

FACULTAD DE QUÍMICA
UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA
Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible

**“Efecto de la proporción de metanol en
disoluciones de formaldehído sobre la
porosidad de xerogeles de carbono R/F”**

Trabajo Fin de Máster
Isabel Díaz Alonso-Buenaposada
Julio 2014

ÍNDICE

	Pág
RESUMEN	I
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. GELES DE CARBONO	3
1.2. SÍNTESIS DE LOS GELES DE CARBONO	5
1.3. RADIACIÓN MICROONDAS	10
1.4. SÍNTESIS DE GELES ORGÁNICOS MEDIANTE CALENTAMIENTO CON MICROONDAS	12
1.5. DISOLUCIONES DE FORMALDEHÍDO COMERCIALES	14
2. OBJETIVOS	19
3. EXPERIMENTAL	23
3.1. REACTIVOS	25
3.2. SÍNTESIS DE XEROGELES DE CARBONO	26
3.2.1. Diseño experimental	26
3.2.2. Procedimiento de síntesis de la disolución precursora de los geles de carbono	27
3.2.3. Polimerización, curado y secado en horno microondas	29
3.2.4. Carbonización	32
3.3. CARACTERIZACIÓN POROSA DE LOS XEROGELES SINTETIZADOS	33
3.3.1. Adsorción física de gases	34
3.3.1.1. Método BET	37
3.3.1.2. Método de Dubinin-Radushkevich	38
3.3.1.3. Método DFT (Density Functional Theory)	38
3.3.2. Densidad real	39

3.3.3. Densidad aparente y porosidad	39
3.3.4. Porosimetría de mercurio	40
4. RESULTADOS	43
4.1. GEL ORGÁNICO VS GEL CARBONIZADO	45
4.2. PROGRAMA “DESIGN EXPERT”	47
4.2.1. Efecto de la concentración de metanol sobre la densidad real	49
4.2.2. Efecto de la concentración de metanol sobre la densidad aparente	53
4.2.3. Efecto de la concentración de metanol sobre el volumen de microporos	57
4.2.4. Efecto de la concentración de metanol sobre el volumen de mesoporos	61
4.2.5. Efecto de la concentración de metanol sobre el volumen de macroporos	65
4.2.6. Efecto de la concentración de metanol sobre la porosidad	69
4.2.7. Efecto de la concentración de metanol sobre el diámetro de poro medio	73
5. DISCUSIÓN	77
5.1. HIPÓTESIS SOBRE LA INFLUENCIA DEL METANOL EN LAS REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN RESORCINOL-FORMALDEHÍDO	79
5.2. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS SOBRE DIFERENTES RESPUESTAS AL AUMENTAR LA CONCENTRACIÓN DE METANOL DE LA DISOLUCIÓN PRECURSORA	83
6. CONCLUSIONES	87
7. BIBLIOGRAFÍA	91

A lo largo de este trabajo se ha evaluado por primera vez, el efecto de la variación de la concentración de metanol en la disolución de formaldehído precursora sobre las propiedades porosas finales de los geles de carbono R/F. Este efecto había sido ignorado hasta la fecha.

La porosidad de un gel de carbono cambia enormemente en función de las variables (físicas y químicas) utilizadas en su proceso de síntesis, las cuales además, no actúan de forma independiente entre sí. Por este motivo, se ha estudiado el efecto de la concentración de metanol sobre otras tres variables determinantes en este proceso: pH, dilución y ratio R/F.

La necesidad de este estudio surge de las diferencias encontradas entre las distintas casas comerciales al comparar la concentración de metanol contenida en sus disoluciones de formaldehído.

Para el diseño de los experimentos realizados se ha utilizado el programa estadístico Design Expert® en la modalidad *Response Surface Methods* (RSM) (métodos de superficie respuesta), para obtener el máximo rendimiento en los resultados con el mínimo número de experimentos posibles.

Los resultados obtenidos muestran la necesidad de considerar la concentración de metanol de la disolución de formaldehído como una variable más a tener en cuenta a la hora de diseñar xerogeles de carbono R/F con porosidad a medida para aplicaciones concretas, ya que la variación de esta concentración altera la porosidad variando tanto el tamaño como el volumen de micro, meso y macroporos.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. GELES DE CARBONO

Los geles de carbono son unos materiales nanoporosos obtenidos a partir de la reacción de polimerización entre bencenos hidroxilados (fenol, catecol, resorcinol, hidroquinona, etc.) y aldehídos (formaldehído, furfural, etc.), en un disolvente determinado (agua, metanol, acetona, etc.), seguido de una etapa de secado y posterior carbonización [1]. En particular, en este trabajo se ha utilizado resorcinol (R) como benceno hidroxilado, formaldehído (F) como aldehído y agua como medio de reacción (Figura 1.1).

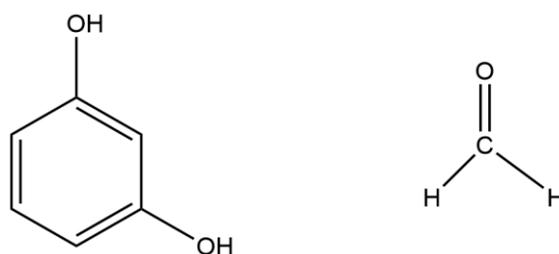


Figura 1.1. Estructura del resorcinol (izquierda) y formaldehído (derecha).

El resorcinol es un compuesto bencílico con dos grupos hidroxilo en las posiciones 1 y 3 que permite la adición del formaldehído en las posiciones 2, 4 y 6, siendo la posición 4 ligeramente más reactiva por menores impedimentos estéricos con los grupos hidroxilo. El mecanismo de la reacción de policondensación del gel puede verse en la Figura 1.2.

1. INTRODUCCIÓN

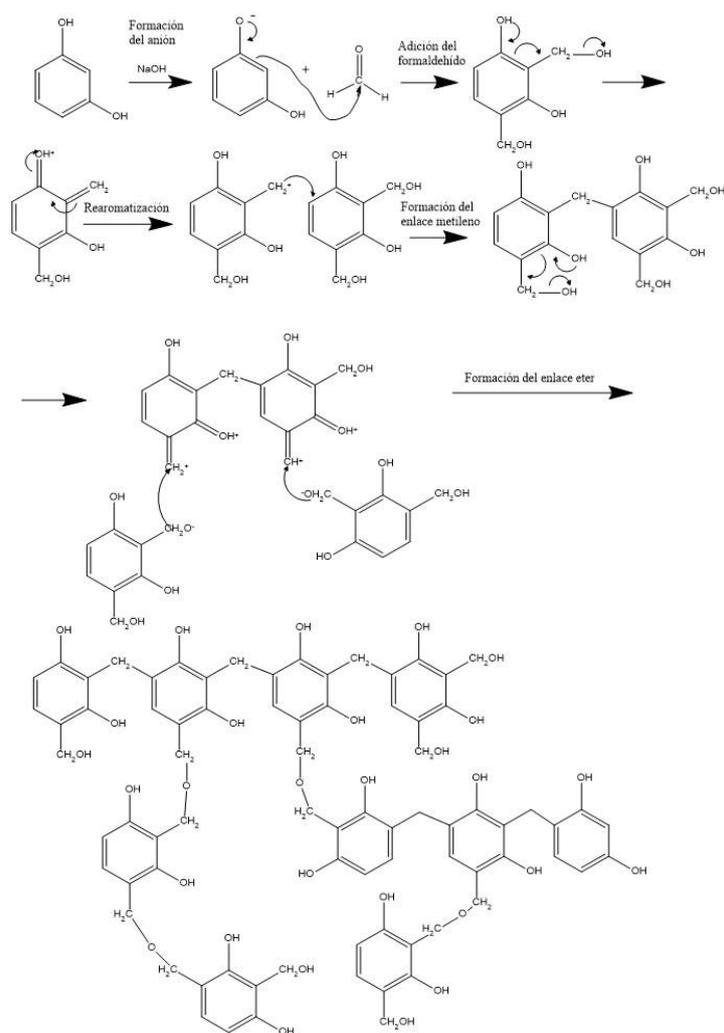


Figura 1.2. Mecanismo de la reacción de policondensación resorcinol-formaldehído.

En esta Figura 1.2 se observa cómo en la primera etapa tiene lugar una reacción de adición favorecida en medio básico, ya que el anión del resorcinol es una molécula mucho más reactiva que la molécula no cargada, favoreciendo así la adición del formaldehído en una primera etapa y la formación de derivados hidroximetílicos. En la segunda etapa tiene lugar la condensación de dichos derivados hidroximetílicos, estando esta etapa más favorecida en medio ácido. Esta condensación da lugar a entrecruzamientos que en función del pH y las concentraciones de los reactivos iniciales, darán lugar a materiales con diferente porosidad. Por este motivo, a pH alto la reacción de adición producida en el primer paso del mecanismo se encuentra favorecida

y da lugar a agregados muy ramificados, produciendo partículas poliméricas (nódulos) más pequeñas y entrecruzadas entre sí [2]. Por el contrario, en condiciones de bajo pH, los derivados hidroximetílicos tardan más en formarse, generando así una estructura con poros de mayor tamaño y conectados en menor medida (Figura 1.3) [2-4].

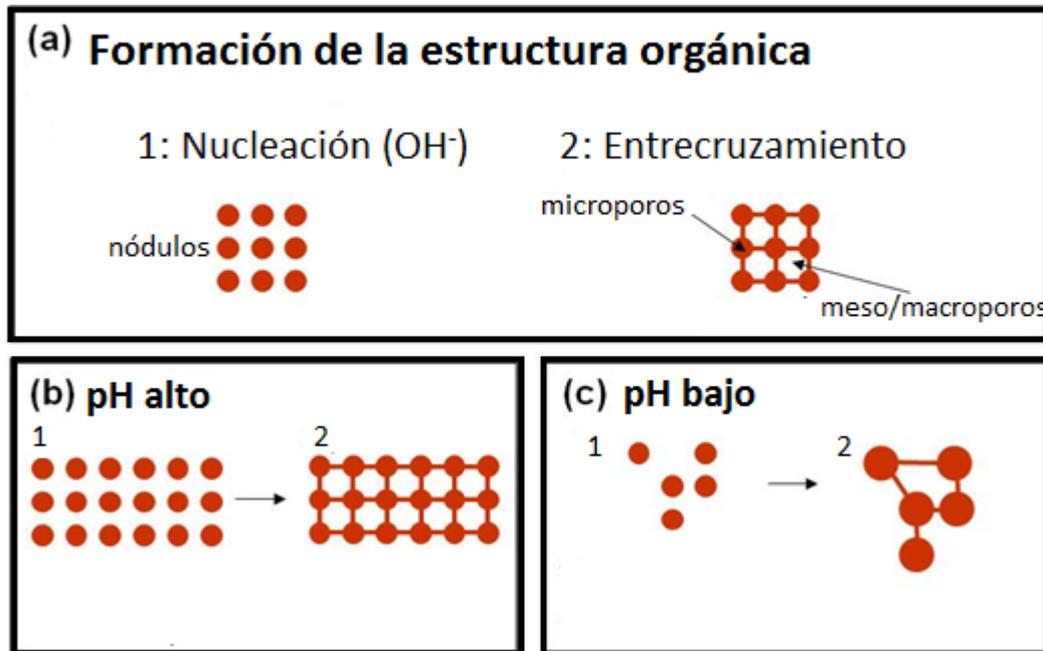


Figura 1.3. Representación esquemática de la influencia del pH en la disolución precursora sobre la porosidad del gel final [5] (microporos: < 2 nm; mesoporos: 2-50 nm; macroporos: >50 nm [6]).

Por este motivo el pH de la disolución inicial es un factor determinante en la obtención de geles con distintas propiedades ya que afecta al tamaño de las partículas poliméricas y por tanto al tamaño de los poros del material carbonoso.

1.2. SÍNTESIS DE LOS GELES DE CARBONO

En la Figura 1.4 se muestran las fases que tienen lugar desde el comienzo de la síntesis hasta la obtención del gel carbonizado final.

1. INTRODUCCIÓN

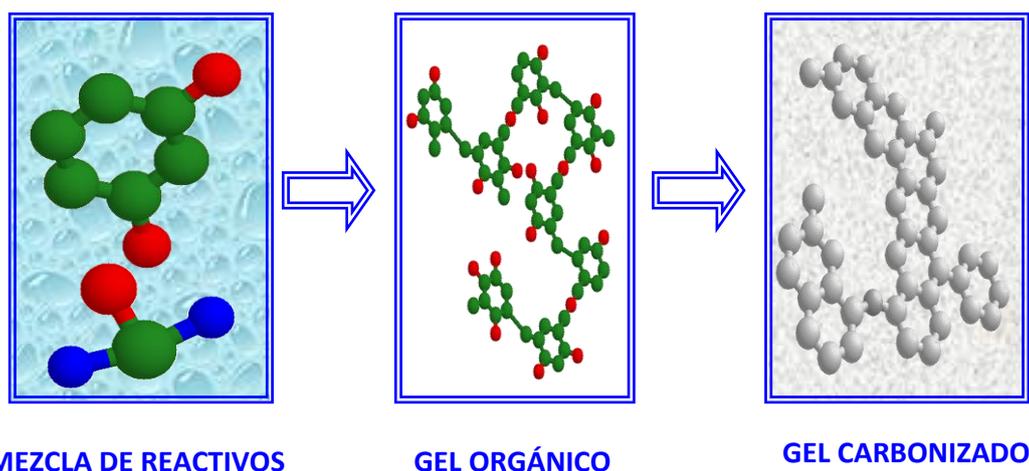


Figura 1.4. Etapas involucradas en la obtención de geles de carbono.

Hoy en día, el proceso de síntesis más común para geles de carbono es el método de Pekala [7]. Inicialmente, tiene lugar la mezcla de reactivos. En este caso, resorcinol como benceno hidroxilado, y formaldehído como aldehído reactivo en la policondensación de estos geles. Además de estos dos reactivos, se ha añadido MeOH como aditivo/estabilizante del formaldehído, NaOH como catalizador en la regulación del pH y se ha utilizado agua desionizada como medio de reacción por motivos económicos y de facilidad de manejo.

Una vez que tenemos la disolución precursora (mezcla de reactivos), se somete a calentamiento y se pueden diferenciar 3 fases en la obtención del gel orgánico: *gelificación*, curado y secado. Durante la *gelificación*, la disolución pierde fluidez, el polímero se entrecruza y forma el gel resorcinol-formaldehído. La etapa de curado hace referencia a la estabilización de los entrecruzamientos formados en la primera fase de la reacción. Finalmente, durante la etapa de secado se elimina el disolvente del interior del gel. En función del método de secado empleado se van a obtener distintos tipos de geles con distintas características.

Actualmente se utilizan los siguientes métodos de secado: el secado en condiciones supercríticas, el secado criogénico y el secado en condiciones subcríticas. Las

condiciones de presión y temperatura a seguir en función del método de secado seleccionado se muestran en la Figura 1.5.

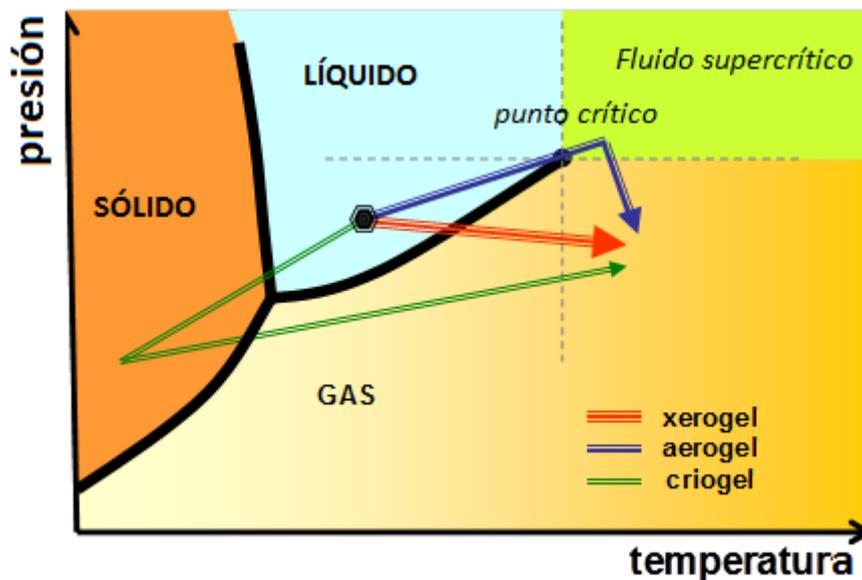


Figura 1.5. Esquema de los diferentes caminos a seguir en función del método de secado utilizado [5].

En el **secado en condiciones supercríticas** se preservan en gran medida las propiedades texturales adquiridas durante la síntesis del gel pero requiere de presiones y temperaturas muy altas (condiciones supercríticas), es extremadamente caro y tarda mucho tiempo en realizarse. Este secado da lugar a los llamados *aerogeles* [8].

