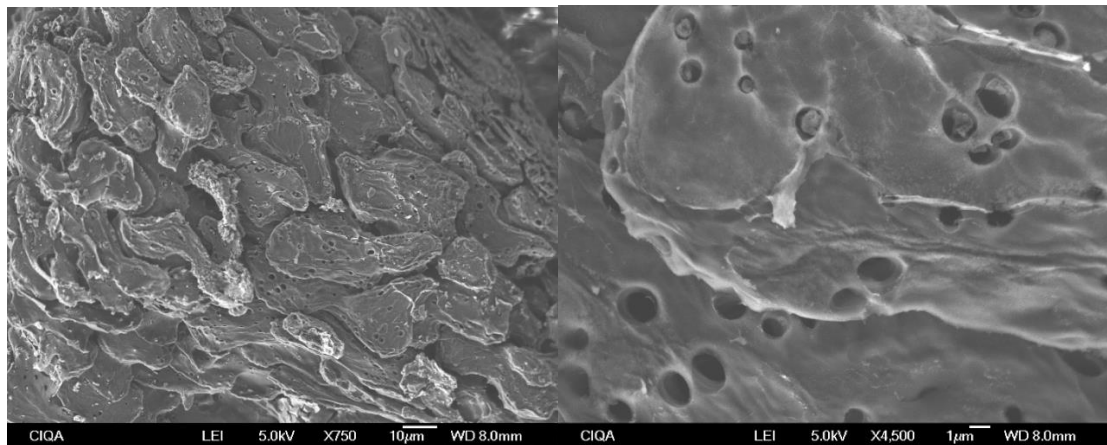


Figura 44 Superficie del material carbonoso C500-60 sin impregnación

La morfología observada en la Figura 44 fue utilizada de manera provechosa para realizar la impregnación del agente porógeno sobre el material carbonoso.

Como se mencionó en la metodología, la impregnación consistió en poner en contacto por medio de agitación magnética el carbón con el látex AN80_20 para poder introducir las partículas porógenas en las cavidades del material carbonoso y a su vez funcionarían como recubrimiento sobre la superficie del carbón. En la Figura 45 se presenta el resultado de la impregnación del látex sobre el material carbonoso, donde es posible observar que algunas de las partículas porógenas efectivamente se quedaron adheridas sobre la superficie del carbón al presentar una especie de ampoulas. Por otra parte las nanopartículas del látex pueden incorporarse al interior del material carbonoso puesto que ese último presenta macroporos con diámetro

promedio alrededor de $1.2\mu\text{m}$ vs. 30 nm de las nanopartículas. Sin duda, eso provoca una morfología porosa tanto al interior como en el exterior del carbón.

Tomando en cuenta que el compuesto fue sometido a un proceso de liofilización a alto vacío para remover el agua del látex, se puede afirmar que las nanopartículas fueron afectivamente adheridas a la superficie del material carbonoso.

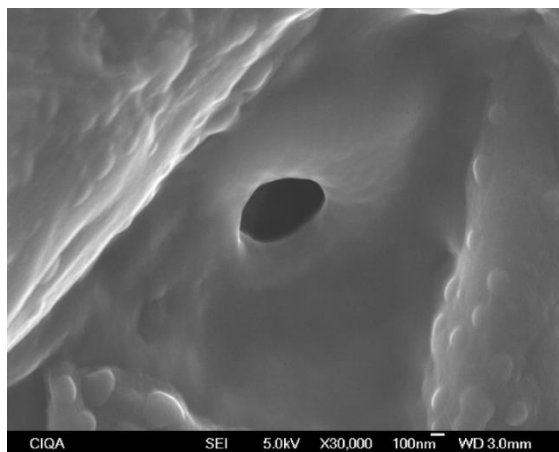


Figura 45 Superficie del C500-60 impregnada con el agente porógeno.

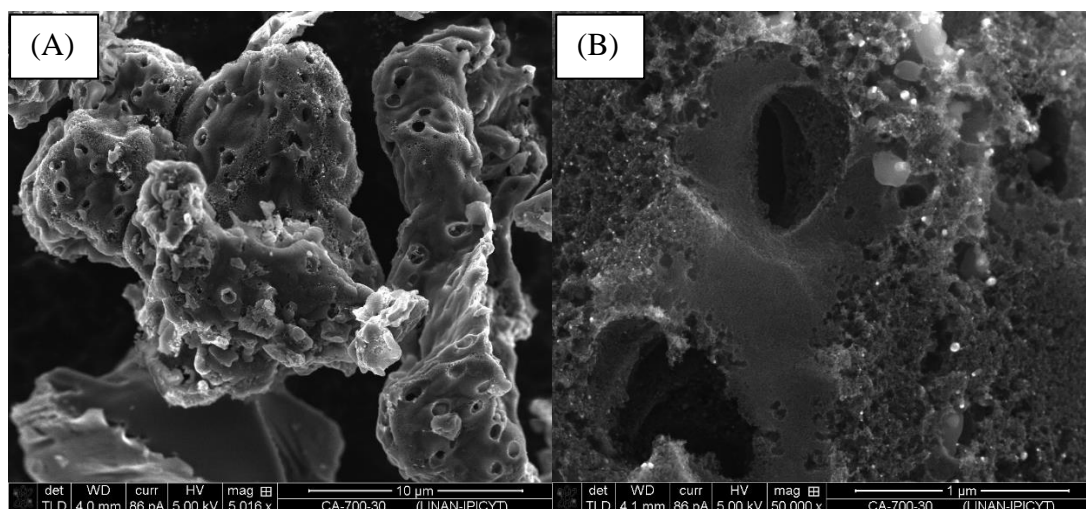


Figura 46 Micrografías SEM de la muestra CA700-30, carbón activado sin impregnación de agente porógeno (A) 5,000X, (B) 50,000X.

Para tener una referencia de cómo es la morfología de un CA sin haber sido impregnado con el agente porógeno, se realizó la activación de un material carbonoso a las mismas condiciones que los CA que fueron impregnados (700°C por 30 minutos en atmósfera de vapor de agua) y fue identificada como CA700-30.

Las micrografías de la Figura 46 pertenecen a la muestra CA700-30. En la micrografía (A) se observa una morfología de aspecto y tamaño de poro similar a la muestra carbonizada, pero a 50,000X (B) el CA presenta una porosidad más

desarrollada de un promedio de tamaño de 58 nm. Cabe mencionar que la muestra carbonizada de la Figura 44 carece de éste tipo de morfología. La porosidad es el resultado del efecto de la alta temperatura y el efecto del vapor de agua sobre la superficie, que a la vez genera la microporosidad que promueve la funcionalidad del CA

Teniendo la muestra de referencia, se realizó el análisis en SEM para determinar el efecto del agente porógeno sobre el material carbonoso posterior al tratamiento térmico del proceso de activación y los resultados fueron reveladores.

La Figura 47 corresponde a las micrografías del CA obtenido a una relación de [1:0.1] de carbón respecto al agente porógeno. A pesar de ser una impregnación con una baja concentración de agente porógeno es notable la generación de una estructura de tipo esponja.

La micrografía Figura 47 (A) a 25 000X muestra una superficie macroporosa, pero a mayores aumentos (150 000X) como se muestra en la micrografía Figura 47 (B) se observa una porosidad de menor tamaño de poro en promedio de 27 nm de diámetro.

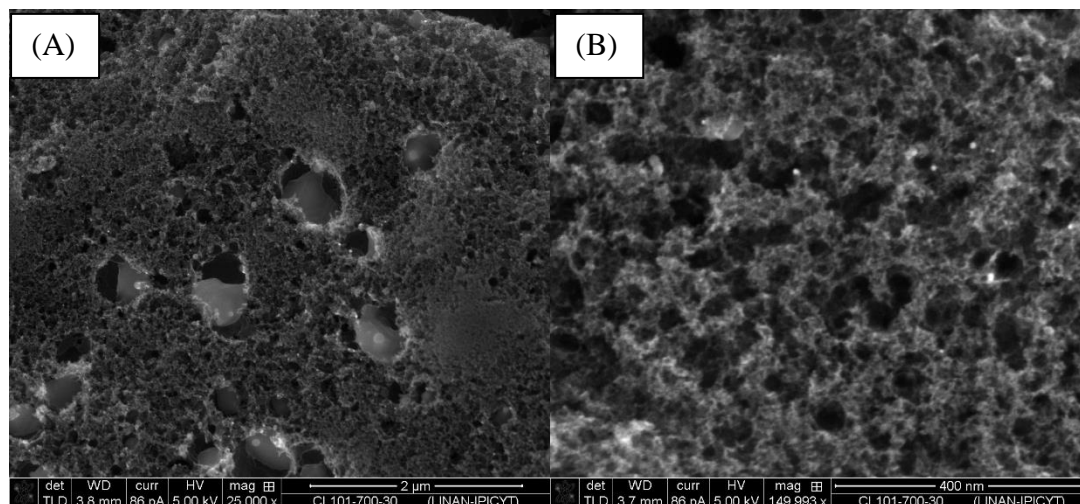


Figura 47 Micrografías SEM de la muestra CA [1:0.1] (A) 25,000X. (B) 150,000X

El CA obtenido en una relación [1:0.5] de agente porógeno en proporción al carbón En la Figura 48 (A) a simple vista se aprecia una gran variedad de tamaño de poros, pero a mayores aumentos como en la Figura 48 (B) que está a 150,000 magnificaciones presenta una morfología más homogénea en cuanto al tamaño de poro que es cerca de los 30 nm en promedio, coincidiendo con el tamaño promedio obtenido por DLS de la nanopartícula del agente porógeno utilizado en la etapa de impregnación.