El **secado criogénico** consiste en congelar el disolvente y eliminarlo por sublimación y posterior desorción, donde el disolvente residual adsorbido sobre el sólido se elimina finalmente. Tiene como ventaja que se obtienen materiales con gran diámetro de poro pero tiene un coste muy alto, necesita de largos tiempos de secado y tiene un procedimiento complicado ya que puede requerir el intercambio de disolventes. Este tipo de secado da lugar a los conocidos *criogeles* [9].

1. INTRODUCCIÓN

Por último, el método de **secado en condiciones subcríticas** consiste en evaporación del disolvente mediante aporte de calor. Este tipo de secado da lugar a los *xerogeles* [10]. Este último método de secado ocurre en la interfase líquido-vapor, lo que tiene el inconveniente de que en el momento en que el disolvente que ocupa los poros se evapora, los poros son sometidos a elevadas tensiones y la estructura del gel colapsa en mayor medida que los tipos de geles mencionados anteriormente, no obstante ha sido demostrado en la bibliografía que se pueden obtener xerogeles de carbono con porosidad controlada y con gran volumen de poros [11, 12]. Este aporte de calor puede llevarse a cabo mediante calentamiento convencional o mediante otras formas de aporte de calor como pueden ser radiación por ultrasonidos o radiación microondas (Apartado 1.4), siendo este último más rápido, sencillo y barato que el primero, lo que le da un gran potencial a nivel industrial.

Tras la obtención del gel orgánico, el gel muestra una estructura poco estable y con gran cantidad de compuestos volátiles, por eso se procede a su **carbonización**, obteniéndose así un material carbonoso formado por cadenas o aglomerados tipo coloidal de partículas poliméricas, con un diámetro típico de 10 nm (gel de carbono). Esta estructura pasa a estar compuesta por carbono en prácticamente su totalidad ofreciendo una gran estabilidad térmica. En esta fase, la eliminación de materia lábil y volátiles contenidos en la estructura, genera la formación de la microporosidad principalmente localizada en los nódulos del polímero [13].

Por lo tanto, la meso-macroporosidad es controlada durante las etapas de síntesis del gel orgánico, mientras que la microporosidad es controlada en la etapa de carbonización [13].

En la síntesis de xerogeles de carbono existe una enorme cantidad de variables que van a afectar a las propiedades finales de nuestro material carbonoso. Estas variables pueden ser de origen físico, como pueden ser la temperatura o el tiempo de síntesis (tratado en el Apartado 1.4) o químico. Entre ellas se encuentra el pH de la disolución precursora mencionada anteriormente, y por tanto, la concentración y naturaleza del catalizador empleado para la adquisición de dicho pH [14, 15]. Otra variable de gran importancia es la naturaleza del disolvente, ya que en la bibliografía se pueden encontrar casos de síntesis con diversos disolventes que dan lugar a propiedades finales distintas de las obtenidas en medio acuoso. Algunos ejemplos de disolventes utilizados son: acetona, etanol, n-propanol, n-butanol, n-pentanol [16].

Además, se debe hacer especial hincapié en la importancia de las concentraciones de reactivos en la disolución inicial [17], y por supuesto, los monómeros seleccionados para la síntesis del gel.

En referencia a esto, hay que destacar que el número de variables que determinan las propiedades finales de los geles, además de ser muy elevado, prácticamente ninguna de ellas es independiente, es decir, cada una de ellas influye en ciertas propiedades de los geles y en el efecto que puede tener alguna otra variable [12]. Todo ello, nos da una idea de la complejidad, pero al mismo tiempo, versatilidad que ofrecen este tipo de materiales, dándonos la posibilidad de diseñar materiales con propiedades a medida en función de la aplicación deseada [18].

Entre las propiedades más destacadas de los geles de carbono llama la atención su gran porosidad, superior al 80%, su elevada área superficial ($>2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y su gran volumen de poros, magnitudes que varían en enorme medida en función de las condiciones de síntesis y procesado. Otras virtudes de este tipo de materiales son su baja

1. INTRODUCCIÓN

densidad, excelente conductividad eléctrica, baja conductividad térmica y posibilidad de obtenerlos en distintas formas (polvo, monolitos, esferas, películas, etc.).

Todo ello nos lleva a un inmenso campo de aplicaciones: tratamiento de aguas [19], material electrodo para supercondensadores [20], uso como adsorbentes [21], almacenamiento de hidrógeno [22], soportes para catalizadores [23], etc.

1.3. RADIACIÓN MICROONDAS

Las microondas ocupan el rango del espectro electromagnético situado entre las ondas de radio y la radiación infrarroja, intervalo limitado por frecuencias desde 300 MHz hasta 300 GHz, correspondiente a longitudes de onda de 1 m – 1 mm [24].

La radiación microondas es un tipo de radiación electromagnética no ionizante, es decir, no es capaz de arrancar los electrones de la materia, sino que interactúa con ella incrementando la velocidad de rotación de sus moléculas pero sin producir ningún cambio en la estructura molecular. Por ello, este tipo de radiación es potencialmente menos peligrosa que la radiación ionizante, cuya energía es capaz de extraer los electrones de los átomos.

El calentamiento por microondas es una alternativa al calentamiento por conducción/convección tradicional, que permite aprovechar las propiedades de algunos compuestos de transformar la energía microondas en calor (materiales dieléctricos).

Sin embargo, no todos los materiales son capaces de producir calor a partir de las microondas. Existen materiales transparentes a las microondas, de manera que se produce una penetración total de la radiación pero no se llega a generar calor (materiales aislantes). Otros materiales poseen una superficie que refleja a las microondas y por

ello, tal y como ocurría en el caso anterior, no se produce calor (materiales conductores) [24, 25].

El calentamiento por microondas es un proceso muy diferente al calentamiento convencional. Mientras que en un proceso convencional, el calentamiento es dirigido desde de las paredes del recipiente hasta llegar finalmente al disolvente y los reactivos, en el caso de la radiación microondas, el acoplamiento con las moléculas se lleva a cabo directamente en el interior del medio, que puede ser un alimento, una disolución acuosa o, por extensión, un determinado medio de reacción. Debido a esto, los perfiles de temperatura en una muestra son diferentes en función del tipo de calentamiento empleado, tal y como se muestra en la Figura 1.6.

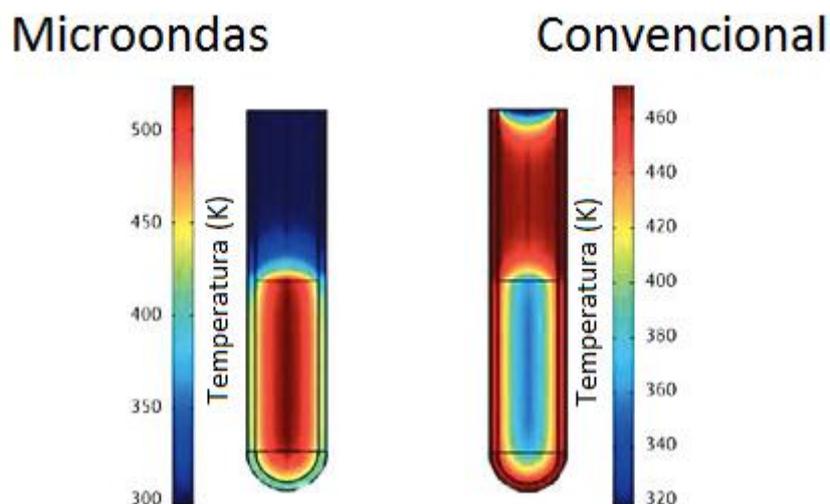


Figura 1.6. Comparación de los gradientes de temperatura con calentamiento convencional (derecha) y con radiación microondas (izquierda) [26].

En general, la temperatura dentro de un material calentado convencionalmente es inferior a la de su superficie, mientras que en el caso del calentamiento con microondas, el material se encuentra a mayor temperatura que la atmósfera circulante. Así el

1. INTRODUCCIÓN

gradiente de temperaturas puede existir, pero siempre es menor y siempre con el interior más caliente que la superficie [27, 28], lo que lo hace más efectivo ya que no existe la necesidad de calentar el entorno que rodea la muestra, centrándose en el calentamiento de la muestra que es lo que interesa.

1.4. SÍNTESIS DE GELES ORGÁNICOS MEDIANTE CALENTAMIENTO CON MICROONDAS

El calentamiento mediante radiación microondas en la síntesis de xerogeles de carbono es un método relativamente novedoso que se ha desarrollado durante los últimos años. Inicialmente, se introdujo exclusivamente en la etapa de secado del gel orgánico [29], donde se mostró que el tiempo de secado se reducía enormemente con respecto al secado con calentamiento convencional, obteniendo geles de porosidad controlada y sin necesidad de tratamiento previo y/o intercambio de disolvente.

Posteriormente, se introdujo la aplicación de la radiación microondas a lo largo de toda la etapa de síntesis del gel orgánico (*gelificación*, curado y secado) [3], donde se pudo comprobar que los geles obtenidos por este método muestran propiedades muy similares a los sintetizados con calentamiento convencional pero de una forma mucho más rápida, ya que el proceso pasa a durar unas pocas horas, en la síntesis con microondas, a varios días, en el método de calentamiento convencional. En consecuencia, el proceso con microondas mucho más barato debido a la minimización del aporte energético necesario.

Al utilizar un único dispositivo a lo largo de todo el proceso pasa a ser un método más sencillo y barato, además de otras ventajas inherentes al calentamiento con microondas como por ejemplo un mejor control del proceso. En la síntesis con microondas es posible determinar el punto de *gelificación* a través del control de la energía consumida por el horno microondas a lo largo del proceso de síntesis [5]. De esta forma, se puede

parar el proceso en el momento preciso pudiendo así controlar la viscosidad del medio de reacción, lo cual es muy útil cuando se quieren sintetizar geles de carbono con formas específicas (esferas, monolitos, etc.) para aplicaciones concretas que exijan determinada morfología.

Estudios previos muestran que las variables químicas no sólo afectan a las propiedades finales del gel, sino que pueden afectar también a su comportamiento a lo largo del proceso de síntesis cuando se trabaja con calentamiento con microondas [17]. En la Figura 1.7 se muestra cómo para determinadas combinaciones de pH y dilución, para geles con proporción molar R/F estequiométrica (R/F=0.5) y manteniendo constantes el resto de las variables, la disolución precursora muestra diferentes comportamientos.

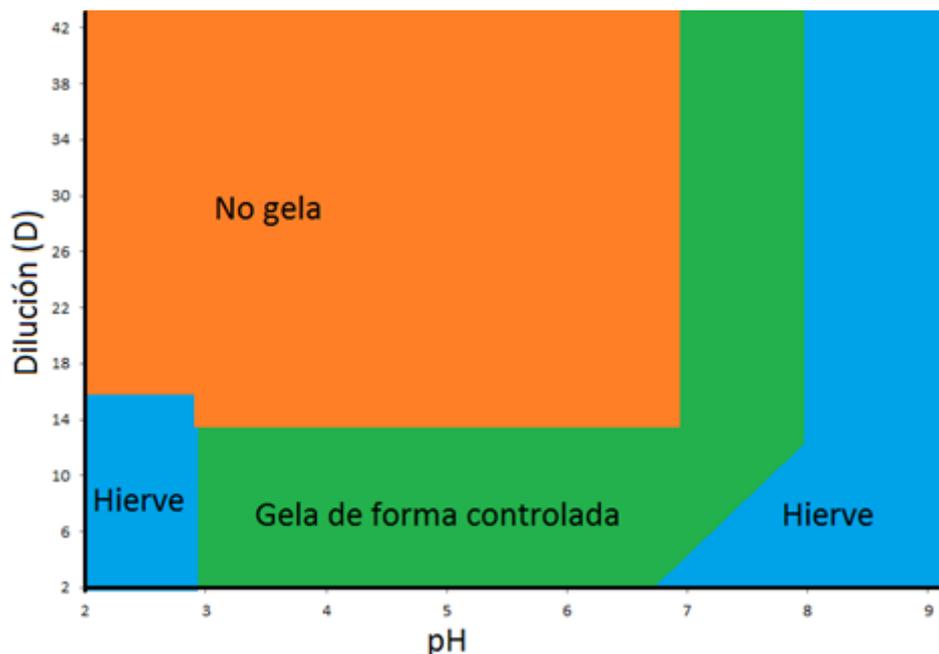


Figura 1.7. Respuestas de un gel orgánico ante diferentes combinaciones pH-D (basado en la publicación de Rey-Raap [17]).

Las respuestas obtenidas se pueden agrupar en 3 zonas según su comportamiento durante la síntesis: i/ En las condiciones de zona verde se obtuvieron geles sintetizados

1. INTRODUCCIÓN

de forma controlada ii/ en la zona naranja los geles no alcanzaron el punto de *gelificación* pasadas 3 h, por lo que fueron considerados materiales económicamente no competitivos y iii/ los geles hirvieron durante la síntesis por lo que fueron considerados procesos en condiciones no controladas.

Las variables físicas empleadas durante el proceso de síntesis, como pueden ser el volumen de mezcla precursora inicial empleada o la temperatura de síntesis, fueron elegidas según el estudio de optimización del proceso realizado por Rey-Raap [30], que demuestra que la variación de dichas variables físicas a lo largo de la síntesis del gel orgánico muestra alteraciones en las propiedades finales del gel pero en menor medida que lo hacen las variables químicas, por eso este proceso puede ser escalado con facilidad a nivel industrial [31].

1.5. DISOLUCIONES DE FORMALDEHÍDO COMERCIALES

El formaldehído es un gas incoloro de olor penetrante muy soluble en agua y en éteres. Podría ser comprimido hasta estado líquido, pero su alta tendencia a polimerizar hace imposible su comercialización en estado puro. Por ello, se comercializa en disoluciones acuosas del 30-40 % en peso de este compuesto, ya que mayores concentraciones generarían la condensación del formaldehído consigo mismo, formándose un precipitado blanco correspondiente al para-formaldehído. Este precipitado podría ser inicialmente redisuelto mediante agitación y leve calentamiento, pero pasado un tiempo este polímero se estabiliza y se mantiene como sólido, lo que produciría en consecuencia enormes variaciones de la concentración en disolución.

Para la estabilización del formaldehído en disolución se utiliza metanol, de forma que mediante la producción de hemiacetales evita la polimerización del formaldehído

consigo mismo, y por tanto, mantiene concentraciones constantes de este reactivo con el tiempo (Figura 1.8).

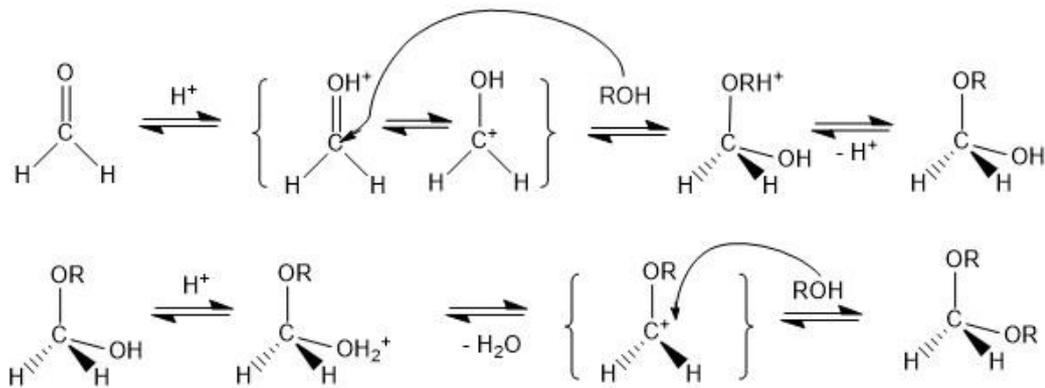


Figura 1.8. Mecanismo de estabilización del formaldehído.

Como ha sido mencionado anteriormente, existe la posibilidad de sintetizar geles de carbono utilizando un alcohol como disolvente en vez de hacerlo en medio acuoso como se ha hecho a lo largo de este trabajo, obteniendo propiedades finales diferentes para cada caso. Por otro lado, como acabamos de ver, existe cierta proporción de metanol en los geles sintetizados con agua como disolvente, ya que forma parte de las disoluciones de formaldehído comerciales.

Entre las distintas empresas que comercializan con disoluciones de formaldehído se observa una gran variación en la concentración de metanol contenida en el producto. De hecho, algunas casas comerciales indican la presencia de metanol con objetivos estabilizantes pero en ningún momento indican la cantidad de este compuestos en la disolución (Tabla 1.1).

1. INTRODUCCIÓN

Tabla 1.1. Porcentaje de formaldehído y metanol de distintas casas comerciales.

CASA COMERCIAL	% FORMALDEHÍDO	% METANOL
Fernandez Rapado	36.5-37.5	≤ 1.3
Oxidal	37-40	10-15.0
Panreac	35-40	9-14
Solvech	35-40	9-15
Spi-Chem	37	No especificado
Merck Chemicals	37	10
Sigma-aldrich	37	10-15

El agua y el metanol presentan diferentes propiedades físicas que pueden alterar a las propiedades finales del gel de carbono, como pueden ser:

-El valor de la **constante dieléctrica** (80.4 para el agua y 32.6 para el metanol), ya que hace referencia a la capacidad de un material para almacenar energía eléctrica, provocando así que un material absorba más o menos energía en función de la proporción de cada una de estas sustancias en su composición [32, 33]. Esto podría afectar a la etapa de calentamiento durante la síntesis del gel, produciéndose un mayor calentamiento cuanto más agua exista en la mezcla precursora, ya que su constante dieléctrica es mayor.

-El **punto de ebullición** (100°C para el agua y 65°C para el metanol [34]), que afecta a la etapa de síntesis ya que trabajamos a una temperatura de 85°C, lo que podría llevar a la evaporación del metanol pero no del agua, afectando así a las condiciones generales de la síntesis.

-La **tensión superficial** (75.8 para el agua y 23.8 para el metanol [34]), que afecta a la fase de secado (subcrítico en el caso de este trabajo) donde los poros experimentan una elevada tensión superficial en la fase sol-líquido, pudiendo llegar a colapsar la estructura porosa. Según esto, los geles con una mayor proporción de metanol en su composición se verían menos afectados por este fenómeno, produciéndose un menor colapso en la estructura porosa.

Debido a la diferenciación entre las propiedades físicas entre agua y metanol mencionadas anteriormente, y su hipótesis sobre la posible alteración de los resultados en función de la cantidad de metanol contenida en la disolución de formaldehído, se especula la posible variación en los resultados obtenidos en las propiedades finales de un gel de carbono en función de la casa comercial con la que se trabaje. Además, la presencia de metanol contribuye a la formación de hemiacetales, pudiendo disminuir así el grado de polimerización entre el resorcinol y el formaldehído, pudiendo llegar a incrementarse este efecto cuanto mayor sea la proporción de metanol en disolución.

Son pocos los autores que hacen referencia a la concentración de metanol contenida en la disolución de formaldehído utilizada, dando así por supuesto el no efecto de este compuesto sobre las propiedades finales del gel. Algunos autores como Natalie Job son excepción de esta genérica afirmación [35, 36].

Por todo ello, se ha realizado por primera vez un estudio para evaluar el posible efecto de la presencia de distintas concentraciones de metanol en la disolución de formaldehído sobre las propiedades porosas del gel final. En el caso de ser relevante dicho efecto, la presencia del metanol debería considerarse como una variable más del proceso.

2. OBJETIVOS

El **Objetivo General** del presente Trabajo es evaluar la posible influencia, sobre la porosidad final de xerogeles de carbono, de la concentración de metanol en la disolución de formaldehído precursora. En el caso de que esta influencia fuera relevante se tendrían que tener en cuenta los siguientes Objetivos Específicos:

- Estudiar la influencia de la concentración de metanol de la disolución de formaldehído precursora, con respecto a otras variables químicas del proceso de síntesis: el pH de la disolución, la dilución utilizada y el ratio Resorcinol/Formaldehído
- Estudiar el efecto de diferentes concentraciones de metanol de la disolución de formaldehído precursora sobre densidad real y aparente de los xerogeles de carbono obtenidos
- Estudiar el efecto de diferentes concentraciones de metanol de la disolución de formaldehído precursora sobre la porosidad total de los xerogeles de carbono obtenidos
- Estudiar el efecto de diferentes concentraciones de metanol de la disolución de formaldehído precursora sobre el volumen de micro, meso y macroporos de los xerogeles de carbono obtenidos
- Estudiar el efecto de diferentes concentraciones de metanol de la disolución de formaldehído precursora sobre el tamaño de poro medio de los xerogeles de carbono obtenidos

3. EXPERIMENTAL

3.1. REACTIVOS

En la Tabla 3.1 que aparece a continuación, se muestran los compuestos utilizados en la síntesis de geles de carbono.

Tabla 3.1. Reactivos utilizados en la síntesis de los geles de carbono.

COMPUESTO	ESTADO	CASA COMERCIAL	CARACTERÍSTICAS
Resorcinol	Sólido	INDSPEC Chemical corporation	99.6% pureza
Formaldehído	Disolución incolora	Química S.A.U.	37% formaldehído, 0.6% metanol, 62.4% agua
Metanol	Líquido	AnalaR Normapur	100% pureza
NaOH	Sólido (pellets)	AnalaR Normapur	99.9% pureza
NaOH	Disolución incolora	Titripac, Merck	0.1M

Resorcinol (R) y formaldehído (F) fueron los monómeros precursores utilizados en la síntesis de los xerogeles de carbono a lo largo de este trabajo.

Se ha utilizado metanol como aditivo a la disolución de formaldehído, para el estudio del efecto de esta sustancia sobre las propiedades finales de los geles.

Para la regulación del pH se ha utilizado una disolución de NaOH 5 M generada a partir de pellets de NaOH y agua desionizada, y una disolución comercial de NaOH 0.1 M. El hecho de que se utilicen dos disoluciones de NaOH de distinta molaridad para ajustar el pH, proviene de la necesidad de afinar el pH de forma exacta sin pasarse nunca del pH

3. EXPERIMENTAL

necesario, ya que, aunque en la bibliografía existen casos de síntesis de geles con catalizadores como ácido perclórico [37], ácido nítrico [38], ácido acético [39], etc., en la práctica se observó que la adición de un ácido para reducir el pH, afectaba a las particulares condiciones de síntesis (bajo calentamiento con microondas) utilizadas en este trabajo.

3.2. SÍNTESIS DE XEROGELES DE CARBONO

3.2.1. Diseño experimental

Es bien sabido que las propiedades finales del gel se ven afectadas por una gran cantidad de variables dependientes entre sí [18], entre ellas está la enorme influencia de las concentraciones de los reactivos iniciales. Para la selección de estos parámetros, se ha utilizado un programa de diseño experimental para, con el mínimo número de experimentos posibles, intentar cubrir el máximo rango posible de las variables involucradas en la síntesis. De esta forma, se podrá estudiar la influencia del metanol y, en el caso de ser otra variable más del proceso, concluir si ésta es dependiente o independiente del resto de dichas variables. Las variables y propiedades finales estudiadas se muestran en la Tabla 3.2.

Para este estudio se ha requerido realizar una serie de experimentos en distintas condiciones de pH, dilución y relación molar R/F, definiendo dilución como el cociente molar de todos los componentes de la dilución (agua, metanol, resorcinol y formaldehído) entre los reactivos (resorcinol y formaldehído).

El programa elegido ha sido “Design expert®” [40] utilizando el programa D-optimal para experimentos de “Response Surface Methodology” (RSM).

Tabla 3.2. Variables y propiedades finales a estudiar.

VARIABLES OBJETO DE ESTUDIO	PROPIEDADES FINALES
pH	Densidad real
Dilución	Densidad aparente
Ratio R/F	Volumen de microporos
%MeOH	Volumen de mesoporos
	Volumen de macroporos
	Porosidad
	Diámetro de poro medio

3.2.2. Procedimiento de síntesis de la disolución precursora de los geles de carbono

La síntesis de los geles de carbono se llevó a cabo mediante una reacción de polimerización (o condensación) entre un benceno hidroxilado y un aldehído. A lo largo de todo el trabajo, se han utilizado resorcinol (R) y formaldehído (F) como monómeros precursores de la síntesis de estos geles. Se variaron las relaciones molares de dichos monómeros para poder estudiar su influencia en las propiedades finales de los materiales. Se utilizaron disoluciones con diferentes concentraciones de NaOH como catalizador, con objeto de estudiar la influencia del pH de la disolución inicial en las propiedades porosas del material sintetizado. Se ha utilizado agua desionizada como disolvente, con el fin de abaratar costes de producción y simplificar el proceso de

3. EXPERIMENTAL

síntesis. Finalmente, se estudiaron diferentes concentraciones de metanol para el estudio del efecto de este compuesto sobre las propiedades finales del gel. Concretamente, se estudió la influencia de la presencia de diferentes concentraciones metanol en la muestra en las distintas propiedades porosas, como son la densidad real, la densidad aparente, el volumen de microporo, mesoporo y macroporo, la porosidad y el diámetro de poro medio.

El procedimiento seguido en el laboratorio para la preparación de estos geles es el siguiente (Figura 3.1):

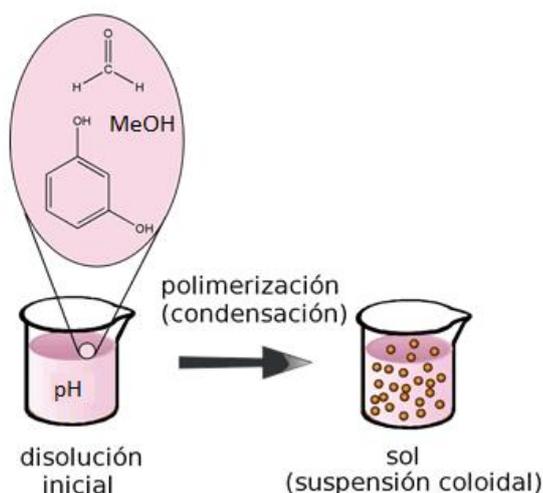


Figura 3.1. Preparación de la disolución precursora.

Una determinada cantidad de resorcinol se disuelve en agua desionizada mediante agitación magnética a temperatura ambiente. A continuación se prepara una disolución de formaldehído con un porcentaje en peso de MeOH que variará entre 0.6 y 12.5%, siendo 0.6% el porcentaje de MeOH contenido la disolución de formaldehído comercial inicial. Una vez que el resorcinol está completamente disuelto, ambas disoluciones se mezclan y se mantiene la agitación durante unos minutos para asegurar su total homogeneidad.

Como el estudio fue llevado a cabo en diferentes rangos de pH, disoluciones de diferentes concentraciones de NaOH fueron utilizadas para abarcar un rango de pH entre 4.35-7.00, siendo 4.35 el pH de la disolución sin adición de catalizador. Esta disolución final muestra un color amarillento.

3.2.3. Polimerización, curado y secado en horno microondas

Una vez preparada la disolución inicial y ajustado el pH deseado, la mezcla se introduce en un horno microondas donde se someterá a una temperatura de 85°C durante 10000 segundos a potencia máxima del dispositivo (700 W), donde tienen lugar las etapas de polimerización y curado (Figura 3.2), condiciones seleccionadas por anteriores estudios ya descritos en la bibliografía [12].

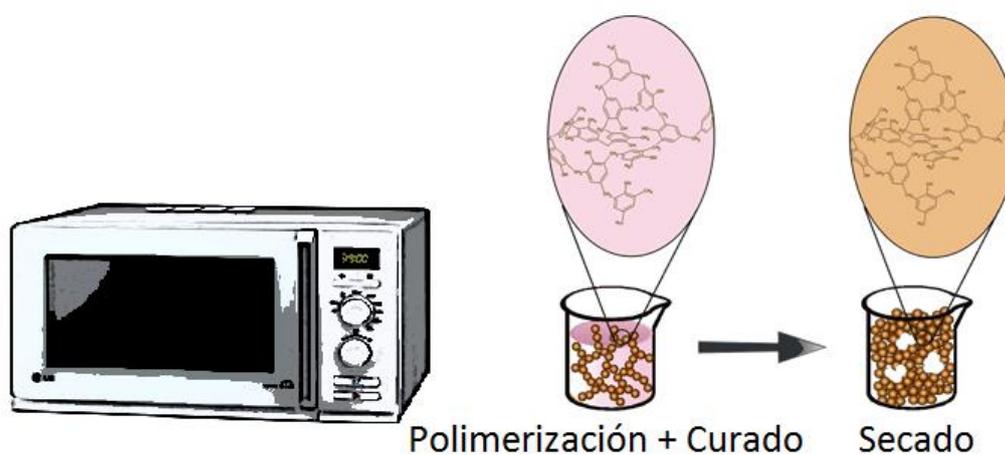


Figura 3.2. Fases de polimerización, curado y secado en el horno microondas.

La etapa de curado, es decir, el proceso en el que se favorecen los entrecruzamientos de la estructura del gel orgánico y el polímero formado se estabiliza, es una etapa muy importante en la síntesis de geles de carbono. El tiempo necesario para la estabilización depende de las variables utilizadas en la síntesis y del pH inicial. Visualmente se puede observar cómo la disolución inicial es un líquido amarillento y pasado el punto de

3. EXPERIMENTAL

gelificación se obtiene un sólido de color variable entre naranja y rojo en función del pH utilizado.

Posteriormente se elimina los restos de disolvente del sólido en condiciones subcríticas, es decir mediante evaporación, en el mismo horno microondas el tiempo necesario para que pierda, aproximadamente, un 50% de su masa inicial. Para controlar que el secado sea sólo hasta el 50%, el proceso se para cada cierto tiempo y se controla el peso de la muestra. El tiempo necesario para este secado varía según las variables de síntesis utilizadas, aunque suele durar entre 1-3 h.

El secado en condiciones subcríticas presenta varias ventajas frente al secado supercrítico y criogénico como son, la sencillez y bajo coste del método, así como el ahorro de tiempo comparado con los otros dos métodos de secado. En la bibliografía ya existen trabajos que muestran que, a pesar de que existe cierto colapso de la estructura durante el secado subcrítico, se pueden obtener geles de carbono con porosidad controlada y un gran volumen de poros incluso utilizando un medio acuoso y sin hacer ningún intercambio de disolvente previamente a la etapa de secado [10, 11] .

Aunque en la bibliografía ya existen trabajos de síntesis de xerogeles de carbono[41-43], la mayoría utilizan calentamiento en hornos convencionales con procesos muy lentos, en ocasiones combinados con condiciones de vacío. En este trabajo la síntesis ha sido realizada mediante calentamiento con radiación microondas que presenta ciertas ventajas frente al convencional, como que el proceso de calentamiento es mucho más rápido, volumétrico, selectivo al agua que hay que evaporar, se utiliza un único dispositivo compacto y de bajo coste, etc. El dispositivo utilizado en este trabajo es un horno microondas multimodo que opera con frecuencia de 2450 MHz (Figura 3.3).



Figura 3.3. Dispositivo microondas utilizado en la síntesis de xerogeles de carbono. Componentes: (1) cronómetro, (2) medidor de potencia, (3) controlador tipo PID, (4) ventilador para dispersar la radiación, (5) termopar, (6) recipiente con la disolución precursora.

El medidor de potencia mencionado anteriormente, nos permite realizar una representación gráfica de la energía consumida (acumulada) frente al tiempo, que da lugar a dos rectas de distinta pendiente, la primera corresponde a la fase sol y la siguiente a la fase gel, pudiendo determinar así el punto de *gelificación* de la disolución en el punto de corte de las dos rectas, ya que es el punto donde la disolución pierde fluidez y da lugar a la formación del gel (Figura 3.4).

3. EXPERIMENTAL



Figura 3.4. Determinación del punto de gelificación a partir de la medición de energía consumida frente al tiempo [3].

La tecnología microondas permite producir geles de carbono con propiedades porosas análogas a los sintetizados mediante métodos convencionales y que están descritos en la bibliografía [3], pero en mucho menor tiempo, lo que implica menores costes de producción, y en un único dispositivo, lo que se traduce en menores costes de inventariable. Por lo tanto se trata de una tecnología innovadora, competitiva y fácilmente escalable.

3.2.4. Carbonización

La carbonización es la etapa donde el gel orgánico pasa a tener una estructura carbonosa térmicamente estable, compuesta fundamentalmente por carbono, dando lugar así al llamado *gel de carbono*. La producción de estos geles tiene lugar mediante tratamiento térmico bajo atmósfera de N_2 (150 mL min^{-1}) en un horno eléctrico horizontal tubular (Figura 3.5).

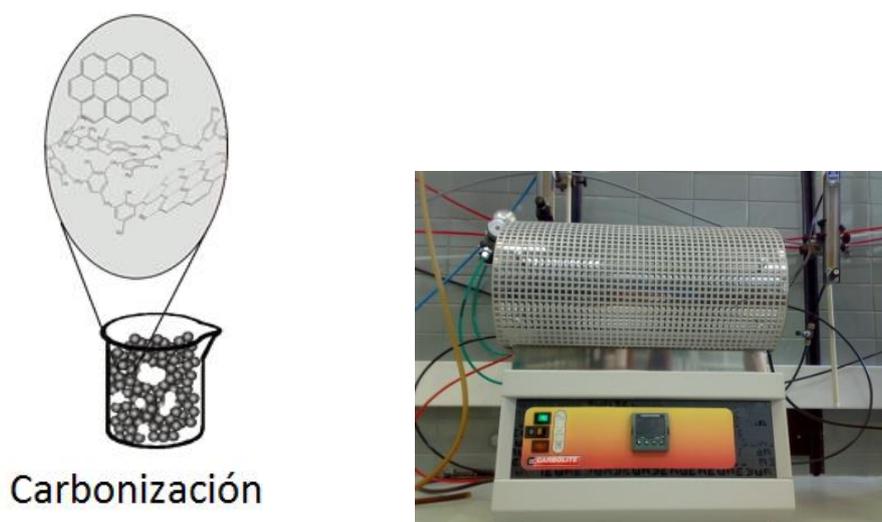


Figura 3.5. Carbonización en horno eléctrico tubular.