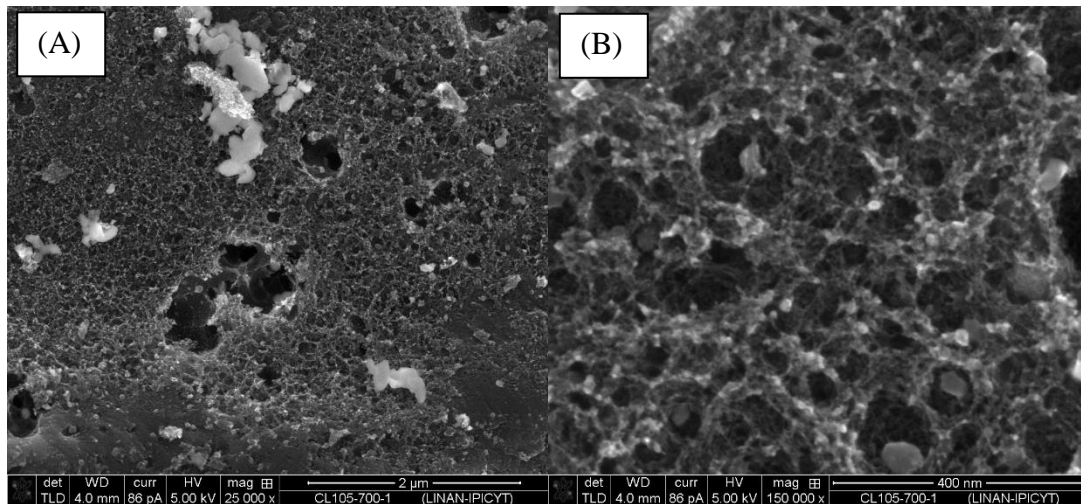


Figura 48 Micrografías de SEM de CA [1:0.5] (A) 25,000X. (B) 150,000X

El tipo de porosidad obtenida en el CA [1:0.75] se muestra en las micrografías de la Figura 49. A un aumento de 25,000X (ver Figura 49 A) se revela una morfología de tipo esponja, y al medir el diámetro de los poros de la imagen de la Figura 49 (B) se tiene un promedio de 29 nm.

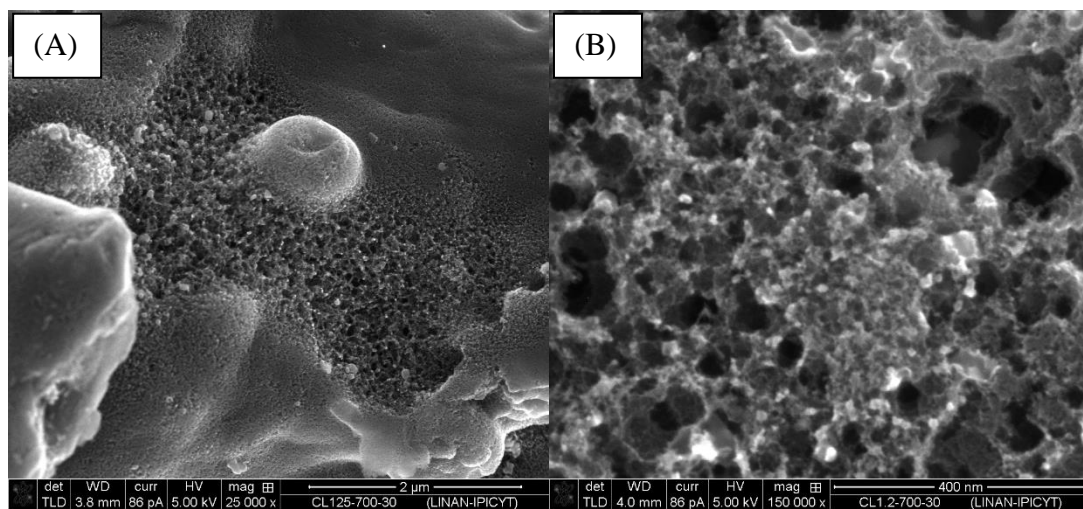


Figura 49 Micrografías de SEM de la muestra CA [1:0.75] (A) 25,000X (B) 150,000X

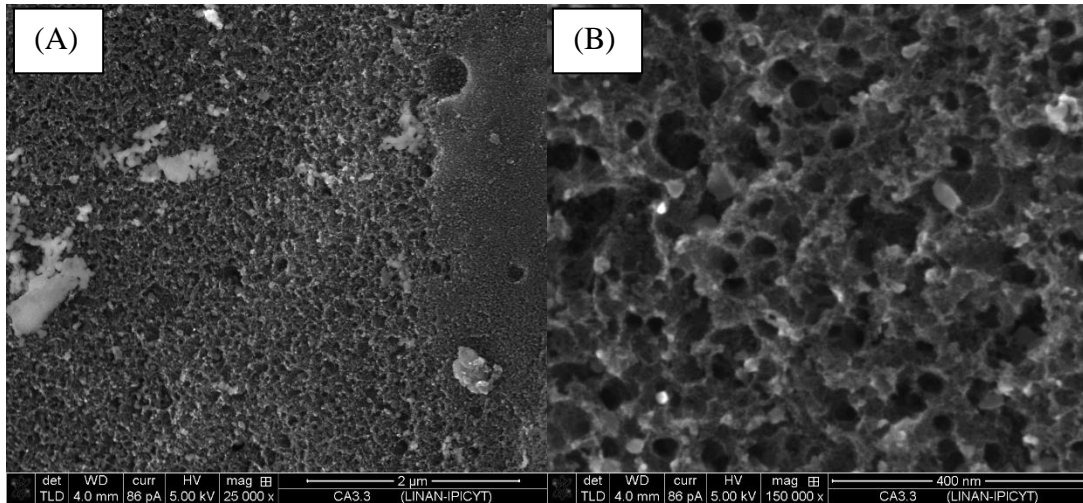


Figura 50 Micrografías de SEM de CA [1:1] (A) 25,000X. (B) 150,000X

La micrografías del CA [1:1] en la Figura 50 (A) al igual que las micrografías de 25,000X de las demás muestras de CA presenta una morfología tipo esponja con un tamaño de poro que está cerca de los 28 nm. Además en la Figura 50 (B) se observa una homogeneidad en la superficie porosa, esto se deba posiblemente a que la disponibilidad de nanopartículas del agente porógeno corresponde a la misma cantidad de carbón a activar. En comparación el CA [1:2] en la Figura 51 (B) presenta un tamaño promedio de poro mayor a los 35nm y la homogeneidad con la que cuenta el CA [1:1], no se hace presente. Este resultado puede estar asociado a que la concentración de nanopartículas porógenas es mayor en relación al material a activar, y la posible formación de agregados de las mismas partículas sobre la superficie del carbón puede tener un efecto en el aumento del tamaño de poro.

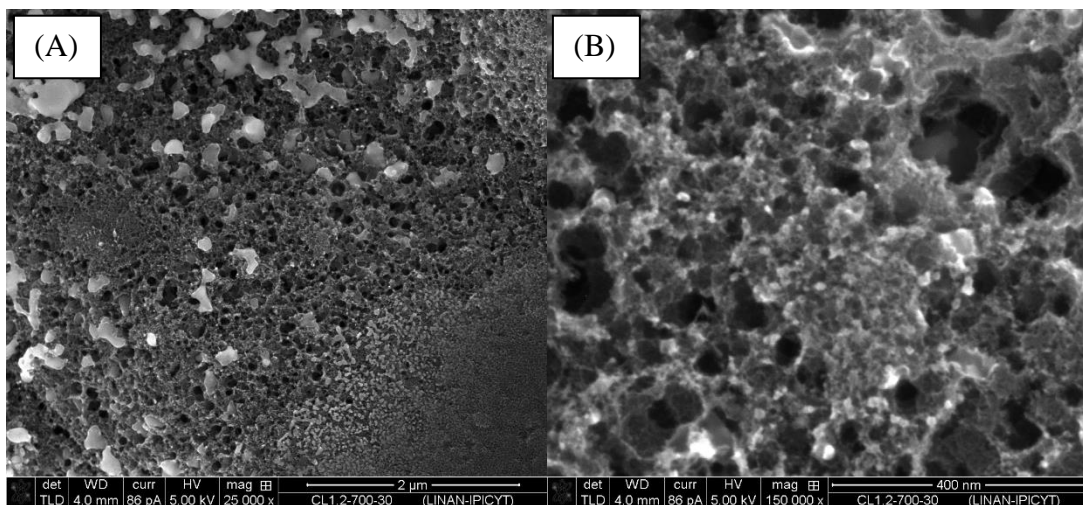


Figura 51 Micrografías de SEM de CA [1:2] (A) 25,000X. (B) 150,000X

En resumen, de los resultados observados en las micrografías es notoria la superficie tipo esponja de los CA, siendo una prueba visual y comparativa de que se llevó a cabo la formación de poros gracias a la presencia del agente porógeno en el proceso de activación, puesto que el tamaño promedio de los poros está cerca del promedio de 30 nm, dato obtenido del análisis de dispersión de luz. Es importante mencionar que los resultados de diámetro de poros fueron analizados utilizando el programa ImageJ y se suprimió las mediciones correspondientes a macroporos, es decir a los poros que se notan a simple vista en las micrografías, para el momento de calcular el promedio sólo se obtuviera los datos de los mesoporos.

Otra de las caracterizaciones realizadas fue de FT-IR para identificar los principales grupos funcionales presentes en las diferentes muestras.

En la Tabla 10 se presenta un resumen de las asignaciones principales de los grupos funcionales así como la longitud de onda que pertenece a la materia prima como del material activado.

Tabla 10 Principales bandas de grupos funcionales presentes en CA

[88] [11] [94] [95][96] [97] [98] [27]

Longitud de Onda (cm^{-1})	Asignación	Características
3600-3000	-OH	Estiramientos referentes a presencias de enlaces libres o intermoleculares de grupos hidróxidos, relacionados con ácidos carboxílicos y fenoles.
2900-2800	-CH	Vibraciones alifáticas
~1800	-C=O	Presencia de grupos con enlaces carbonilo.
~1700	-C=O	Grupo relacionado con lactonas.
	-COOH o -C=C	Estiramientos de grupos aromáticos, relacionados con quinonas.
~1600	C=N	Pertenece a grupo nitrilo
~1500	C=O	Relacionado a grupo cetónicos.
1100-950	-C-C-O o -C-O-C	Flexión Asimétrica, referente a presencia de grupos éter alifático o alcohol C-O, también relacionados con grupos fenólicos.

El espectro de la Figura 52 -A pertenece a la cáscara natural de nuez pecan. La región entre 3000 y 3750 cm^{-1} es referente a la presencia de los estiramientos entre los enlaces libres o intermoleculares de los grupos hidroxilos presentes en el complejo lignocelulósico, y está relacionado también con los dobles enlaces -C=C aromáticos. Las bandas de 2854 y 2924 cm^{-1} pertenecen a las vibraciones de tipo alifático es decir grupos -CH_2 , -CH_3 .