Inicialmente se inertiza el sistema durante 20 minutos haciendo pasar el flujo de N_2 a temperatura ambiente. A continuación, utilizamos un programa de temperaturas que consta de rampas en las que se aumenta $50^\circ C$ al minuto hasta alcanzar los $700^\circ C$ y se mantiene la muestra a esa temperatura durante un periodo de 2h. Finalmente la muestra se deja enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente.

3.3. CARACTERIZACIÓN POROSA DE LOS XEROGELES SINTETIZADOS

De acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), textura se define como la geometría detallada del espacio hueco en el interior de las partículas [44]. La textura de un sólido poroso viene determinada por tres parámetros: tamaño de partícula, área superficial y porosidad. Las propiedades que definen la porosidad de un material son: volumen total de poros, forma y tamaño medio de poros, y distribución de tamaño de poros, es decir, el volumen correspondiente a cada intervalo de diámetro de poro.

3. EXPERIMENTAL

La caracterización textural suele incluir la determinación de los siguientes parámetros:

- Superficie específica: área superficial por unidad de masa de sólido.
- Volumen específico de poros: volumen total de poros por unidad de masa de sólido.
- Tamaño o anchura de poro: depende de la geometría del poro (cilíndricos, forma de rendija, etc.).
- Distribución de tamaño de poros: volumen de poros presentes en una muestra sólida, entre unos determinados tamaños de poro.

Los poros se pueden clasificar en función de su geometría o anchura. Una clasificación de los poros atendiendo a su anchura, propuesta por Dubinin [6] y, posteriormente aceptada por la IUPAC, distingue tres grupos de poros:

- Microporos: poros con una anchura menor de 2 nm.
- Mesoporos: poros con una anchura entre 2 y 50 nm.
- Macroporos: poros con una anchura superior a 50 nm.

Dentro de la estructura microporosa, se pueden distinguir entre microporos estrechos, aquellos con un tamaño inferior a 0.7 nm y microporos anchos, cuya anchura se encuentra entre 0.7 y 2.0 nm [6].

3.3.1. Adsorción física de gases

La adsorción física es una técnica muy interesante para materiales porosos, ya que la obtención de isothermas de adsorción-desorción de un determinado gas (adsorbato), nos proporciona información sobre la porosidad del sólido a estudiar (adsorbente), como por

ejemplo la superficie específica del sólido, el volumen de poros y la distribución de tamaños de poro.

Las interacciones que existen entre la muestra a analizar y las moléculas del gas utilizado como adsorbato, varían mucho de unos materiales a otros, ya que cada uno presenta una composición química, estructural y porosa determinada. Estas interacciones adsorbato-adsorbente dan lugar a una forma de isoterma diferente. Por este motivo, no existe una única forma de isoterma sino que hay varios tipos y el análisis cualitativo de la isoterma proporciona cierta información sobre la porosidad de la muestra a estudiar. La clasificación de las isotermas de adsorción más aceptada es la propuesta por la IUPAC [45] que distingue seis tipos de isotermas, y cada una de ellas aparece representada en la Figura 3.6.

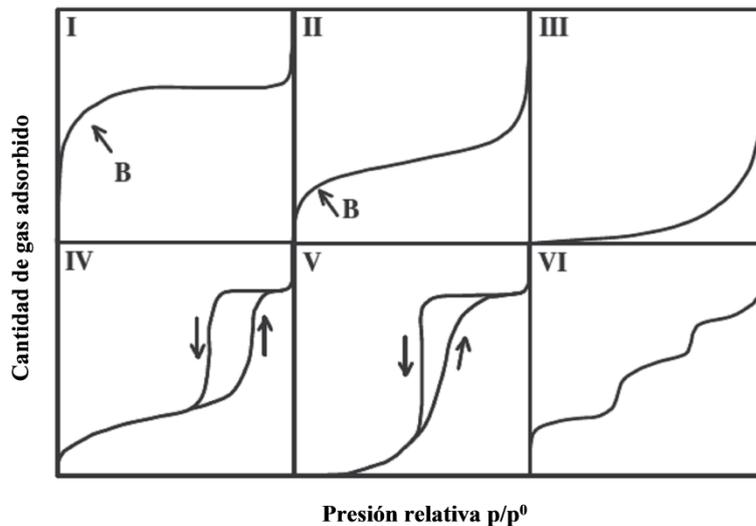


Figura 3.6. Clasificación de las isotermas adsorción-desorción según la IUPAC.

Isoterma tipo I: La isoterma es cóncava respecto al eje de presión relativa (p/p^0), aumenta rápidamente a baja presión y después alcanza una zona de saturación horizontal. Esta clase de isoterma, representada matemáticamente por la isoterma de Langmuir, aparece cuando la adsorción se produce en una sola capa. Es característica de

3. EXPERIMENTAL

materiales microporosos, puesto que la alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que todo el volumen de microporos se ha completado, la isoterma permanece en un valor de equilibrio casi constante sobre un amplio rango de presiones (zona de saturación).

Isoterma tipo II: A bajas presiones es cóncava respecto al eje de presión relativa (p/p^0), luego aumenta linealmente y se vuelve convexa a altas presiones. Corresponde a adsorción en mono-multi capas, característica de sólidos no porosos o adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia de bucle de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de isotermas.

Isoterma tipo III: La isoterma es convexa respecto al eje de presión relativa (p/p^0) en todo el rango de presiones. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbente y adsorbato.

Isoterma tipo IV: A bajas y medias presiones se comporta como la isoterma de tipo II, sin embargo, a medida que aumenta la presión, se produce la condensación capilar en los mesoporos. Dicho fenómeno provoca la aparición del ciclo de histéresis, característico en este tipo de isotermas.

Isoterma tipo V: Del mismo modo que ocurre con las isotermas tipo III, las interacciones entre el adsorbato y adsorbente son débiles. El ciclo de histéresis está asociado con el llenado y vaciado de los mesoporos. En la práctica, es poco común encontrarse con este tipo de isotermas.

Isoterma tipo VI: Es la isoterma menos común de todas. Se asocia con la adsorción en superficies altamente homogéneas, donde cada capa empieza a formarse cuando la

anterior está prácticamente completada. Cada una de las capas se adsorbe en un rango de presiones determinado, correspondiendo cada escalón al llenado de una capa.

En este trabajo se han realizado medidas de adsorción-desorción con N_2 como adsorbato a $-196^\circ C$ en un equipo “Micrometrics Tristar 3000” Para dicho análisis 150-200 mg de muestra son desgasificados a vacío durante 2 h a $60^\circ C$ y posteriormente, durante un mínimo de 8 h a $120^\circ C$.

El estudio cuantitativo de las propiedades porosas de una muestra a partir de las isotermas de adsorción-desorción se realiza utilizando diferentes métodos. A continuación, se explican los métodos utilizados en este trabajo.

3.3.1.1. Método BET

El método de Brunauer, Emmet y Teller, conocido como método BET [46], es el método más ampliamente utilizado para la determinación de la superficie específica. Este modelo considera las siguientes suposiciones:

- i. Las fuerzas de van der Waals son las únicas responsables de los procesos de adsorción.
- ii. Todos los centros activos son equivalentes.
- iii. Los calores de adsorción en todas las capas, por encima de la primera, son iguales entre sí y coinciden con el calor latente de condensación.

Con estos postulados, la ecuación BET proporciona, a partir de datos de presión relativa y volumen adsorbido de N_2 procedente de la isoterma, el volumen de la monocapa adsorbida (cantidad adsorbida por gramo de sólido que cubre completamente la

3. EXPERIMENTAL

superficie con una capa de una única molécula de espesor) y, por lo tanto, el área superficial específica equivalente, S_{BET} , de la muestra estudiada.

3.3.1.2. Método de Dubinin-Radushkevich

Este método se basa en la teoría de Polanyi, presentada en 1914 [47]. La forma más común de la ecuación de Dubinin-Radushkevich es la siguiente:

$$\ln W = \ln W_0 - \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \ln^2 \left(\frac{p^o}{p} \right)$$

donde W es el volumen de adsorbato condensado en los microporos para un valor de temperatura T y presión relativa p/p^o , W_0 representa el volumen total de microporos accesibles al adsorbato, β es el factor de afinidad (0.34 para el N_2 [48]) y E_0 es la energía característica del sistema, en unidades kJ mol^{-1} . Con este método se determina, por lo tanto, el volumen de microporos presentes en la muestra.

3.3.1.3. Método DFT (Density Functional Theory)

El método DFT, también denominado NLDF (Non Local Density Functional Theory), está basado en el supuesto de que las moléculas adsorbidas en los poros tienden a empaquetarse según la fuerza de interacciones con la superficie y con las otras moléculas de adsorbato. Así, las moléculas adsorbidas en los poros de pequeño tamaño no pueden empaquetarse tan eficazmente como las que se encuentran en poros anchos. Por tanto, la densidad molar varía en función del tamaño de poro [49]. De esta forma, el método DFT proporciona información sobre la distribución de tamaños de poro en la muestra.

3.3.2. Densidad real

Se entiende como densidad real a la relación masa/volumen en la cual se excluyen todos los poros de la muestra. Por ello, se ha utilizado gas helio ya que, además de su carácter inerte sobre nuestra muestra, el pequeño tamaño de este átomo le permite acceder a todos los poros y así excluir esa porosidad en el resultado final.

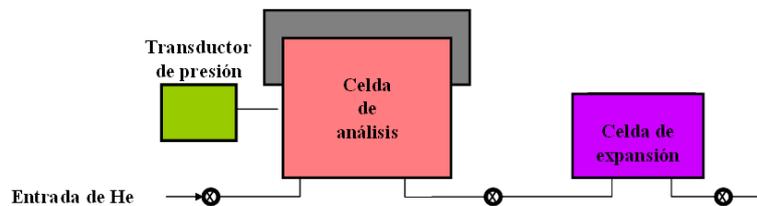


Figura 3.7. Principio de medida de la densidad real.

Para llevar a cabo esta medida, la muestra debe ser previamente desgasificada a vacío 2 h a 60°C y posteriormente un mínimo de 8 h a 120°C. A continuación, se introduce la muestra en una cubeta de 1 cm³ en el interior del equipo “Micrometirics Accupyc 1340” que mide el volumen ocupado por la muestra de masa conocida, mediante dosificación controlada de He y medidas de presión una vez alcanzado el equilibrio (Figura 3.7).

3.3.3. Densidad aparente y porosidad

Se entiende como densidad aparente a la relación masa/volumen en la cual se tiene en cuenta la porosidad y pequeñas cavidades de la muestra pero se excluye cualquier tipo de relieve que la muestra pueda tener. Para ello se ha utilizado el equipo “Micrometirics GeoPyc 1360”.

La muestra se desgasifica a vacío 2 h a 60°C y posteriormente un mínimo de 8 h a 120°C. A continuación, es tamizada entre 2-3 mm para trabajar siempre con el mismo tamaño de partícula. En una cámara de 19.1 mm de diámetro, se introducen 2 g de

3. EXPERIMENTAL

“DryFlo®”, que es un sólido pulverulento de la casa Micromeritics que se comporta como un fluido. Se hace un blanco de la medida en el que el “DryFlo®” es sometido a una fuerza de 38 N durante 20 ciclos. Posteriormente, se introduce una cantidad de muestra tal que corresponda aproximadamente a un 25% del volumen total, se mezcla con el “DryFlo®” y se le somete a las mismas condiciones de presión y ciclos. El volumen de fluido desplazado corresponde al volumen de nuestra muestra. Sabiendo la masa de muestra introducida obtenemos la densidad aparente. A partir de este valor de densidad aparente y el valor de densidad real (Apartado 3.3.2), también se puede obtener el valor de porosidad de la muestra:

$$\text{Porosidad (\%)} = \left[1 - \left(\frac{\text{densidad aparente}}{\text{densidad real}} \right) \right] \times 100$$

3.3.4. Porosimetría de mercurio

El fundamento de la porosimetría de mercurio parte de que, en condiciones normales, el mercurio es un líquido que no moja los sólidos, por lo que envuelve la muestra pudiéndose calcular así el volumen aparente de esta. Por lo tanto, sabiendo la masa de la muestra se puede obtener también una densidad aparente análoga al Apartado 3.3.3., pero con otra metodología. Cuando esta mezcla de mercurio y muestra es sometida a una presión de hasta 2050 atm, el mercurio penetra en los poros del material de diámetro mayor a 5.5 nm, dándonos así información de poros en el rango de 5.5 nm-1 mm. Este rango cubre los llamados macroporos y mesoporos de gran tamaño. En caso de querer analizar mesoporos de pequeño tamaño (es decir, entre 2 y 5.5 nm) o microporos, tendríamos que utilizar otras técnicas de caracterización complementarias, como por ejemplo la adsorción física de gases (Apartado 3.3.1).

3. EXPERIMENTAL

La caracterización del sistema poroso con esta técnica se basa en aumentar la presión de inyección y medir el volumen de mercurio que entra en la muestra, obteniéndose una curva de intrusión. Cuando se alcanza el punto de máxima presión, el mercurio ya no puede penetrar más en los poros del material, por lo que se va bajando la presión y el mercurio sale de esos poros, obteniéndose así la curva de extrusión. Sabiendo el volumen de mercurio introducido en la muestra, conoceremos la porosidad del material, es decir el volumen de poros en la muestra, así como la distribución de tamaños de poro [50].

El equipo utilizado para este análisis fue “Micromeritics AutoPore IV”. Las muestras analizadas eran partículas de 2-3 mm de diámetro que fueron previamente desgasificadas a vacío 2 h a 60°C y posteriormente un mínimo de 8 h a 120°C.

4. RESULTADOS

4.1. GEL ORGÁNICO VS GEL CARBONIZADO

A lo largo de este trabajo, se ha estudiado el efecto de la concentración de metanol de la disolución de formaldehído precursora sobre las propiedades finales del gel de carbono. Para llegar a obtener el gel de carbono se ha de sintetizar previamente el gel orgánico y posteriormente proceder a su carbonización, dando lugar a dos materiales de diferentes características. En la Figura 4.1 se muestra una isoterma donde se pueden ver diferencias entre ambos materiales.

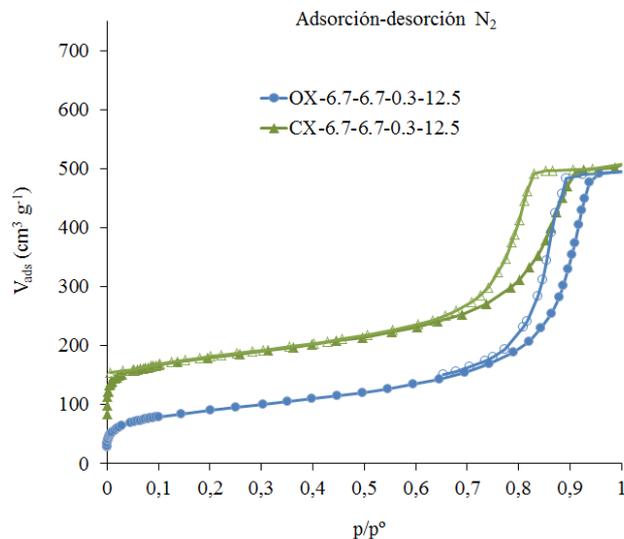


Figura 4.1. *Isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de un gel orgánico y su correspondiente gel carbonizado.*

La nomenclatura que se observa en la gráfica hace referencia al tipo de material estudiado (siendo *OX* para el xerogel orgánico y *CX* para el carbonizado), seguida de 4 valores que hacen alusión al “pH - Dilución - ratio R/F- % MeOH” respectivamente. En este caso concreto de la Figura 4.1, se muestra en color azul el gel orgánico y en color verde el gel carbonizado, para un gel de pH=6.7, una dilución=6.7, un ratio R/F=0.3 y un 12.5% de metanol contenido en la disolución de formaldehído utilizada en la síntesis.

4. RESULTADOS

En esta gráfica comparativa (Figura 4.1) se ve representado el volumen de nitrógeno adsorbido en función de la presión relativa a la que se encuentre. Cuando se compara un gel orgánico con su correspondiente carbonizado, se observa claramente un aumento de la adsorción de N_2 a bajas presiones relativas, correspondiente con un mayor volumen de microporos. Tras un tratamiento de datos, se obtuvo un valor de área superficial (S_{BET}) de $334 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un volumen de microporo (V_{micro}) de $0.12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para el gel orgánico, y de $639 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $0.26 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ respectivamente para el carbonizado.

En la Figura 4.2 se ve representado la variación del volumen de poros contenido en la muestra según su diámetro de poro. Como cabe esperar, el gel orgánico no muestra apenas microporosidad mientras que para el gel de carbono se desarrollan notablemente los microporos.