En 1741 cm^{-1} se aprecia los grupos carbonilo (-CO) presentes principalmente en la lignina. Las bandas entre 1600-1500 cm^{-1} son características de compuestos aromáticos de tipo hidroxifenólicos y son atribuidos a las vibraciones del esqueleto aromático. Las señales localizadas que entre 1300-1370 cm^{-1} que corresponden a las flexiones -OH pertenecen al guayacol y sirigil, y entre 1370-1200 cm^{-1} son vibraciones C-O de los anillos de dichas unidades que se encuentran en la lignina. La banda en 1043 cm^{-1} indica deformaciones -C-H de tipo aromático y estiramientos -C-C pertenecientes al complejo lignocelulósico. Pero la disminución de la intensidad o completa desaparición de ésta señal conforme se realiza los tratamientos térmicos indica la descomposición de la celulosa y hemicelulosa de dicho complejo.

La presencia del enlace β -glucosídico (-C-O-C) presente en la celulosa y hemicelulosa se puede observar a una longitud de onda de 931 cm^{-1} [11][99][100].

Es notable que ciertas señales desaparezcan al someter las muestras a tratamientos térmicos puesto que el complejo lignocelulósico ha sido descompuesto.

Una señal importante y característica de la materia prima es aquella del grupo carbonilo (-CO) observada en 1740 cm^{-1} . Otras señales de gran relevancia son aquellas de los grupos de tipo hidroxifenólico localizadas a una longitud de onda superiores a los 2800 cm^{-1} . Es muy importante resaltar que esas señales desaparecieron completamente en la Figura 52 **B** y **C** correspondientes al producto obtenido después de los procesos de tratamientos térmicos: carbonización y activación respectivamente.

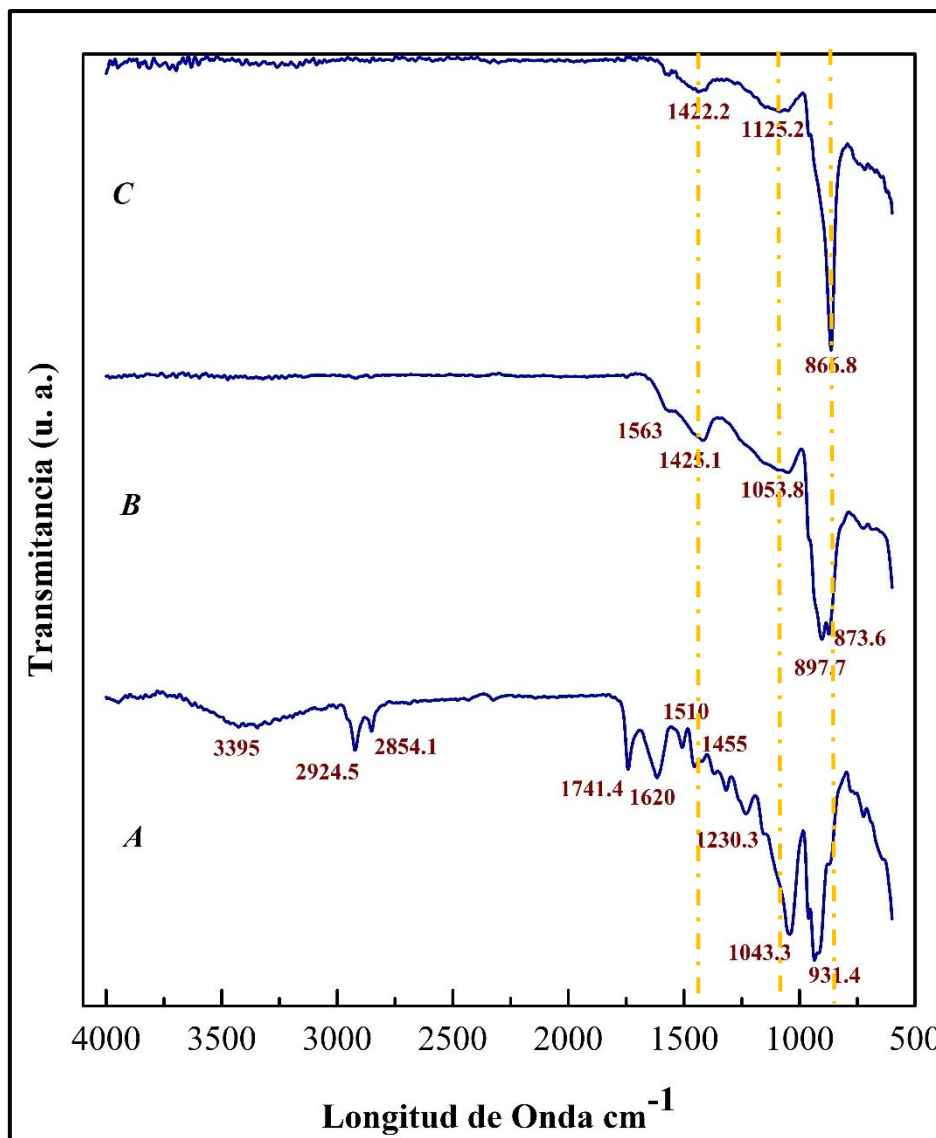


Figura 52 Espectros de FT-IR con las muestras (A) Cáscara de Nuez (B) Carbonización C500-60 (C) Activación CA700-30

Sin embargo la muestra carbonizada (**B**) muestra una disminución considerable en las señales relacionadas al complejo lignocelulósico 1563 cm^{-1} (C-O, C=C) al igual que las deformaciones alifáticas 1055 cm^{-1} (C-H) lo cual indica un proceso de degradación del complejo por las altas temperaturas de los tratamientos tanto de carbonización como de activación. No obstante, las flexiones en $890\text{-}870\text{ cm}^{-1}$ incrementan sustancialmente y fueron asignadas a las uniones del hidrógeno al doble enlace carbono-carbono (C=C-H) de los anillos aromáticos.

Es posible confirmar la activación del carbón al aparecer señales en la zona de huella dactilar. Los estiramientos del grupo aromático se hacen presentes en las señales entre $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ (-C-C-H), las vibraciones de tipo -OH de los grupos funcionales de tipo carboxílico se observan cerca de 1125 cm^{-1} mientras que las vibraciones fuera

del plano de los grupos aromáticos (-C-H) se observan entre $860-880\text{ cm}^{-1}$. Finalmente entre $710-750\text{ cm}^{-1}$ se puede detectar la presencia de las señales de los compuestos heteroaromáticos [11] [94] [95][96] [101].

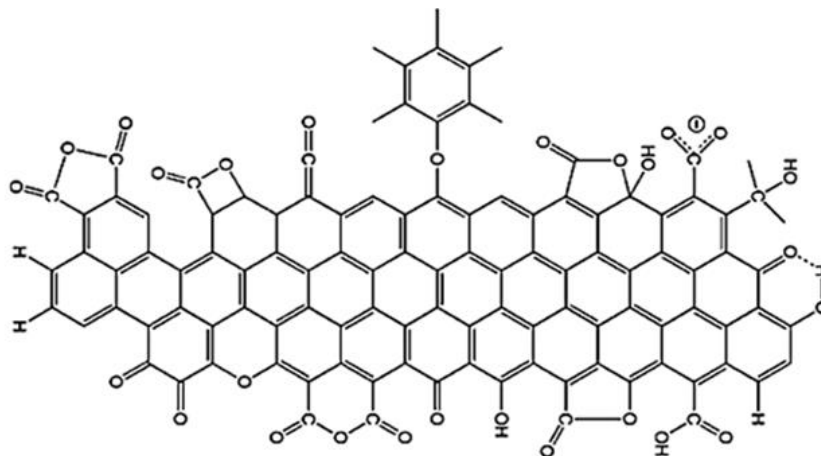


Figura 53 Posible disposición de grupos funcionales de la superficie del Carbón Activado. [27]

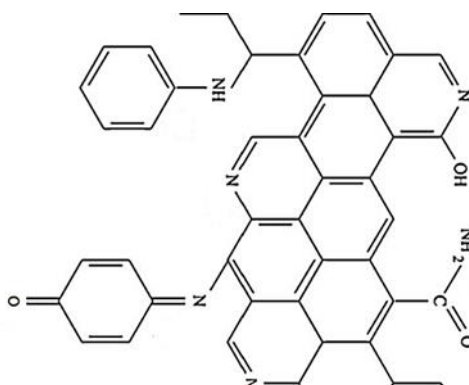


Figura 54 Posible estructura del Composito Activado con agente porógeno.

(Imagen modificada de referencia [27])

Todas la señales presentes en la Figura 55 C, (~ 1420 , ~ 1100 , ~ 865 , $\sim 720\text{ cm}^{-1}$) se replican en las muestras que han sido activadas utilizando el agente porógeno (ver Figura 55 - B, -C, -D, -E, -F).

En la Figura 55 -A se muestra el espectro del composito [1:1] (carbón-agente porógeno) previo a su activación. Es posible asignar que el ensanchamiento de la señal entre $2000-3500\text{ cm}^{-1}$ en debido a la presencia del grupo carboxilo (-COOH) del PAMA e incluso pudo existir trazas de agua ligada al agente porógeno, porque en esa

misma área es posible detectar grupos –OH, además de grupos aromáticos como consecuencia del reordenamiento de la estructura de la materia prima, al ser carbonizada.

Se observa una pequeña señal en 2944 cm^{-1} y corresponde a los grupos alifáticos (-CH) y en 2240 cm^{-1} al grupo nitrilo ($\text{-C}\equiv\text{N}$) del PAN, las señales de $1724\text{-}1613\text{ cm}^{-1}$ son de (-COOH y -C=O) del PAMA y PMMA respectivamente. En 1442 y 1152 cm^{-1} corresponde las deformaciones de los grupos alifáticos (-CH_3 , -CH_2 y -CH). Mientras que la flexión del grupo aromático (-C-H) se logra detectar a una longitud de onda de 933 cm^{-1} y se asocia a la materia prima carbonizada.

Como se mencionó en el párrafo anterior, las muestras obtenidas de CA, presentan señales similares en la zona de huella dactilar. Estas señales que están asociadas al proceso de activación, puesto que las señales entre $1430\text{-}1415\text{ cm}^{-1}$ son muy características de los dobles enlaces (C=C) de las estructuras aromáticas. Los grupos funcionales de tipo (C=O) adquiridos en la activación tales como fenoles, éteres, ácidos carboxílicos, entre otros, están relacionados con la vibración de la señal cerca de 1100 cm^{-1} . Por su parte, la aparición de las señales cerca de 750 cm^{-1} está relacionada con la presencia de heteroátomos. Se debe mencionar que a partir de las muestras que fueron impregnadas con mayor cantidad de agente porógeno como fue el caso de la muestra CA [1:0.75] es notable observar la señal muy significativa atribuida al grupo nitrilo entre $2380\text{-}2320\text{ cm}^{-1}$, la cual es proporcionada por el polímero PAN [11] [88] [97] [98].