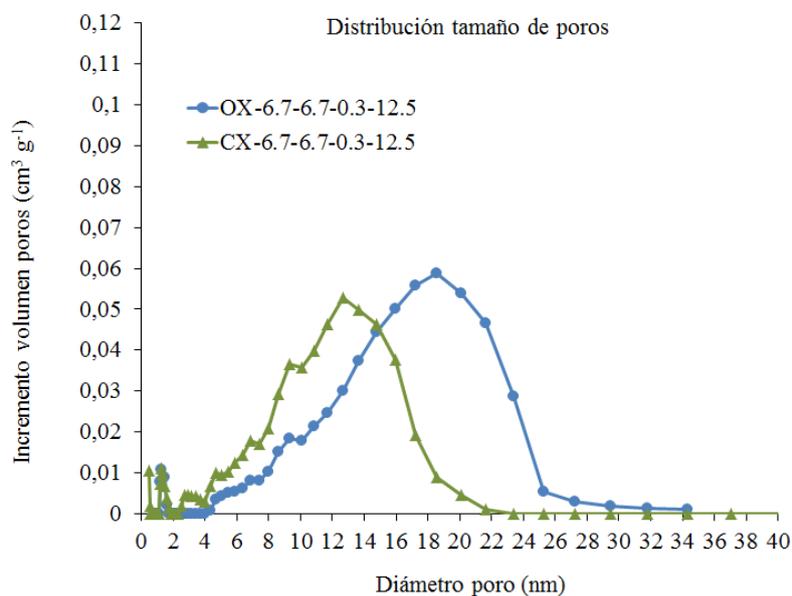


Figura 4.2. Distribución de tamaño de poro de un gel orgánico y su correspondiente carbonizado.

Este hecho, nos permite confirmar que durante la síntesis de xerogeles orgánicos tiene lugar el desarrollo de la meso-macroporosidad, mientras que en la etapa de carbonización se experimenta un incremento del volumen de microporos presentes en las muestras [5].

4.2. PROGRAMA “DESIGN EXPERT”

Las propiedades finales de los geles de carbono cambian enormemente en función de las variables utilizadas en su síntesis, las cuales además no actúan de forma independiente entre sí [17]. A lo largo de este estudio se ha querido demostrar, el efecto de la variación de la concentración de metanol en la disolución de formaldehído inicial sobre las propiedades porosas finales del gel de carbono, y el efecto que tiene sobre otras tres variables determinantes en este proceso, que son: el pH, la dilución y el ratio R/F.

Teniendo en cuenta que la alteración de cualquiera de las variables tiene efecto sobre las demás, el número de experimentos a realizar para cubrir todo el rango de combinaciones es excesivamente grande, y se hace imposible de llevar a la práctica. Por este motivo, surge la necesidad de utilizar un programa estadístico que optimice el estudio, y aplicarlo para un rango limitado de condiciones de cada una de las variables (Tabla 4.1). Por ello se ha seleccionado *Design expert* para este fin.

Tabla 4.1. Límites seleccionados para cada variable de estudio.

Variable	Mínimo	Máximo	Media	Desviación estándar
pH	4	7	5.674	0.973
Dilución	5.7	9.7	7.47	1.546
R/F	0.3	0.7	0.500	0.161
% MeOH	0.6	12.5	6.725	5.148

4. RESULTADOS

Entre las diversas opciones que este programa ofrece, se ha utilizado para el diseño de este estudio “*Response Surface Methods*” (RSM) (métodos de superficie de respuesta), lo que proporcionó una lista de experimentos con diferentes combinaciones de pH, dilución, ratio R/F y porcentaje de metanol, para lograr un máximo rendimiento con el mínimo número posible de experimentos (Tabla 4.2), lo que ha hecho posible que este estudio pueda llevarse a cabo.

Tabla 4.2. Variables empleadas en los experimentos llevados a cabo en este estudio.

pH	Dilución	Ratio R/F	% MeOH
6,70	6,70	0,30	12,50
4,27	6,90	0,70	0,60
4,45	9,70	0,42	0,60
4,46	5,70	0,30	5,70
4,62	5,70	0,70	12,50
5,40	7,70	0,30	0,60
7,00	5,70	0,70	7,44
6,70	6,70	0,70	12,50
4,46	9,70	0,30	12,50
5,80	9,70	0,50	12,50
5,60	5,70	0,47	8,80
4,62	9,70	0,70	7,30
7,00	9,70	0,70	0,60
5,00	5,70	0,50	12,50
5,40	7,70	0,70	0,60
7,01	9,70	0,70	12,50
4,42	7,70	0,50	9,20
4,23	7,10	0,40	0,60
5,66	9,70	0,50	5,10
7,01	9,70	0,30	7,50
5,80	5,70	0,50	0,60
7,00	5,70	0,30	12,50
7,00	7,70	0,50	6,60
6,70	6,70	0,70	0,60
5,62	8,20	0,30	0,60
5,4	7,7	0,3	12,5
5,4	7,7	0,7	12,5
6,7	6,7	0,3	0,6
5	5,7	0,5	0,6
5,8	5,7	0,5	12,5

Tras la realización de los experimentos sugeridos por el programa, caracterización porosa de los materiales obtenidos y tratamiento de resultados, los datos son introducidos en el programa, y este proporciona una serie de ecuaciones y ajustes que permiten diseñar una superficie tridimensional para cada respuesta.

Los estudios han sido representados para 4 diferentes concentraciones de metanol (0.6, 4, 8 y 12.5%) y para 3 ratios R/F diferentes: ratio estequiométrico R/F=0.5, subestequiométrico R/F=0.3 y superestequiométrico R/F=0.7.

4.2.1. Efecto de la concentración de metanol sobre la densidad real

La obtención de datos para la respuesta *densidad real* ha sido realizada con gas helio, de forma que se excluye el volumen de poros para el cálculo de la densidad.

En la Figura 4.3 se observa que en condiciones de ratio estequiométrico (R/F=0.5), un aumento de la concentración de metanol provoca un ligero aumento en la densidad real del gel de carbono cuando se incrementa el pH y se disminuye el grado de dilución.

Para un ratio subestequiométrico (R/F=0.3) (Figura 4.4) se aprecia un incremento de la densidad real aproximadamente de igual magnitud para toda la superficie, mostrando así que la concentración de metanol afecta de igual forma independientemente de las condiciones de pH y dilución en las que se trabaje.

En la Figura 4.5, se ve que para ratio superestequiométrico (R/F=0.7), un aumento de la concentración de metanol provoca un descenso en la densidad real de forma moderada y magnitud similar para toda la superficie (descenso de un 6% aproximadamente).

4. RESULTADOS

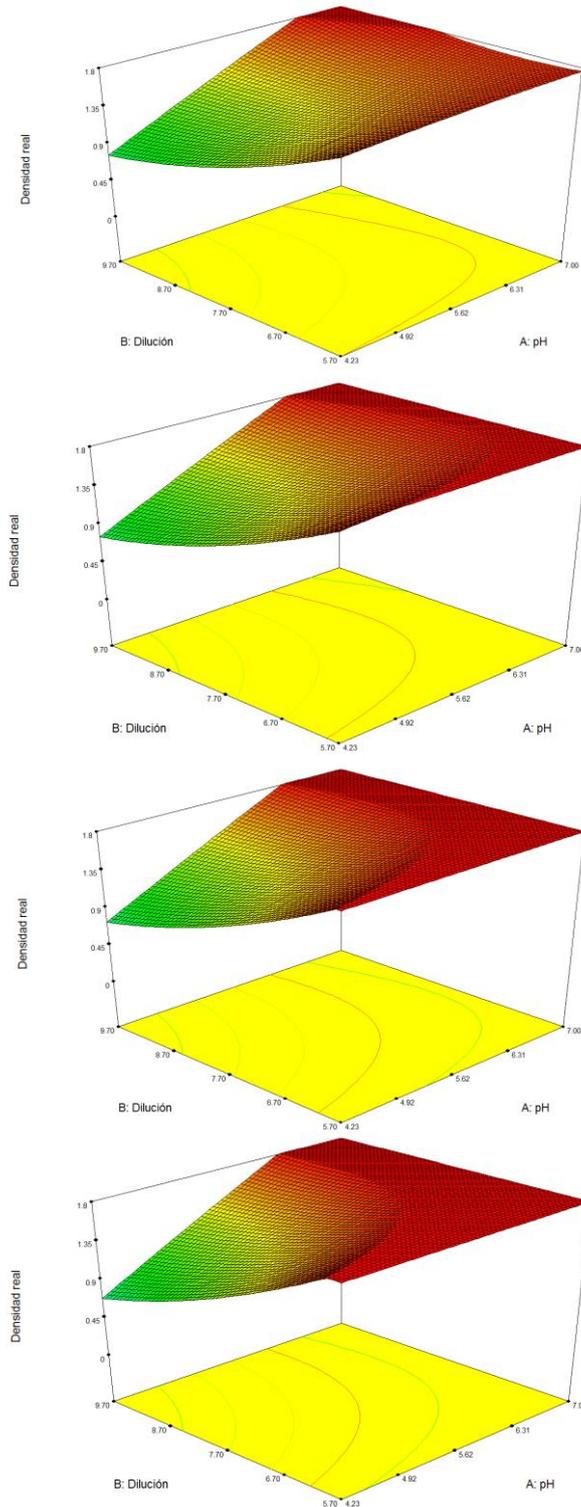


Figura 4.3. Efecto de diferentes concentraciones de metanol (0.6, 4, 8 y 12.5% en orden descendente respectivamente) sobre la densidad real para un ratio estequiométrico R/F=0.5. Escalas: Densidad real 0-1.8 g cm³; Dilución 5.7-9.7; pH 4.23-7.0.

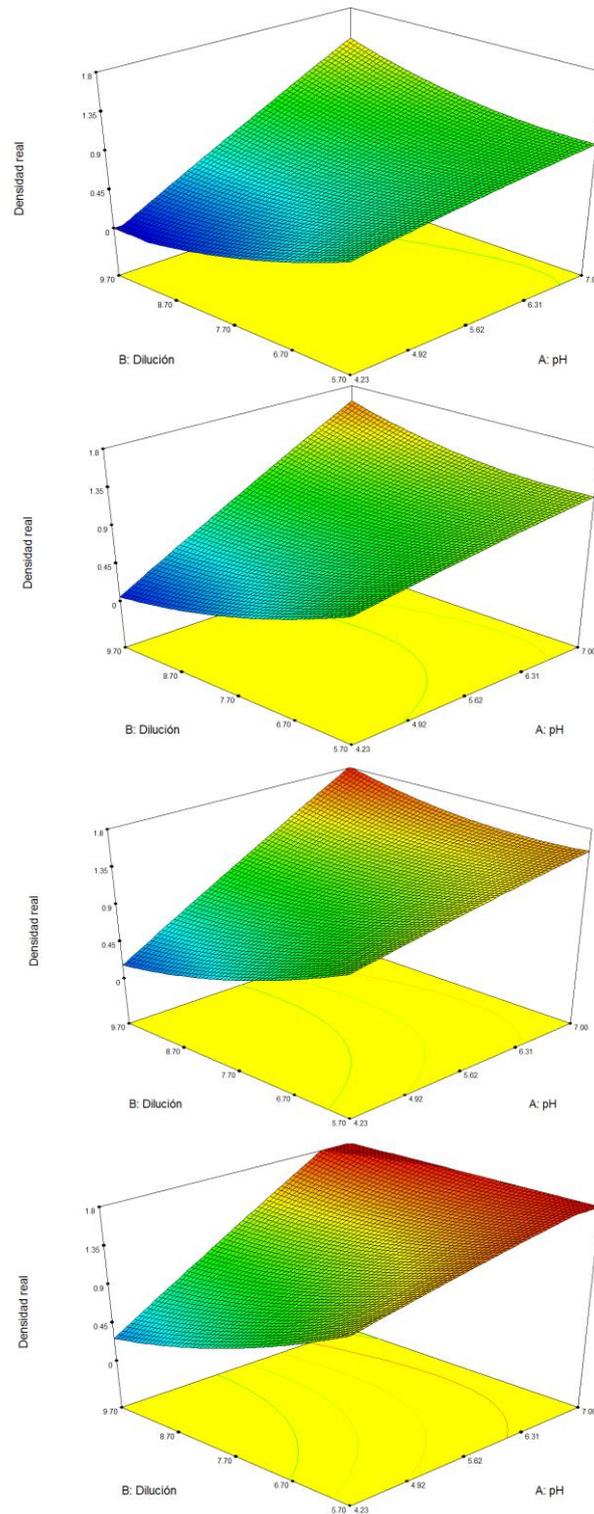


Figura 4.4. Efecto de diferentes concentraciones de metanol (0.6, 4, 8 y 12.5% en orden descendente respectivamente) sobre la densidad real para un ratio subestequiométrico $R/F=0.3$. Escalas: Densidad real 0-1.8 g cm³; Dilución 5.7-9.7; pH 4.23-7.0.

4. RESULTADOS

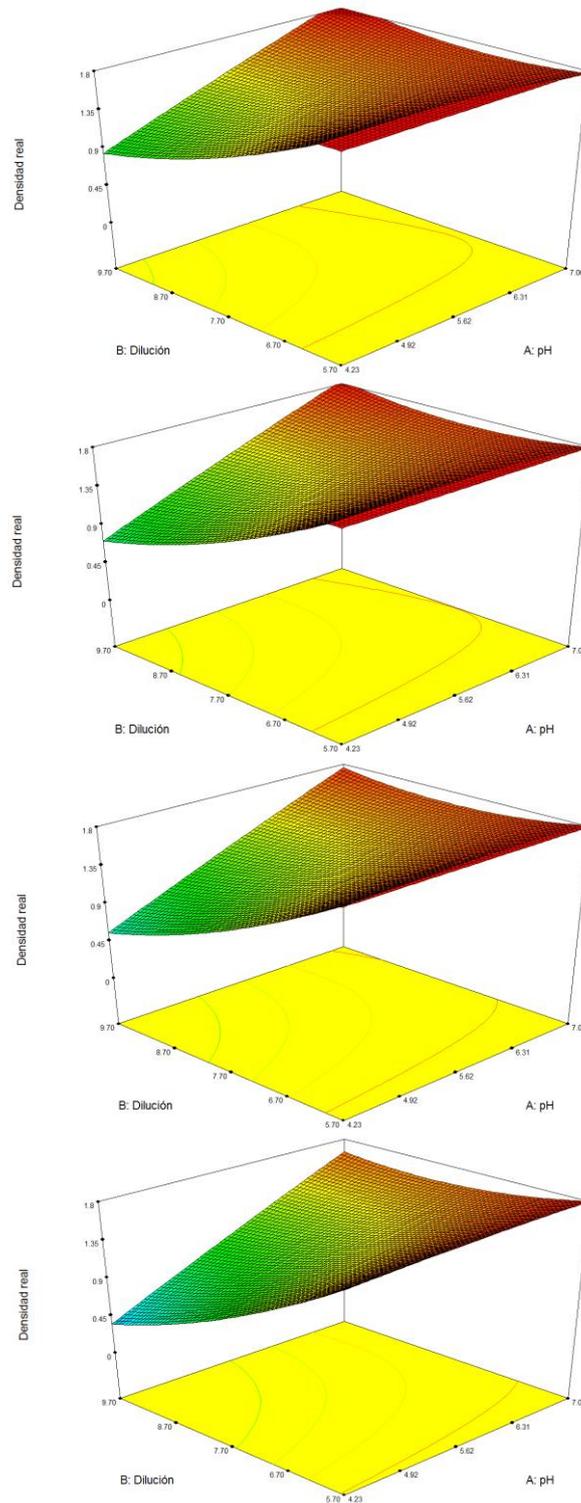


Figura 4.5. Efecto de diferentes concentraciones de metanol (0.6, 4, 8 y 12.5% en orden descendente respectivamente) sobre la densidad real para un ratio superestequiométrico $R/F=0.7$. Escalas: Densidad real 0-1.8 g cm^3 ; Dilución 5.7-9.7; pH 4.23-7.0.

4.2.2. Efecto de la concentración de metanol sobre la densidad aparente

En la obtención de datos para la respuesta *densidad aparente* se ha considerado el volumen de la muestra sin excluir los poros (medida tomada con *GeoPyc*).

Si se compara la Figura 4.6, 4.7 y 4.8, se observa que el ratio en el que se trabaja no afecta sobre la forma de la superficie obtenida, siendo para todos los casos una rampa con máximo a pH alto y mínimo a pH bajo, con pendientes similares. El hecho de trabajar en un ratio u otro, afecta sobre la altura del eje de densidad aparente sobre la que se va a posicionar la rampa, siendo inferior para $R/F=0.3$ y muy parecida para $R/F=0.5$ y 0.7 .

Las gráficas muestran cómo, en este caso, la variación de pH es mucho más significativa que la de dilución, ya que para un mismo pH una variación de dilución no afecta sobre la densidad aparente, mientras que para una única dilución se obtiene distinta densidad aparente en función del pH al que se trabaje.

Al aumentar la concentración de metanol se observa, para cualquier ratio, que la pendiente en el eje del pH se mantiene constante, mientras que para el eje de la dilución se observa una leve disminución cuando se tiende a diluciones altas y un aumento cuando se hace a diluciones bajas, demostrando así que el porcentaje de metanol afecta en el comportamiento que da la dilución.

4. RESULTADOS

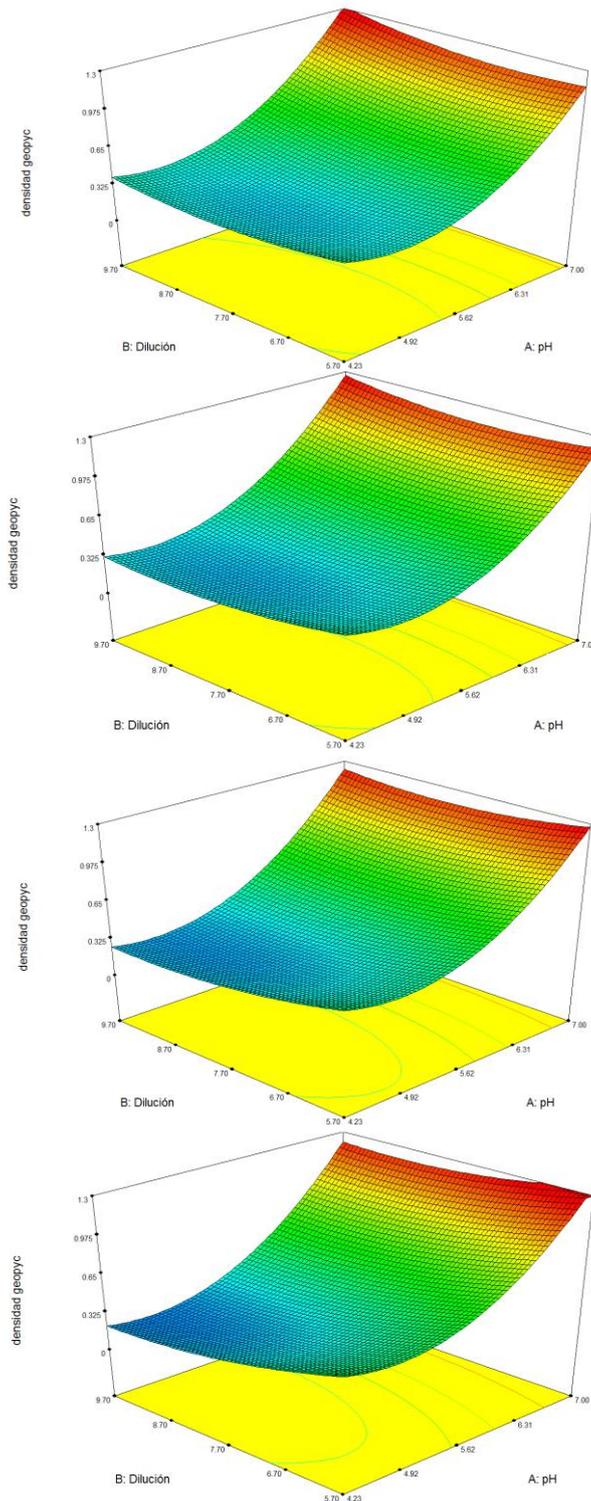


Figura 4.6. Efecto de diferentes concentraciones de metanol (0.6, 4, 8 y 12.5% en orden descendente respectivamente) sobre la densidad aparente para un ratio estequiométrico R/F=0.5. Escalas: Densidad aparente 0-1.3 g cm³; Dilución 5.7-9.7; pH 4.23-7.0.

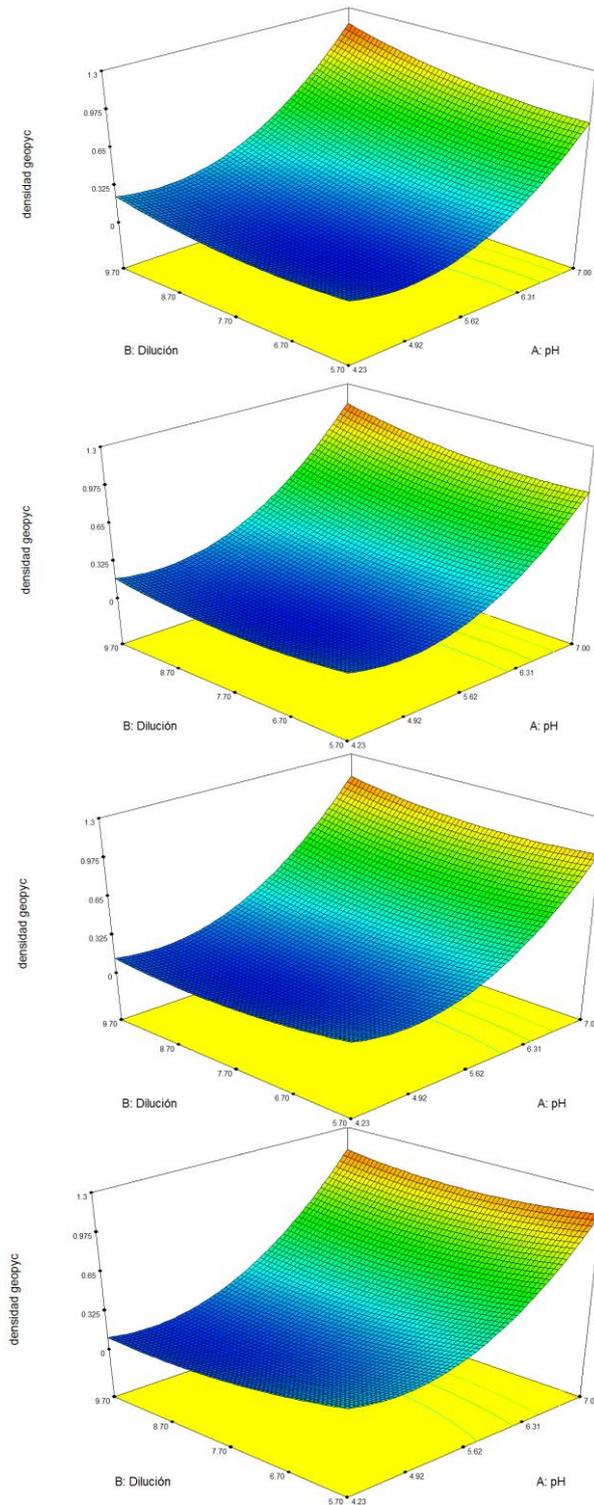


Figura 4.7. Efecto de diferentes concentraciones de metanol (0.6, 4, 8 y 12.5% en orden descendente respectivamente) sobre la densidad aparente para un ratio subestequiométrico $R/F=0.3$. Escalas: Densidad aparente $0-1.3 \text{ g cm}^3$; Dilución 5.7-9.7; pH 4.23-7.0.

4. RESULTADOS

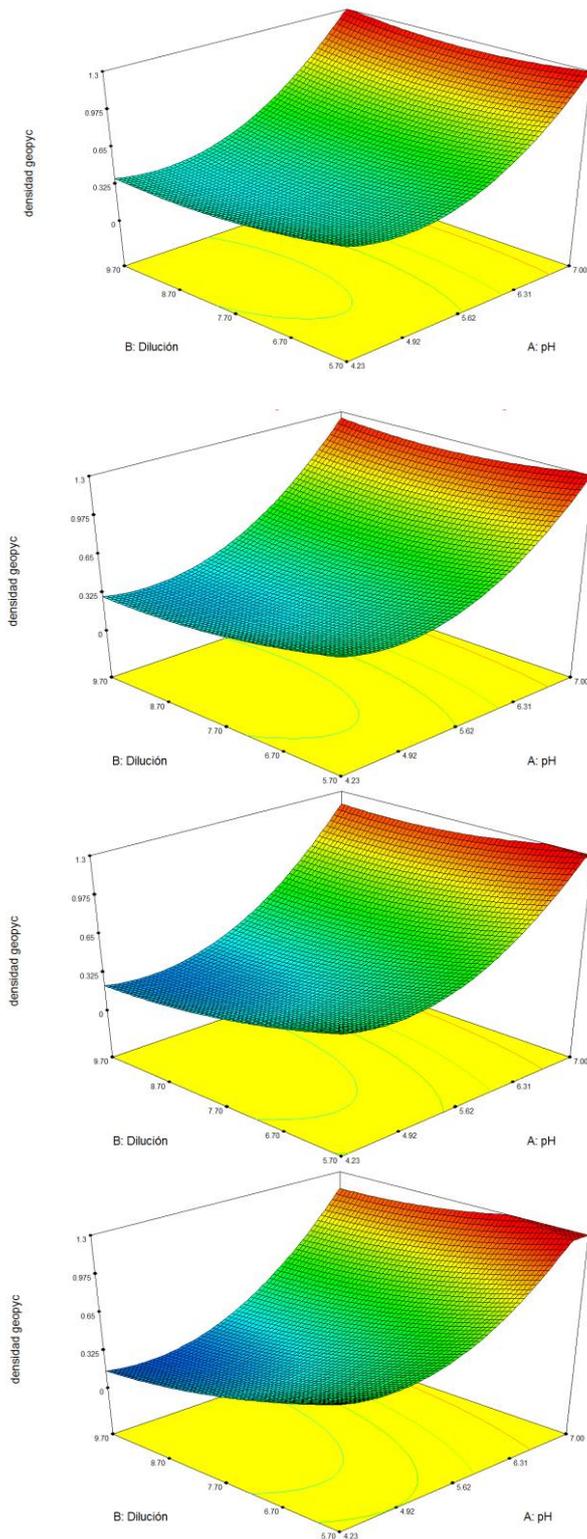


Figura 4.8. Efecto de diferentes concentraciones de metanol (0.6, 4, 8 y 12.5% en orden descendente respectivamente) sobre la densidad aparente para un ratio superestequiométrico $R/F=0.7$. Escalas: Densidad aparente $0-1.3 \text{ g cm}^3$; Dilución 5.7-9.7; pH 4.23-7.0.

4.2.3. Efecto de la concentración de metanol sobre el volumen de microporos

El *volumen de microporos* (V_{micro}) hace referencia al volumen de poros de diámetro inferior a 2 nm, determinado por isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K.

Comparando las Figuras 4.9, 4.10. y 4.11, vemos que el incremento de la concentración de metanol de la disolución de formaldehído precursora supone un efecto de igual tendencia aunque distinta magnitud para el volumen de microporos en función del ratio R/F en el que se trabaje.

Para todos los casos estudiados se observa que, cuando se aumenta la concentración de metanol, se produce un aumento del volumen de microporos si se aumenta la dilución y el pH simultáneamente, mientras que en condiciones opuestas de dilución y pH se observa un descenso del volumen de microporos, cuando se compara con el volumen de microporos obtenido con un 0.6% de metanol. Las posiciones intermedias correspondientes a pH alto y dilución baja, o viceversa, sufren cambios mucho menos pronunciados, pudiendo apreciarse un ligero aumento.

Si se compara la variación sufrida por los distintos ratios a pH=7 y dilución=9.7, se observa un descenso del 18%, 24% y 48% para R/F=0.3, 0.5 y 0.7 respectivamente. Por otro lado, a pH=4.5 y dilución=5.7 se observa un aumento del 383%, 99% y 120% para R/F=0.3, 0.5 y 0.7 respectivamente. Las variaciones son estudiadas siempre respecto al V_{micro} obtenido con a 0.6% de metanol.

Con estos datos se demuestra, que el efecto de la variación de metanol afecta de distinta forma en función de las otras variables químicas utilizadas y no lo hace de forma lineal.

4. RESULTADOS

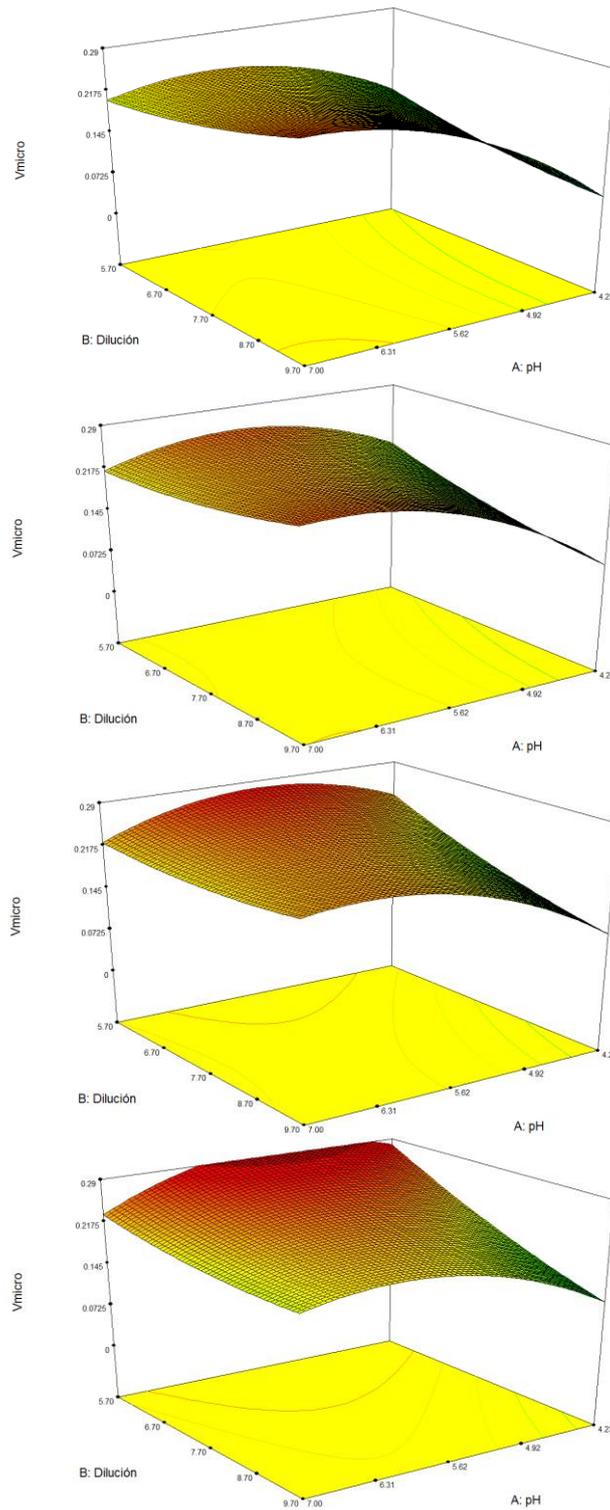


Figura 4.9. Efecto de diferentes concentraciones de metanol (0.6, 4, 8 y 12.5% en orden descendente respectivamente) sobre el volumen de microporos para un ratio estequiométrico $R/F=0.5$. Escalas: V_{micro} 0-0.29 cm^3 ; Dilución 5.7-9.7; pH 4.23-7.0.

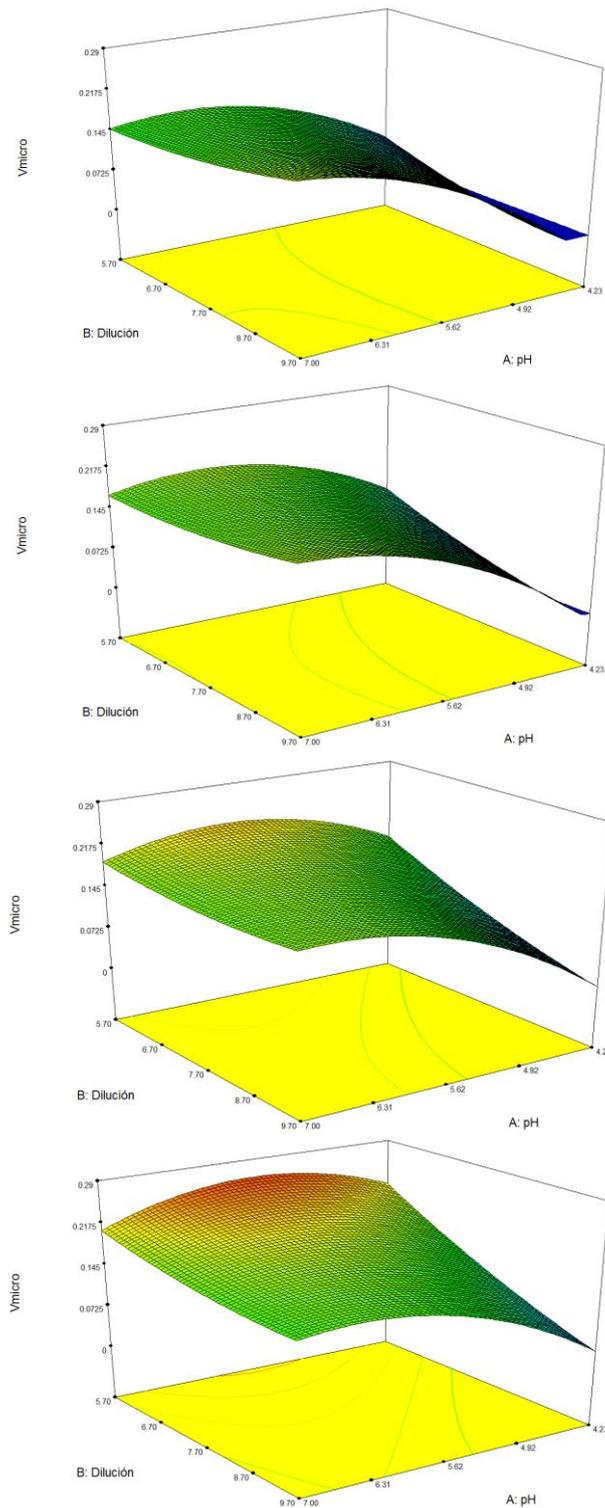


Figura 4.10. Efecto de diferentes concentraciones de metanol (0.6, 4, 8 y 12.5% en orden descendente respectivamente) sobre el volumen de microporos para un ratio subestequiométrico $R/F=0.3$. Escalas: V_{micro} 0-0.29 cm^3 ; Dilución 5.7-9.7; pH 4.23-7.0.