Con la caracterización de FTIR se pudo determinar la presencia de los grupos funcionales adquiridos durante la activación del composito. Lo que identificó a los CA obtenidos como de carácter ácido, tal como se describió en la sección de antecedentes.

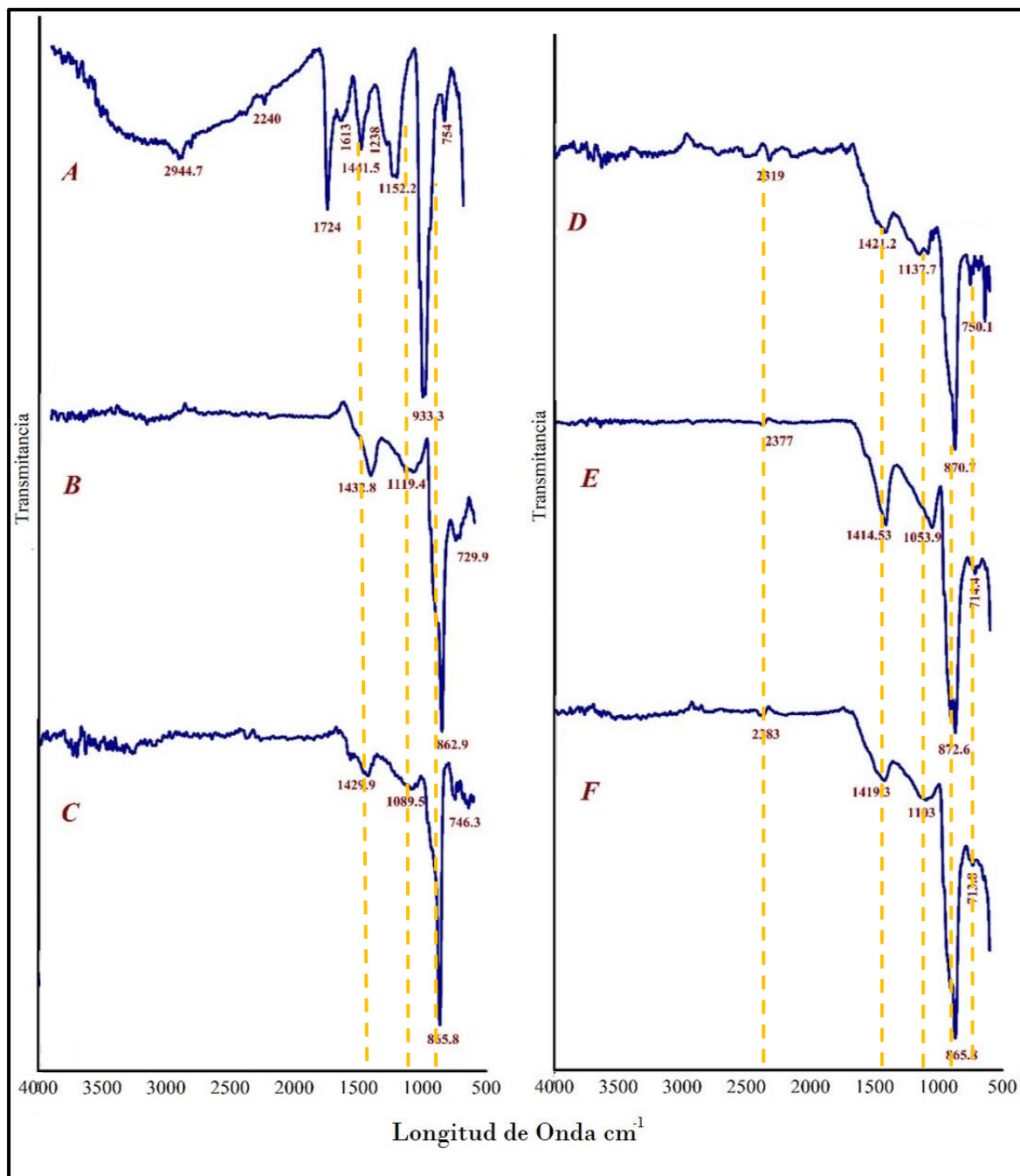


Figura 55 Espectro de FT-IR de las muestras de CA

(A) CL [1:1]. (B) CA [1:01] (C) CA [1:0.5] (D) CA [1:0.75] (E) CA [1:1]
(F) CA [1:2]

Se realizó un análisis de difracción de Rayos X, para determinar si el material obtenido presentó un estado amorfo propios de los CA para esto se eligió la muestra CA [1:1], además se analizaron tanto la cáscara de nuez y el Copolímero Poli (AMA-b-(AN-co-MMA)).

En el difractograma de la materia prima (ver Figura 56 –**A**) se observa la elevación de las señales y presencia background de $2\Theta = 15$ a $2\Theta = 25^\circ$ aproximadamente, este comportamiento es de una estructura de tipo amorfo provocado por la presencia de materia orgánica [11] y puede relacionarse con el complejo lignocelulósico, principalmente con la lignina y hemicelulosa que tienen una estructura amorfa [102]. En cambio en la muestra Figura 56 – **B** y **C** que corresponden a la materia prima carbonizada y el CA de referencia, se sigue observado un comportamiento estructural de tipo amorfo pero también se aprecia la presencia de algunas señales que indican que hay un tipo de ordenamiento en la estructura. Es de esperar este tipo comportamiento puesto que con los tratamientos térmicos como lo es la carbonización y activación, se promueve el grado de pseudocristalinidad. El complejo lignocelulósico forma una especie de red tridimensional y en el proceso térmico se produce la deshidratación y deshidrogenación gradual, provocando la descomposición y destrucción de los enlaces del complejo lignocelulósico. Por lo tanto el ordenamiento que se ve es parte de la ligera reorganización o apilamiento de las estructuras aromáticas del complejo lignocelulósico [103].

Los difractogramas de rayos X (Figura 56 **B**, **C** y **F**) tienen un pico amorfo y muy notorio en $2\Theta = 25$. Esa señal corresponde a la presencia de una estructura pseudografítica, es decir de un carbón con estructura turbostrática propia de los CA [104]. Por otra parte en los mismos difractogramas, se puede observar una serie de señales entre $2\Theta = 30$ y 50° que corresponden a compuestos cálcicos. La presencia de estos compuestos fueron confirmados por diferentes investigaciones de *Vagheti* [105] y *Aguayo-Villareal* [106] en los cuales determinaron a partir de análisis elemental de espectroscopía de absorción atómica y SEM/EDX respectivamente, que la cáscara de nuez pecan es una materia rica en calcio. En los resultados obtenidos y reportados comprobaron con alta certeza la presencia de compuestos tales como: carbonato de calcio (CaCO_3), óxido de calcio (CaO). Por otra parte, en un trabajo reportado por *Komnitsas et al* [11] demostraron a partir del proceso de carbonización que el carbón obtenido de la nuez e indicaron que el patrón de rayos X corresponde a oxalato de calcio ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) conocido como whewellita. Ese es un compuesto inorgánico

producto de la descomposición de compuestos orgánicos a temperaturas superiores a los 350°C. Entonces, asignaron la señal de $2\Theta = 29.5^\circ$ a whewellita, y las señales observadas entre 43.3° y 48.5° corresponden a carbonato de calcio (CaCO_3), mientras que las otras señales detectadas entre los grados $2\Theta = 34^\circ$ y 39.50° corresponde a óxido de calcio (CaO), producto de la pirolisis a temperaturas superiores a los 600°C del carbonato [107].

El difractograma Figura 56 -D corresponde al resultado de análisis de rayos X de la muestra del Copolímero (Poli (AMA-b-(AN-co-MMA))) y el Figura 56 -E es del composito. Ambos difractogramas al ser similares, indica que el carbón del composito (ver Figura 56-E) fue impregnado por el agente porógeno.

Hay que mencionar que el poliacrilonitrilo (PAN) es conocido por presentar un patrón de difracción con una señal intensa en $2\Theta = 16.7^\circ$ y una señal de menor intensidad en $2\Theta = 30^\circ$ [108]. Sin embargo en los difractogramas Figura 56 -D y Figura 56 -E se observa un efecto de los otros segmentos del Copolímero sobre la cristalinidad los cuales provocaron que las señales propias del PAN antes mencionadas presenten ensanchamiento. La presencia de los otros segmentos (PMMA, PAMA en el Copolímero) que son considerados amorfos no tiene un efecto directo sobre la estructura cristalina del PAN debido a que las señales aparecen de acuerdo al patrón de difracción propio del PAN. No obstante, la influencia de estos segmentos son más significativa sobre el grado de cristalinidad del PAN al presentar señales características de un material semiamorfo [24] [33] [110].

En general de los difractogramas, es posible apreciar el tipo de orden de estructura que presentan los materiales obtenidos en este trabajo. Y se confirma la formación de tipo turbostrática de los CA obtenidos.