4. RESULTADOS

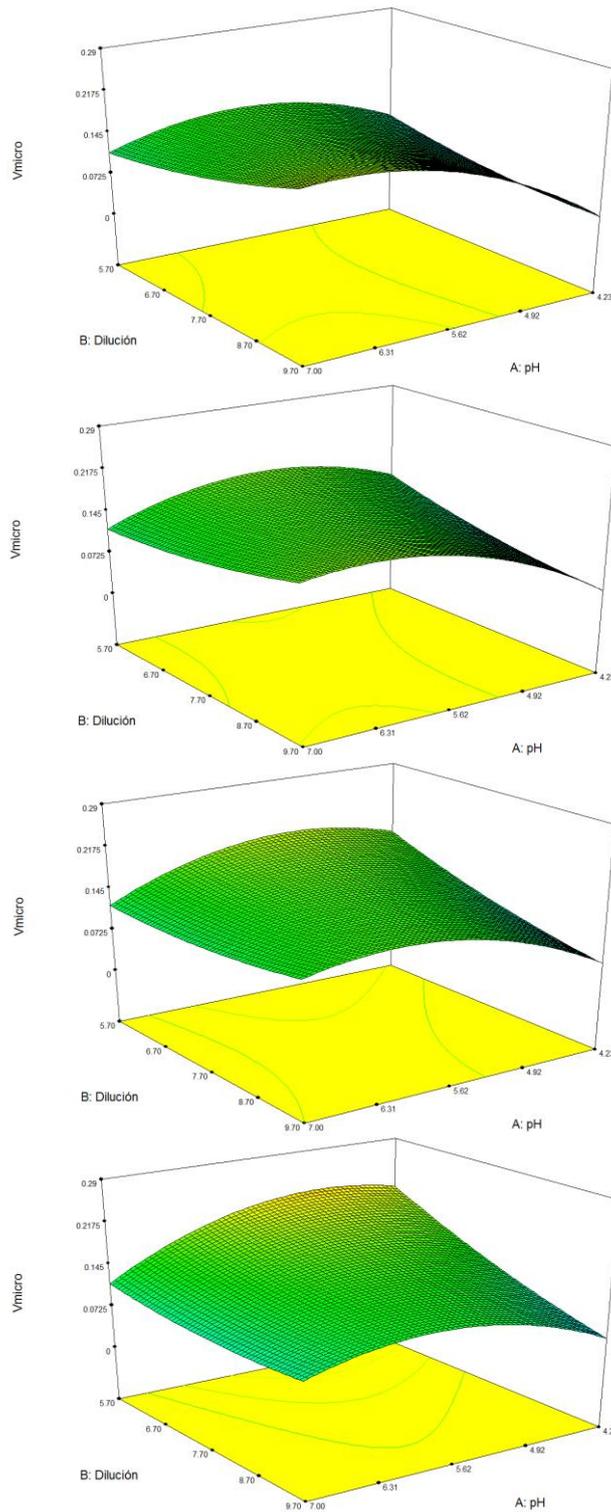


Figura 4.11. Efecto de diferentes concentraciones de metanol (0.6, 4, 8 y 12.5% en orden descendente respectivamente) sobre el volumen de microporos para un ratio superestequiométrico $R/F=0.7$. Escalas: V_{micro} 0-0.29 cm^3 ; Dilución 5.7-9.7; pH 4.23-7.0.

4.2.4. Efecto de la concentración de metanol sobre el volumen de mesoporos

En el cálculo sobre el *volumen de mesoporos* (V_{meso}) se han tenido en cuenta poros de diámetro entre 5 y 50 nm, detectables por porosimetría de mercurio.

En la Figura 4.12 se observa un máximo a lo largo de todo el rango de diluciones para condiciones de pH intermedio, siendo ligeramente superior cuando se aumenta la dilución. Se aprecia una ligera disminución progresiva al ir aumentando la concentración de metanol y se produce un desplazamiento del máximo hacia zonas de pH mayor.

En la Figura 4.13, se aprecia el efecto contrario al caso anterior. Cuando el porcentaje de metanol es 0.6%, la mesoporosidad se encuentra poco desarrollada y se ve un discreto máximo en la zona de pH intermedio, pero esta vez se observa que un aumento de la concentración de metanol genera un desarrollo de la mesoporosidad, desplazando el máximo a zonas de pH alto y produciendo V_{meso} para un amplio rango de combinaciones pH-dilución, en las que a 0.6% de metanol no existía, pudiendo producir hasta un 110% más de mesoporos en el caso de tener un 12.5%, con respecto a trabajar con un 0.6% de metanol.

En la Figura 4.14 se aprecia que para condiciones superestequiométricas, la adición de metanol provoca un descenso del volumen de mesoporos, llegando a tener una disminución del 46% en la zona donde se aprecia el máximo en la superficie, si se trabaja con 12.5% en vez de 0.6% de metanol.

4. RESULTADOS

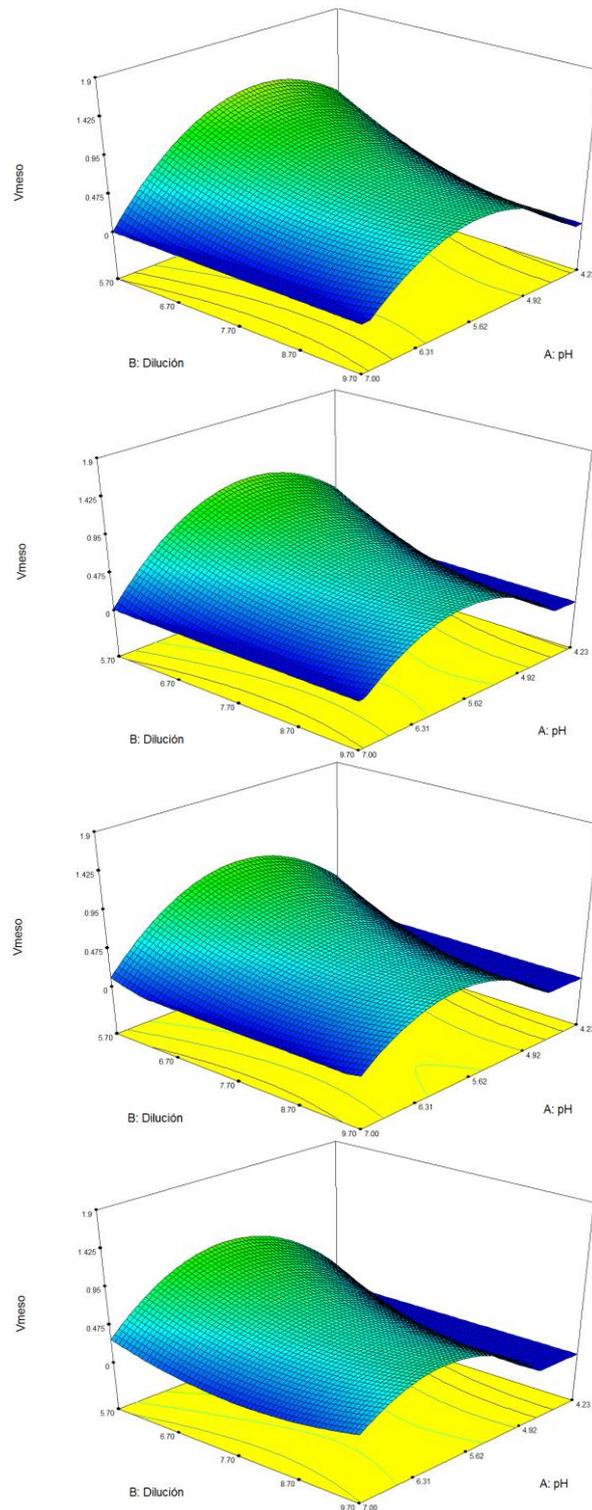


Figura 4.12. Efecto de diferentes concentraciones de metanol (0.6, 4, 8 y 12.5% en orden descendente respectivamente) sobre el volumen de mesoporos para un ratio estequiométrico $R/F=0.5$. Escalas: V_{meso} 0-1.9 cm^3 ; Dilución 5.7-9.7; pH 4.23-7.0.

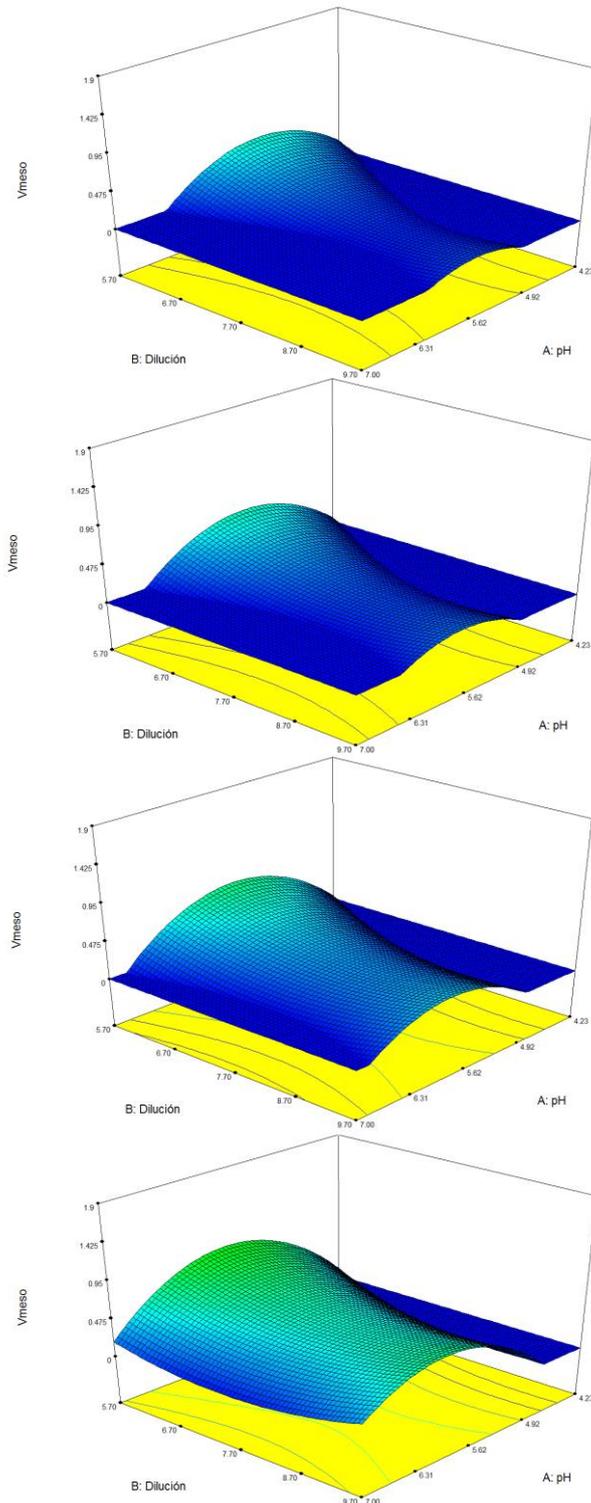


Figura 4.13. Efecto de diferentes concentraciones de metanol (0.6, 4, 8 y 12.5% en orden descendente respectivamente) sobre el volumen de mesoporos para un ratio subestequiométrico $R/F=0.3$. Escalas: V_{meso} 0-1.9 cm^3 ; Dilución 5.7-9.7; pH 4.23-7.0.

4. RESULTADOS

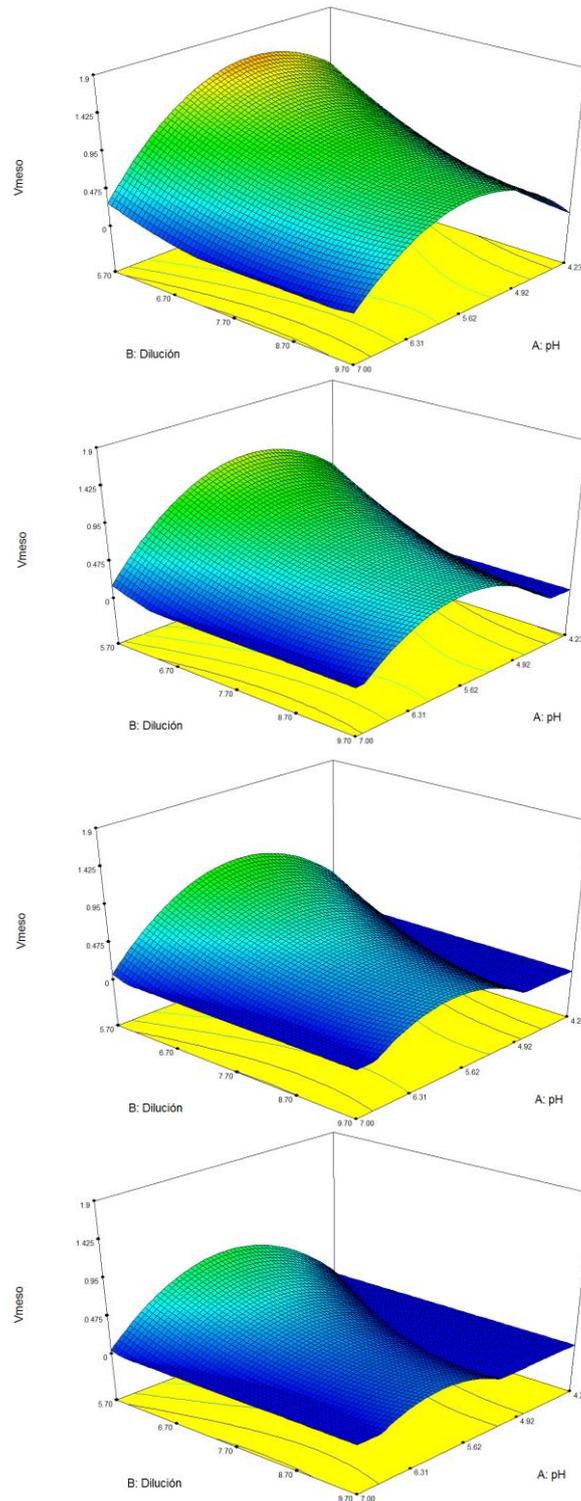


Figura 4.14. Efecto de diferentes concentraciones de metanol (0.6, 4, 8 y 12.5% en orden descendente respectivamente) sobre el volumen de mesoporos para un ratio superestequiométrico $R/F=0.7$. Escalas: V_{meso} 0-1.9 cm^3 ; Dilución 5.7-9.7; pH 4.23-7.0.

4.2.5. Efecto de la concentración de metanol sobre el volumen de macroporos

Con *volumen de macroporos* (V_{macro}) se hace referencia al volumen de poros de diámetro superior a 50 nm, excluyendo volumen entre partículas.

Para cualquier ratio y concentración de metanol, se observa un máximo al disminuir el pH y el grado de dilución. En la Figura 4.15 se muestra cómo al aumentar la concentración de metanol de 0.6 a 4%, V_{macro} aumenta ligeramente para toda la superficie. Cuando lo hacemos de 4 a 8%, continúa aumentando, siendo más moderado el incremento en la zona del máximo con respecto al que se produce en el resto de la superficie. Cuando se varía de 8 a 12.5% de metanol, se aprecia cómo en condiciones de alta dilución aumenta muy ligeramente mientras que para diluciones bajas se produce el efecto contrario, siendo más pronunciado en la posición próxima al máximo.

En la Figura 4.16 existe una mayor proporción de superficie en la que V_{macro} es 0 para iguales concentraciones de metanol, si se compara con el caso anterior. Según se adiciona metanol aumenta V_{macro} , pasando por un máximo cuando se trabaja con un 8% de este compuesto. Si se continúa añadiendo hasta un 12.5%, se observa que un incremento de la dilución hace que V_{macro} aumente, mientras que un descenso de la dilución genera una disminución de V_{macro} .

En la Figura 4.17 se aprecia que una adición de metanol desde 0.6 a 8% supone un aumento progresivo de V_{macro} . En el cambio de 8 a 12.5% se ve que V_{macro} aumenta para toda la superficie excepto en la zona del máximo, donde se aprecia un leve descenso. El volumen de macroporos en la posición máxima sufre un descenso del 20% al aumentar la concentración de metanol de un 0.6% a un 12.5%.