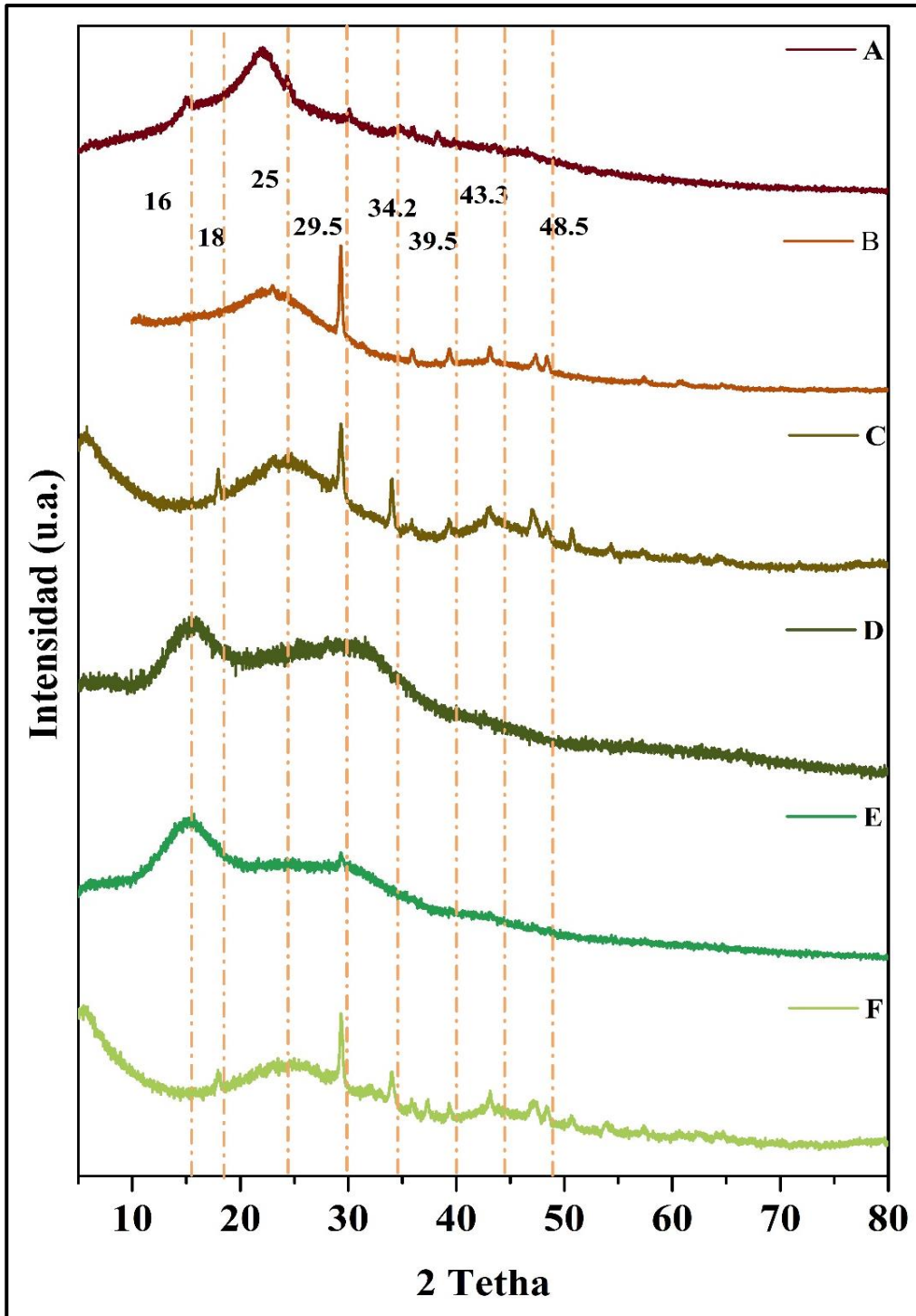


Figura 56 Difractograma Rayos X. Dónde: **A.**-Cáscara de Nuez. **B.**- C500-60. **C.**-CA-700-30. **D.**-Látex AN80_20. **E.**-CL [1:1] **F.**- CA [1:1]

5.6 Ordenamiento del Carbón Activado

Para analizar el ordenamiento estructural de los CA, se seleccionó la muestra CA [1:1]. Por medio de la técnica de TEM fue posible observar y comprobar que los CA obtenidos cuentan con un tipo de estructura turbostrática como se menciona en el apartado 2.2.2, se pueden observar en las micrografías de la Figura 57. Y este hecho se comprueba con la micrografía de la Figura 58 que no presenta algún tipo de patrón de difracción propio de un material cristalino u ordenado. Lo que se considera un tipo de estructura no gráfica, tal como lo describió Rosalind Franklin [111].

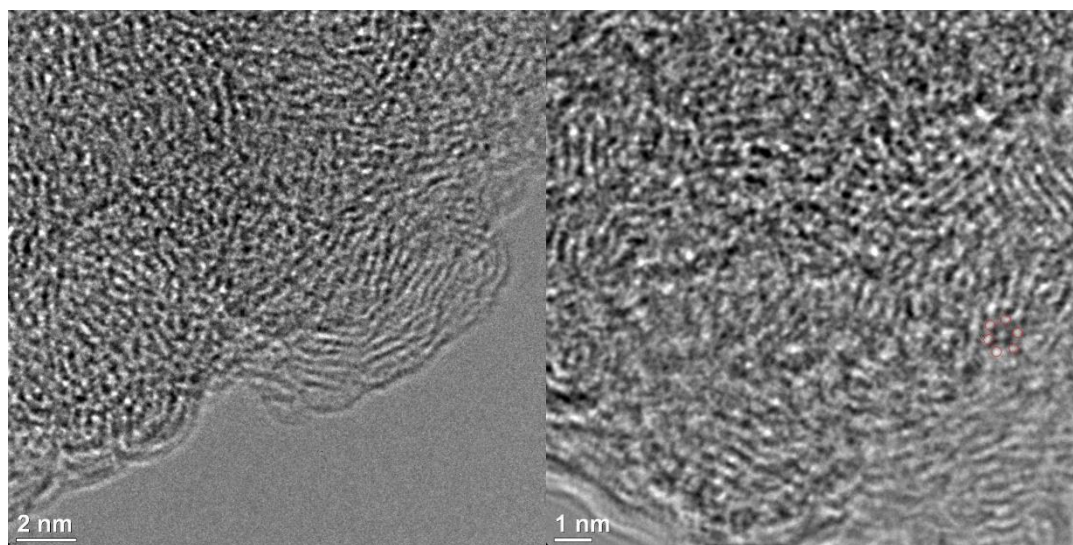


Figura 57 Microscopía del Ordenamiento estructural del CA [1:1] por TEM

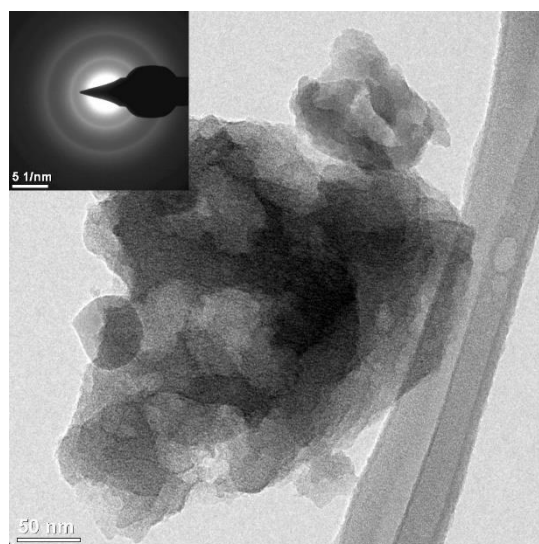


Figura 58 Micrografía de TEM del CA [1:1] con patrón de difracción.

5.7 Determinación del área superficial del Carbón Activado.

La caracterización de los CA, en cuanto al área superficial BET, volumen de poro fue determinado por fisisorción. En la tabla 11 es posible observar los resultados obtenidos por esta técnica.

La identificación de las muestras en la tabla están anotados en orden de menor a mayor concentración de agente porógeno sobre el área superficial de un material carbonoso. Además se incluyen dos muestras, identificadas como NLA [1:1] y NA700-30, que corresponden a cáscara de nuez sin carbonizar, que fue impregnada con el agente porógeno y posteriormente activada; y la otra corresponde a la activación de la cáscara natural sin carbonizar. Para poder comparar entre sí el efecto del agente porógeno y el proceso de activación.

Tabla 11 Área superficial y volumen de poro por fisisorción.

Muestra	Área Superficial <i>m²/g</i>	Volumen de Poro <i>cc/g</i>
Cáscara de nuez	2.019	.005
C500-60	0.009	.002
CA700-30	438	0.224
CA [1:0.1]	489	0.287
CA [1:0.5]	556	0.327
CA [1:0.75]	577	0.320
CA [1:1]	613	0.388
CA [1:2]	713	0.415
NLA [1:1]	535	0.315
NA700-30	28.4	0.051

En la Tabla 11, el valor del CA700-30 -activación sin impregnación con el agente porógeno- al compararse con el valor de la muestra CA [1:1], se tiene que en la muestra impregnada existe un aumento de 40 veces más de área superficial que en la que no ha sido impregnada, es decir, en la muestra CA [1:1] la aportación de 1 mg de agente porógeno aumenta aproximadamente 0.6 m²/g de área superficial. Éstos resultados hacen evidente que nuestro agente porógeno es un buen generador de poros.

Además los resultados de este trabajo se han comparado con otras investigaciones reportadas en la literatura. En la Tabla 12 se muestra el área superficial de CA obtenidos por otros autores, en los que también se ha utilizado algún tipo de desecho vegetal como materia prima. La comparación se realizó con el propósito de conocer en qué rango se encuentran los valores obtenidos y que tan eficiente ha sido el proceso presentado a lo largo de este trabajo de tesis.

Tabla 12 Área superficiales de CA reportados en la literatura.

Materia Prima	Activación	Área Superficial m²/g	Referencia
Cáscara de Coco	Vapor de Agua	524	[112]
Cáscara de Nuez Pecan	Química	1070	[113]
Aserrín de Pino	Vapor de Agua	397	[114]

Con respecto a la Tabla 12, el CA obtenido con cáscara de coco tiene un área superficial menor, al compararse con la muestra de CA [1:0.5].

En cambio en el trabajo de CA de cascara de nuez pecan, el proceso de activación fue con ácido fosfórico en una relación 3:1 con respecto a la cáscara. El área superficial obtenida superan con creces a los obtenidos con nuestro agente porógeno. Pero hay que recordar que una de las ventajas de la activación química a comparación del vapor de agua es obtener un alta área superficial a bajas temperatura, pero la desventaja que presenta la activación química es la recuperación parcial del ácido a través de una serie de lavados, además la manipulación y desecho del ácido es nocivo para la salud y medio ambiente. Otro punto observado es que el área superficial se ve beneficiada al reportar el autor una doble activación. Por tal motivo los resultados llegan a ser superiores.

El CA de aserrín de pino, el área superficial obtenida se encuentra significativamente por debajo de los valores obtenidos en los CA de éste trabajo de tesis. Con esto también se demuestra la eficiencia de la activación y acción de nuestro agente porógeno sobre la materia prima carbonizada. Porque todas las muestras preparadas con agente porógeno presentan mayor área superficial, que el del trabajo mencionado.

Con el análisis de fisisorción también es posible determinar el tipo de porosidad del CA de acuerdo a la curva isoterma de adsorción BET, que describe los resultados de las mediciones de adsorción a una temperatura constante. El tipo de porosidad se encuentra clasificación de acuerdo a lo establecido por IUPAC.

En los gráficos de isotermas de la figura 53, se observa .que todos las muestras tienen casi mismo comportamiento. Es posible observar que tienen un punto de inflexión en P/P_0 0.1 llamado “rodilla”. Ese punto es un indicativo de que la adsorción de monocapa está completa pero al seguir el volumen de adsorción aumentado y también es muestra de que existen mesoporos [113] con esto se puede decir que el tipo de isoterma adquirido por los compositos activados es una combinación de tipo I y IV que son los relacionados con los materiales microporosos y mesoporosos respectivamente [20]. El tamaño de partícula del agente porógeno promueve la generación de mesoporos por su tamaño promedio de 30 nm, pero además la presencia de microporos es porque la lignina es el principal responsable de la microporosidad de los carbón activados obtenidos a partir de precursores lignocelulósicos como en este caso es la cáscara de nuez [39].

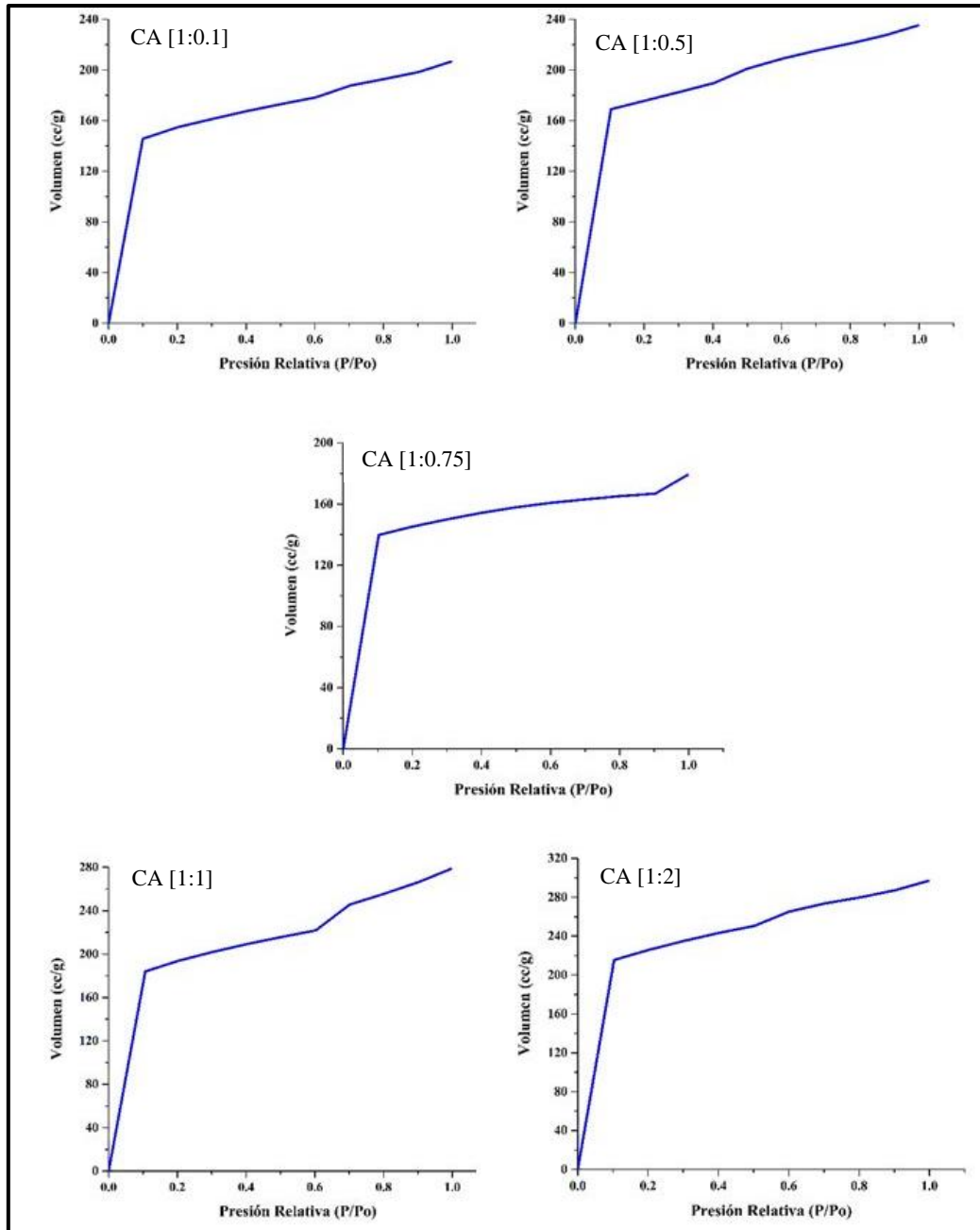


Figura 59 Isothermas de adsorción de los CA con diferente relación agente porógeno con respecto al carbón.

CAPÍTULO VI.

6 CONCLUSIONES

- Los resultados obtenidos demostraron que con la selección de monómeros (ácido metacrílico, metil metacrilato y acrilonitrilo) y el agente de transferencia de cadena “CTPPA” fue posible la polimerización RAFT-PISA para obtener copolímeros en bloques anfífilos autoensamblados en forma de partículas de tamaño promedio a 30 nm (DLS).
- La relación de monómeros [AN:MMA] [80:20] resultó la más adecuada a la síntesis del copolímero poli (AMA-*b*-(AN-*co*-MMA)) autoensamblado cuanto a la dispersidad (Đ) y tamaño de partícula para obtener nanopartículas poliméricas y ser utilizadas como agente porógeno.
- El área superficial de una muestra de CA que fue impregnada con agente porógeno (CA 1:1) presenta 175 m²/g mayor área superficial en comparación del CA que no fue impregnado (CA 700-30).
- Es posible que el Carbón Activado sea utilizado para materiales de alta especialidad, por todo el proceso involucrado en su elaboración, desde el tiempo de reacción, tipo de polímero obtenido, etc.

CAPÍTULO VII.

7 REFERENCIAS

- [1] R. M. Research, “World Activated Carbon Market to Reach 1.733 Million Tons by 2017.,” *China Activated Carbon Industry Report, 2014-2017*, 2015. [Online]. Available: <http://www.prnewswire.com/news-releases/world-activated-carbon-market-to-reach-1733-million-tons-by-2017-says-a-new-research-report-at-rnrmarketresearchcom-499576251.html>. [Accessed: 01-Sep-2017].
- [2] S. Yenisoy-Karakaş, A. Aygün, M. Güneş, and E. Tahtasakal, “Physical and chemical characteristics of polymer-based spherical activated carbon and its ability to adsorb organics,” *Carbon N. Y.*, vol. 42, no. 3, pp. 477–484, 2004.
- [3] F. Derbyshire, M. Jagtoyen, and M. Thwaites, *Porosity in Carbons*. London: Edward Arnold, 1995.
- [4] J. A. Menéndez-Díaz and I. Martín-Gullén, “Chapter 1 Types of carbon adsorbents and their production,” in *Interface Science and Technology*, vol. 7, no. C, T. Bandoz, Ed. Elsevier, 2006, pp. 1–47.
- [5] F. Rodriguez-Reinoso and H. Marsh, *Introduction to Carbon Technologies*. Alicante, Spain: Universidad de Alicante, 1997.
- [6] F. S. Baker, C. E. Miller, A. J. Repik, and E. D. Tolles, *Kirk-Othmer Encyclopedia*. 1992.
- [7] B. A. Lu, D. Zhao, and Y. Wan, “Micro-, Meso-, Macroporous Nanocast Carbons 2.1,” in *Carbon*, no. 11, 1991, pp. 45–94.
- [8] G. Laufenberg, “Bioadsorbents from fruit and vegetable processing residues for wastewater treatment,” in *Handbook of Waste Management and Co-Product Recovery in Food Processing*, K. W. Waldron, Ed. Berlin, Germany: Elsevier, 2009, pp. 537–552.
- [9] M. J. Antal Jr, S. G. Allen, X. Dai, B. Shimizu, M. S. Tam, and M. Grønli, “Attainment of the Theoretical Yield of Carbon from Biomass,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 11, pp. 4024–4031, 2000.
- [10] S. A. Dastgheib and D. A. Rockstraw, “Pecan shell activated carbon: Synthesis, characterization, and application for the removal of copper from aqueous solution,” *Carbon N. Y.*, vol. 39, no. 12, pp. 1849–1855, 2001.
- [11] K. Komnitsas, D. Zaharaki, G. Bartzas, G. Kaliakatsou, and A. Kritikaki, “Efficiency of pecan shells and sawdust biochar on Pb and Cu adsorption,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 3994, no. April, pp. 1–10, 2014.

- [12] W. E. Marshall, M. M. Johns, and C. A. Toles, "The effect of activation method on the properties of pecan shell-activated carbons," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 74, no. 11, pp. 1037–1044, 1999.
- [13] C. Ng, W. E. Marshall, R. M. Rao, R. R. Bansode, and J. N. Losso, "Activated carbon from pecan shell: Process description and economic analysis," *Ind. Crops Prod.*, vol. 17, no. 3, pp. 209–217, 2003.
- [14] O. Ioannidou and A. Zabaniotou, "Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, no. 9, pp. 1966–2005, 2007.
- [15] INIFAP, CELALA, and CIRNOC, *Tecnología de producción en Nogal Pecanero*, Primera ed. Matamoros, Coahuila: SAGARPA, 2002.
- [16] SAGARPA, "Incremento 83 por ciento la producción de nuez en México," *Comunicado de Prensa*, 2017. [Online]. Available: www.sagarpa.gob.mx/Delegaciones/chihuahua. [Accessed: 24-Jul-2017].
- [17] S. C. Aldrete y Socios Consultoría Industrial, "Estudio de mercado Estratégico de la Nuez Pecanera," Chihuahua, Chih. Mx, 2015.
- [18] J. Leblanc, M. Uchimiya, G. Ramakrishnan, M. J. Castaldi, and A. Orlov, "Across-Phase Biomass Pyrolysis Stoichiometry, Energy Balance, and Product Formation Kinetics," *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 8, pp. 6537–6546, 2016.
- [19] C. Ophardt, "Cellulose," *Chemistry LibreTexts*, 2017. [Online]. Available: https://chem.libretexts.org/Core/Biological_Chemistry/Carbohydrates/Polysaccharides/Cellulose. [Accessed: 01-Aug-2017].
- [20] S. M. Manocha, "Porous carbons," *Sadhana*, vol. 28, no. 1–2, pp. 335–348, 2003.
- [21] G. J. McDougall, "Physical nature and manufacture of activated carbon," *J. South African Inst. Min. Metall.*, vol. 91, no. 4, pp. 109–120, 1991.
- [22] B. Mccanney, "Properties of Activated Carbons," in *Handbook of Porous Solids*, vol. 3, Ferdi Schuth, Ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.
- [23] R. Ansari, "Activated Charcoal : Preparation , characterization and Applications : A review article," *Int. J. ChemTech Res.*, vol. 1, no. 4, pp. 859–864, 2009.
- [24] H. Marsh and F. Rodriguez-Reinoso, *Activated carbon*, 1st ed. Alicante, Spain: Elsevier Science & Technology Books, 2006.
- [25] J. W. Patrick and S. Hanson, "Pore Structure of Graphite, Coke and Composites," in *Handbook of Porous Solids*, vol. 3, J. W. Ferdi Schüth, Kenneth S. W. Sing, Ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.
- [26] S. K. Rouquerol Françoise , Rouquerol Jean, "Adsorption by Active Carbons," in *Structure*, 1th ed., S. K. Rouquerol Françoise , Rouquerol Jean, Ed. Elsevier Ltd, 1999.

- [27] M. S. Shafeeyan, W. M. A. W. Daud, A. Houshmand, and A. Shamiri, "A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 89, no. 2, pp. 143–151, 2010.
- [28] R. Pietrzak, "XPS study and physico-chemical properties of nitrogen-enriched microporous activated carbon from high volatile bituminous coal," *Fuel*, vol. 88, no. 10, pp. 1871–1877, Oct. 2009.
- [29] R. H. Lopez, "Adsorción en Sólidos Mesoporosos," Universidad Nacional de San Luis, Argentina, 2004.
- [30] C. A. Ramirez Guerra, "Carbon Activado para el tratamiento del agua," 2009.
- [31] K. S. W. Sing *et al.*, "Reporting Physisorption data for gas / solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity," *Pure Appl. Chem.*, vol. 54, no. 11, pp. 2201–2218, 1982.
- [32] A. Dabrowski, "Adsorption - From theory to practice," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 93, no. 1–3, pp. 135–224, 2001.
- [33] M. Rattier, J. Reungoat, and W. Gernjak, "Organic Micropollutant Removal by Biological Activated Carbon Filtration : A Review Urban Water Security Research Alliance Technical Report No . 53," *Urban Water Secur. Res. Alliance Tech. Rep.*, no. 53, p. 45, 2012.
- [34] J. M. Martín Martínez, *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Alicante, Spain: Universidad de Alicante, 1990.
- [35] K. S. W. Sing, "Overview of Physical Adsorption By Carbons," in *Adsorption by Carbons*, T. J. M. D. Bottani Eduardo J., Ed. United Kingdom: Elsevier, 2008, pp. 1–12.
- [36] K. Ishizaki, S. Komarneni, and M. Nanko, *Porous Materials*, First Ed. Japan -USA: Springer Science+Business Media, 1998.
- [37] H. W. Kido *et al.*, "Histopathological, cytotoxicity and genotoxicity evaluation of Biosilicate glass-ceramic scaffolds," *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 00 A, no. 0, pp. 1–7, 2012.
- [38] Y. S. Nam, J. J. Yoon, and T. G. Park, "A novel fabrication method of macroporous biodegradable polymer scaffolds using gas foaming salt as a porogen additive," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 53, no. 1, pp. 1–7, 2000.
- [39] A. C. Chao, S. H. Yu, and G. S. Chuang, "Using NaCl particles as porogen to prepare a highly adsorbent chitosan membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 280, no. 1–2, pp. 163–174, 2006.
- [40] H. Lakrouf, M. Marks, L. Valette, and D. Latham, "Porous Carbon Compositions," US 2015/0336797, 2015.

- [41] S. Mane, S. Ponrathnam, and N. Chavan, "Effect of Porogen Concentration on Surface Area and Porous Properties of Cross-linked Polymer Beads," vol. 4, no. 2, pp. 192–200, 2016.
- [42] S. Mane, "Effect of Porogens (Type and Amount) on Polymer Porosity : A Review," *Can. Chem. Trans.*, vol. 4, no. 2, pp. 210–225, 2016.
- [43] J. M. Fréchet, Q. C. Wang, K. Hosoya, and F. Svec, "Polymeric porogens used in the preparation of novel monodispersed macroporous polymeric separation media for high-performance liquid chromatography.," *Anal. Chem.*, vol. 64, no. 11, pp. 1232–1238, 1992.
- [44] E. G. Vlakh, Y. N. Sergeeva, T. G. Evseeva, N. N. Saprykina, A. Y. Men'shikova, and T. B. Tennikova, "Monodisperse polystyrene microspheres used as porogenes in the synthesis of polymer monoliths," *Polym. Sci. Ser. A*, vol. 53, no. 2, pp. 172–182, 2011.
- [45] P. P. Shang, Q. Q. Pang, L. S. Zhang, Y. P. Huang, and Z. S. Liu, "Supermacroporous polymer monolith prepared with polymeric porogens via viscoelastic phase separation for capillary electrochromatography," *J. Chromatogr. A*, vol. 1369, pp. 170–180, 2014.
- [46] K. Hosoya *et al.*, "Preparation of glycerol dimethacrylate-based polymer monolith with unusual porous properties achieved via viscoelastic phase separation induced by monodisperse ultra high molecular weight poly(styrene) as a porogen," *J. Chromatogr. A*, vol. 1119, no. 1–2, pp. 66–79, 2006.
- [47] J. C. Salamone, "Macroporous Polymeric," in *Concise Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC Press, 1998, p. 1760.
- [48] J. Courtois, E. Byström, and K. Irgum, "Novel monolithic materials using poly(ethylene glycol) as porogen for protein separation," *Polymer (Guildf.)*, vol. 47, no. 8, pp. 2603–2611, 2006.
- [49] N. Pircher *et al.*, "Preparation and Reinforcement of Dual-Porous Biocompatible Cellulose Scaffolds for Tissue Engineering," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 300, no. 9, pp. 911–924, 2015.
- [50] E. Dias *et al.*, "Shaped Porous Carbon Products," US 9682368 B2, 2017.
- [51] E. Fitzer and D. Muller, "The influence of oxygen on the chemical reactions during stabilization of PAN as carbon fiber precursor," *Carbon N. Y.*, vol. 13, no. 1, pp. 63–69, 1975.
- [52] A. V. Korobeinyk, R. L. D. Whitby, and S. V. Mikhalovsky, "High temperature oxidative resistance of polyacrylonitrile- methylmethacrylate copolymer powder converting to a carbonized monolith," *Eur. Polym. J.*, vol. 48, no. 1, pp. 97–104, 2012.

- [53] R. F. Moreira, H. José, and A. E. Rodríguez, "Modification of pore size in activated carbon by polymer deposition and its effects on molecular sieve selectivity.," *Carbon N. Y.*, vol. 39, no. 15, pp. 2269–2276, 2001.
- [54] K. Matyjaszewski, "Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives," *Macromolecules*, vol. 45, no. 10, pp. 4015–4039, 2012.
- [55] G. Moad, "RAFT Polymerization – Then and Now," in *Acs Symposium Series*, A. C. Society, Ed. Washington, D.C.: ACS Symposium Series, 2015, pp. 211–246.
- [56] W. A. Braunecker and K. Matyjaszewski, "Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, no. 1, pp. 93–146, 2007.
- [57] J. Qiu, B. Charleux, and K. Matyjaszewski, "Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 26, no. 10, pp. 2083–2134, 2001.
- [58] T. Fukuda, A. Goto, and Y. Tsujii, "Kinetics of Living Radical Polymerization," in *Handbook of Radical Polymerization*, K. Matyjaszewski and T. Davis, Eds. United States of America.: John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, 2002.
- [59] C. Barner-Kowollik, *Handbook of RAFT Polymerization*. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [60] H. Mori, "Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials," in *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014, pp. 1–9.
- [61] K. Matyjaszewski and T. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*, First Ed. United States of America.: John Wiley and Sons., 2002.
- [62] M. Semsarilar and S. Perrier, "'Green' reversible addition-fragmentation chain-transfer (RAFT) polymerization," *Nat. Chem.*, vol. 2, no. 10, pp. 811–820, 2010.
- [63] J. McBain, "Mobility of Highly-Charged Micelles," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 9, pp. 99–101, 1913.
- [64] I. E. Climie and E. F. T. White, "The Aggregation of Random and Block Copolymers Containing Acrylonitrile in Mixed Solvents," *J. Polym. Sci.*, vol. 47, pp. 149–156, 1960.
- [65] M. Szwarc, "'Living' Polymers," *Nature*, vol. 178, no. 4543, pp. 1168–1169, 1956.
- [66] B. Charleux, G. Delaittre, and J. Rieger, "Polymerization-Induced Self-Assembly: From Soluble Macromolecules to Block Copolymer Nano-Objects in One Step," 2012.
- [67] M. Lansalot, J. Rieger, and F. D'Agosto, "Polymerization-Induced Self-Assembly: The contribution of controlled radical polymerization to the formation of self-stabilized polymer particles of various morphologies.," in *Macromolecular Self-Assembly*, First., L. Billon and O. Borisov, Eds. John Wiley & Sons, Inc., 2016, pp. 33–82.

- [68] S. L. Canning, G. N. Smith, and S. P. Armes, "A Critical Appraisal of RAFT-Mediated Polymerization-Induced Self-Assembly," *Macromolecules*, vol. 49, no. 6, pp. 1985–2001, 2016.
- [69] C. St. Thomas, "Síntesis de agentes de transferencia dual RAFT/NMP para la obtención de copolímeros multibloque y nano-partículas auto-ensambladas.," Centro de Investigación en Química Aplicada, 2014.
- [70] C. L. McCormick, X. Xu, A. E. Smith, and S. E. Kirkland, "Aqueous RAFT Synthesis of pH-Responsive Triblock Copolymer mPEO-PAPMA-PDPAEMA and Formation of Shell Cross-Linked Micelles," *Macromolecules*, vol. 41, pp. 8429–8435, 2008.
- [71] E. Yildirim, D. Cimen, A. Zengin, and T. Caykara, "Synthesis of poly(N-(2-hydroxypropyl) methacrylamide) brushes by interface-mediated RAFT polymerization," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 51, pp. 45259–45264, 2016.
- [72] I. Chaduc, W. Zhang, J. Rieger, M. Lansalot, F. D'Agosto, and B. Charleux, "Amphiphilic block copolymers from a direct and one-pot RAFT synthesis in water," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 32, no. 16, pp. 1270–1276, 2011.
- [73] L. Couvreur, C. Lefay, J. Belleney, B. Charleux, O. Guerret, and S. Magnet, "First nitroxide-mediated controlled free-radical polymerization of acrylic acid," *Macromolecules*, vol. 36, no. 22, pp. 8260–8267, 2003.
- [74] J. M. Ting, T. S. Navale, F. S. Bates, and T. M. Reineke, "Precise compositional control and systematic preparation of multimonomeric statistical copolymers," *ACS Macro Lett.*, vol. 2, no. 9, pp. 770–774, 2013.
- [75] K. J. Thurecht and A. V. Fuchs, "Stability of trithiocarbonate RAFT agents containing both a cyano and a carboxylic acid functional group," *ACS Macro Lett.*, vol. 6, no. 3, pp. 287–291, 2017.
- [76] B. Chong, G. Moad, E. Rizzardo, M. Skidmore, and S. H. Thang, "Thermolysis of RAFT-synthesized poly(methyl methacrylate)," *Aust. J. Chem.*, vol. 59, no. 10, pp. 755–762, 2006.
- [77] E. Abdollahi, M. Abdouss, M. Salami-Kalajahi, A. Mohammadi, and A. Khalafi-Nezhad, "Synthesis and characterization of diethyl-dithiocarbamic acid 2-[4-(2-diethylthiocarbamoylsulfanyl-2-phenyl-acetyl)-2,5-dioxo-piperazin-1-yl]-2-oxo-1-phenyl-ethyl ester as new reversible addition-fragmentation chain transfer agent for polymerization of et," *Des. Monomers Polym.*, vol. 19, no. 1, 2016.
- [78] G. Polacco, M. G. Cascone, L. Petarca, and A. Peretti, "Thermal behaviour of poly(methacrylic acid)/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) complexes," *Eur. Polym. J.*, vol. 36, no. 12, pp. 2541–2544, 2000.

- [79] C. a. Fyfe and M. S. McKinnon, "Investigation of the thermal degradation of poly(acrylic acid) and poly(methacrylic acid) by high-resolution carbon-13 CP/MAS NMR spectroscopy," *Macromolecules*, vol. 19, no. 7, pp. 1909–1912, 1986.
- [80] B.-C. Ho, Y.-D. Lee, and W.-K. Chin, "Thermal degradation of polymethacrylic acid," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 30, no. 11, pp. 2389–2397, 1992.
- [81] Q. Lu, Z. Weng, S. Zhou, Z. Huang, and Z. Pan, "Effects of acrylonitrile water solubility on limiting conversion and copolymer composition in suspension polymerization," *Eur. Polym. J.*, vol. 38, no. 7, pp. 1337–1342, 2002.
- [82] Q. Lu, Z. X. Weng, G. R. Shan, G. Q. Lai, and Z. R. Pan, "Effect of acrylonitrile water solubility on the suspension copolymerization of acrylonitrile and styrene," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 101, no. 6, pp. 4270–4274, 2006.
- [83] G. V. R. Reddy, "Microemulsion Copolymerizations of Methyl Methacrylate with Acrylonitrile and Styrene , and Characterization of Copolymers," vol. 58, pp. 678–688, 1999.
- [84] B. Karagoz, L. Esser, H. T. Duong, J. S. Basuki, C. Boyer, and T. P. Davis, "Polymerization-Induced Self-Assembly (PISA) – control over the morphology of nanoparticles for drug delivery applications," *Polym. Chem.*, vol. 5, no. 2, pp. 350–355, 2014.
- [85] T. Kashiwagi, A. Inaba, J. E. Brown, K. Hatada, T. Kitayama, and E. Masuda, "Effects of Weak Linkages on the Thermal and Oxidative Degradation of Poly(Methyl Methacrylates)," *Macromolecules*, vol. 19, no. 8, pp. 2160–2168, 1986.
- [86] C. L. Beyler and M. M. Hirschler, "Thermal Decomposition of Polymers," in *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, Fifth Edit., M. J. Hurley, Ed. Geenbelt, MD, USA: Springer, 2016, pp. 110–131.
- [87] A. Palanisamy, N. V. Salim, B. L. Fox, P. Jyotishkumar, T. Pradeep, and N. Hameed, "A facile method to fabricate carbon nanostructures via the self-assembly of polyacrylonitrile/poly(methyl methacrylate-b-polyacrylonitrile) AB/B' type block copolymer/homopolymer blends," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 61, pp. 55792–55799, 2016.
- [88] M. S. Mohy Eldin, M. R. Elaassar, A. A. Elzatahry, and M. M. B. Al-Sabah, "Poly (acrylonitrile-co-methyl methacrylate) nanoparticles: I. Preparation and characterization," *Arab. J. Chem.*, 2013.
- [89] S. L. LeVan, "Thermal Degradation," *Concise Encyclopedia of Wood & Wood-based Materials*. Pergamon Press, pp. 271–273, 1989.
- [90] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, and C. Zheng, "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis," *Fuel*, vol. 86, no. 12–13, pp. 1781–1788, 2007.

- [91] M. Brebu and C. Vasile, "Thermal Degradation of Lignin – a Review," *Cellul. Chem. Technol.*, vol. 44, no. 9, pp. 353–363, 2010.
- [92] B. Cagnon, X. Py, A. Guillot, F. Stoeckli, and G. Chambat, "Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 1, pp. 292–298, 2009.
- [93] O. Fasina and B. Littlefield, "TG-FTIR analysis of pecan shells thermal decomposition," *Fuel Process. Technol.*, vol. 102, pp. 61–66, 2012.
- [94] Y. Önal, C. Akmil-Başar, Ç. Sarici-Özdemir, and S. Erdoğan, "Textural development of sugar beet bagasse activated with ZnCl₂," *J. Hazard. Mater.*, vol. 142, no. 1–2, pp. 138–143, 2007.
- [95] L. Wang, W. Lu, L. Zhang, L. Xue, S.-K. Ryu, and R. Jin, "Effects of positive and negative stretching on the structure and properties of polyacrylonitrile fibers in the pre-oxidation process," *Carbon Lett.*, vol. 12, no. 2, pp. 107–111, 2011.
- [96] A. Ho, O. Pac, A. Vie, O. Pe, and U. Uc, "Preparation and Characterization of Activated Carbon Produced from Oil Bean (Ugba or Ukpaka) and Snail Shell," *J. Environ. Anal. Chemistry*, vol. 2, no. 6, pp. 1–17, 2005.
- [97] N. Gupta *et al.*, "Design and development of a poly(acrylonitrile-co-methyl methacrylate) copolymer to improve the viscoelastic and surface properties critical to scratch resistance," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 44, pp. 37933–37937, 2016.
- [98] E. . Milioni, S. C. Anagnou, I. A. Kartsonakis, and C. A. Charitidis, "Synthesis of new carbon fiber precursors using AGET ATRP in microemulsion," in *10th National Scientific Congress of Chemical Engineering*, 2015, no. 2, pp. 4–6.
- [99] S. Chu, A. V. Subrahmanyam, and G. W. Huber, "The pyrolysis chemistry of a β -O-4 type oligomeric lignin model compound," *Green Chem.*, pp. 125–136, 2012.
- [100] M. Infante, F. Ysambertt, B. Martínez, N. Delgado, and B. Bravo, "Degradación oxidativa asistida por microondas de lignina con peróxido de hidrógeno y sus propiedades tensoactivas," *Rev. Técnica*, vol. 30, p. 108, 2007.
- [101] F. Ahmad, W. M. A. W. Daud, M. A. Ahmad, and R. Radzi, "Cocoa (*Theobroma cacao*) shell-based activated carbon by CO₂ activation in removing of Cationic dye from aqueous solution: Kinetics and equilibrium studies," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 90, no. 10, pp. 1480–1490, 2012.
- [102] X. Cao and W. Harris, "Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 14, pp. 5222–5228, 2010.

- [103] B. S. Girgis, Y. M. Temerk, M. M. Gadelrab, and I. D. Abdullah, "X-ray Diffraction Patterns of Activated Carbons Prepared under Various Conditions," *Carbon Lett.*, vol. 8, no. 2, pp. 95–100, 2007.
- [104] Z. Q. Li, C. J. Lu, Z. P. Xia, Y. Zhou, and Z. Luo, "X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon," *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 8, pp. 1686–1695, 2007.
- [105] J. C. P. Vaghetti *et al.*, "Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions," *J. Hazard. Mater.*, vol. 162, no. 1, pp. 270–280, 2009.
- [106] I. A. Aguayo-Villarreal, L. A. Ramírez-Montoya, V. Hernández-Montoya, A. Bonilla-Petriciolet, M. A. Montes-Morán, and E. M. Ramírez-López, "Sorption mechanism of anionic dyes on pecan nut shells (*Carya illinoensis*) using batch and continuous systems," *Ind. Crops Prod.*, vol. 48, pp. 89–97, 2013.
- [107] K. Jones *et al.*, "Fate of Higher-Mass Elements and Surface Functional Groups during the Pyrolysis of Waste Pecan Shell," *Energy and Fuels*, vol. 29, no. 12, pp. 8095–8101, 2015.
- [108] A. K. Gupta and R. P. Singhal, "Effect of copolymerization and heat treatment on the structure and x-ray diffraction of polyacrylonitrile," *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 21, no. 11, pp. 2243–2262, 1983.
- [109] B. L. Lou, Y. Y. Li, and R. Xiao, "Preparation and Characterization of Polyacrylonitrile in Aqueous Slurry Polymerization," *Mater. Sci. Forum*, vol. 789, pp. 215–217, 2014.
- [110] Y. H. Liao *et al.*, "Self-supported poly(methyl methacrylate-acrylonitrile-vinyl acetate)-based gel electrolyte for lithium ion battery," *J. Power Sources*, vol. 189, no. 1, pp. 139–144, 2009.
- [111] R. E. Franklin, "Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons," *Proc. R. Soc. London A*, vol. 209, pp. 196–218, 1951.
- [112] O. W. Achaw and G. Afrane, "The evolution of the pore structure of coconut shells during the preparation of coconut shell-based activated carbons," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 112, no. 1–3, pp. 284–290, 2008.
- [113] H. Lee, H. Kang, K. An, H. Kim, and B. Kim, "Comparative studies of porous carbon nanofibers by various activation methods," *Carbon Lett.*, vol. 14, no. 3, pp. 180–185, 2013.
- [114] K. Lou, A. U. Rajapaksha, Y. S. Ok, and S. X. Chang, "Pyrolysis temperature and steam activation effects on sorption of phosphate on pine sawdust biochars in aqueous solutions," *Chem. Speciat. Bioavailab.*, vol. 28, no. 1–4, pp. 42–50, 2016.