4. RESULTADOS

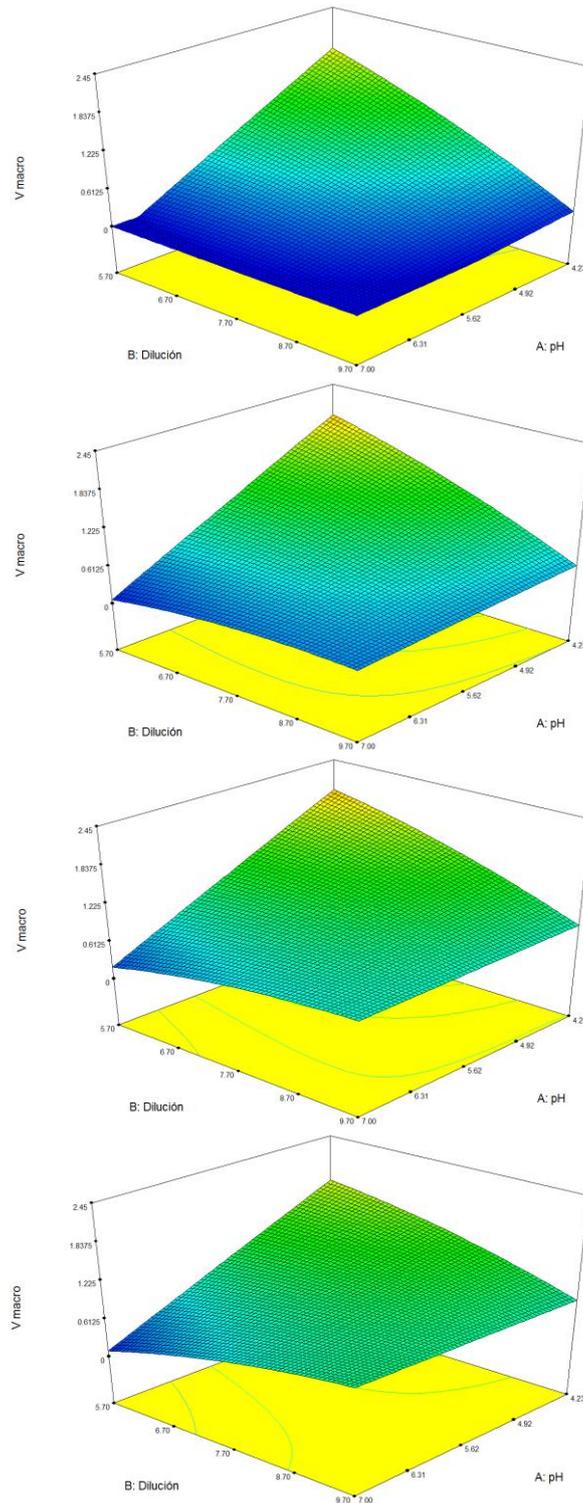


Figura 4.15. Efecto de diferentes concentraciones de metanol (0.6, 4, 8 y 12.5% en orden descendente respectivamente) sobre el volumen de macroporos para un ratio estequiométrico R/F=0.5. Escalas: Vmacro 0-2.45 cm³; Dilución 5.7-9.7; pH 4.23-7.0.

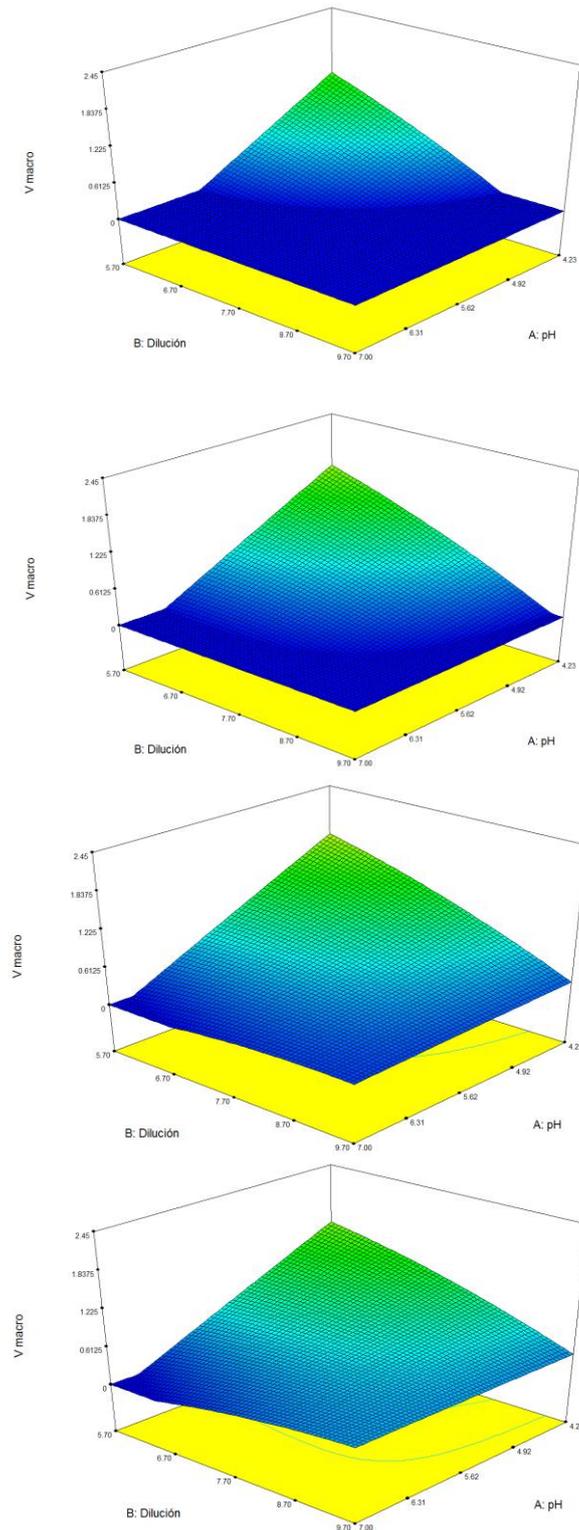


Figura 4.16. Efecto de diferentes concentraciones de metanol (0.6, 4, 8 y 12.5% en orden descendente respectivamente) sobre el volumen de macroporos para un ratio subestequiométrico $R/F=0.3$. Escalas: V_{macro} 0-2.45 cm^3 ; Dilución 5.7-9.7; pH 4.23-7.0.

4. RESULTADOS

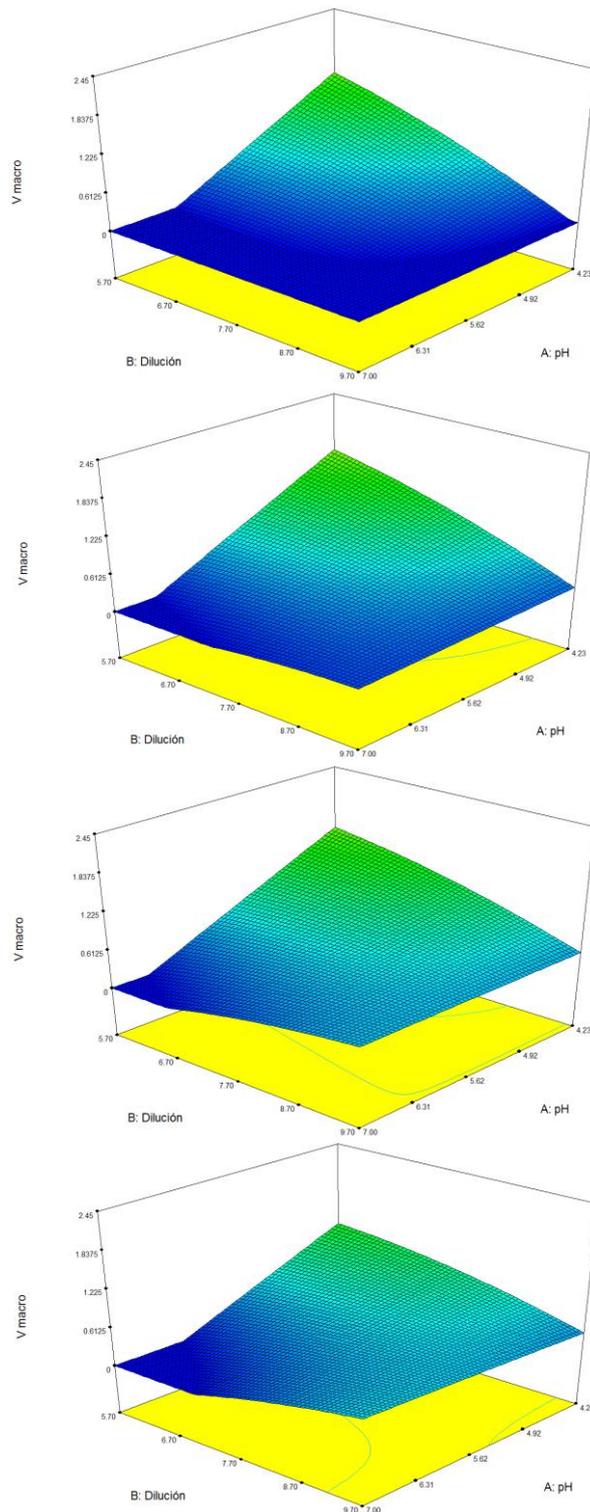


Figura 4.17. Efecto de diferentes concentraciones de metanol (0.6, 4, 8 y 12.5% en orden descendente respectivamente) sobre el volumen de macroporos para un ratio superestequiométrico $R/F=0.7$. Escalas: V_{macro} 0-2.45 cm^3 ; Dilución 5.7-9.7; pH 4.23-7.0.

4.2.6. Efecto de la concentración de metanol sobre la porosidad

En este estudio la *porosidad* está expresada en porcentaje. El cálculo fue obtenido a partir de la densidad aparente (*GeoPyc*) y la real (He).

Tanto para la Figura 4.18 como para la Figura 4.19, la evolución apreciada al adicionar metanol tiene la misma tendencia, siendo más acentuada en esta última debido al ratio R/F subestequiométrico. En ambos casos se aprecia que un aumento en la concentración de metanol favorece el desarrollo de la porosidad en el gel de carbono, llegando a conseguir diferencias de hasta un 31% al utilizar formaldehído con un 0.6% de metanol o utilizarlo con un 12.5% cuando trabajamos en condiciones de ratio R/F=0.3.

En el caso de la Figura 4.20, donde se trabaja en ratio R/F=0.7, la adición de metanol tiene el efecto contrario, perdiendo porosidad paulatinamente según se aumenta la concentración de metanol en el gel, obteniendo un descenso de la porosidad de hasta un 14% en la zona del máximo.

4. RESULTADOS

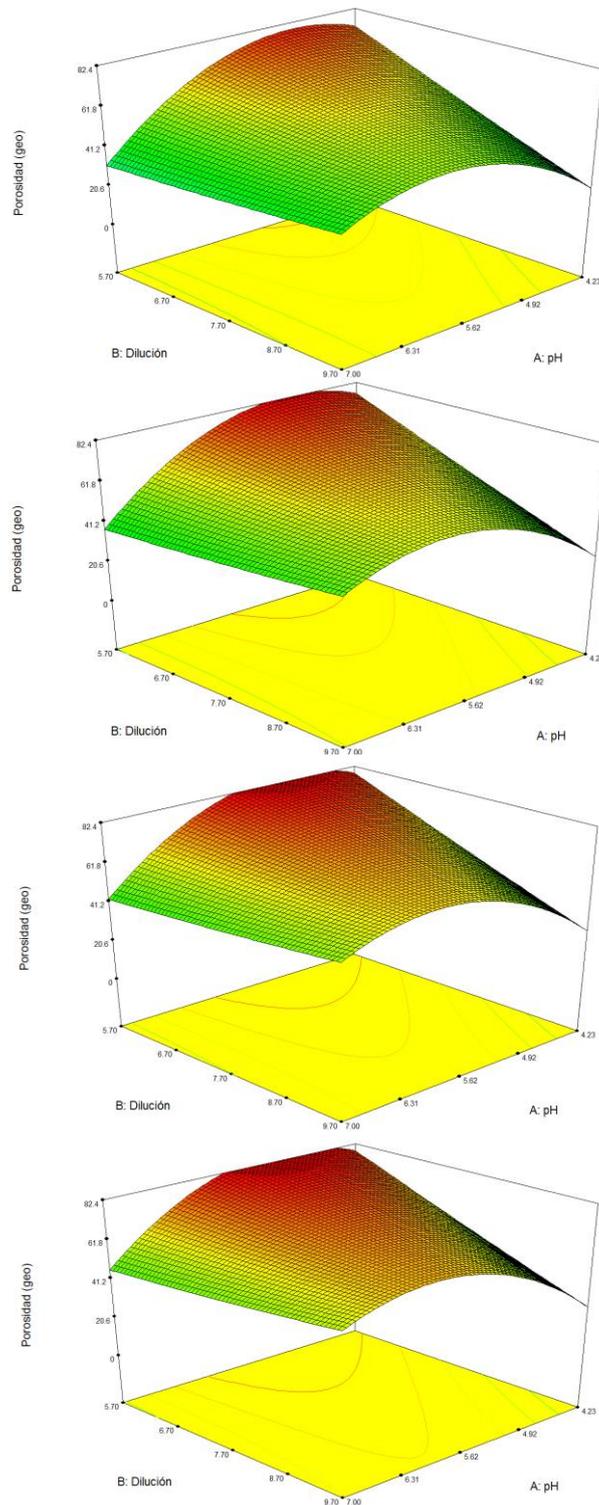


Figura 4.18. Efecto de diferentes concentraciones de metanol (0.6, 4, 8 y 12.5% en orden descendente respectivamente) sobre la porosidad para un ratio estequiométrico $R/F=0.5$. Escalas: Porosidad 0-82.4 %; Dilución 5.7-9.7; pH 4.23-7.0.

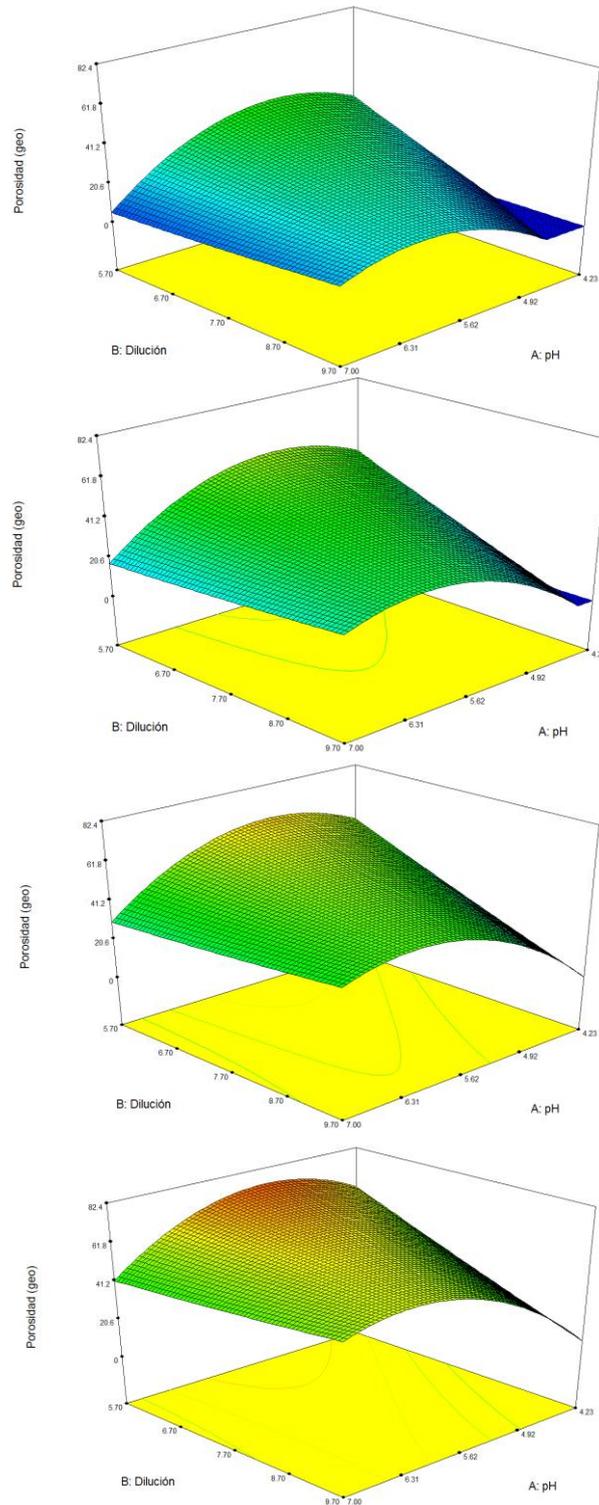


Figura 4.19. Efecto de diferentes concentraciones de metanol (0.6, 4, 8 y 12.5% en orden descendente respectivamente) sobre la porosidad para un ratio subestequiométrico $R/F=0.3$. Escalas: Porosidad 0-82.4 %; Dilución 5.7-9.7; pH 4.23-7.0.

4. RESULTADOS

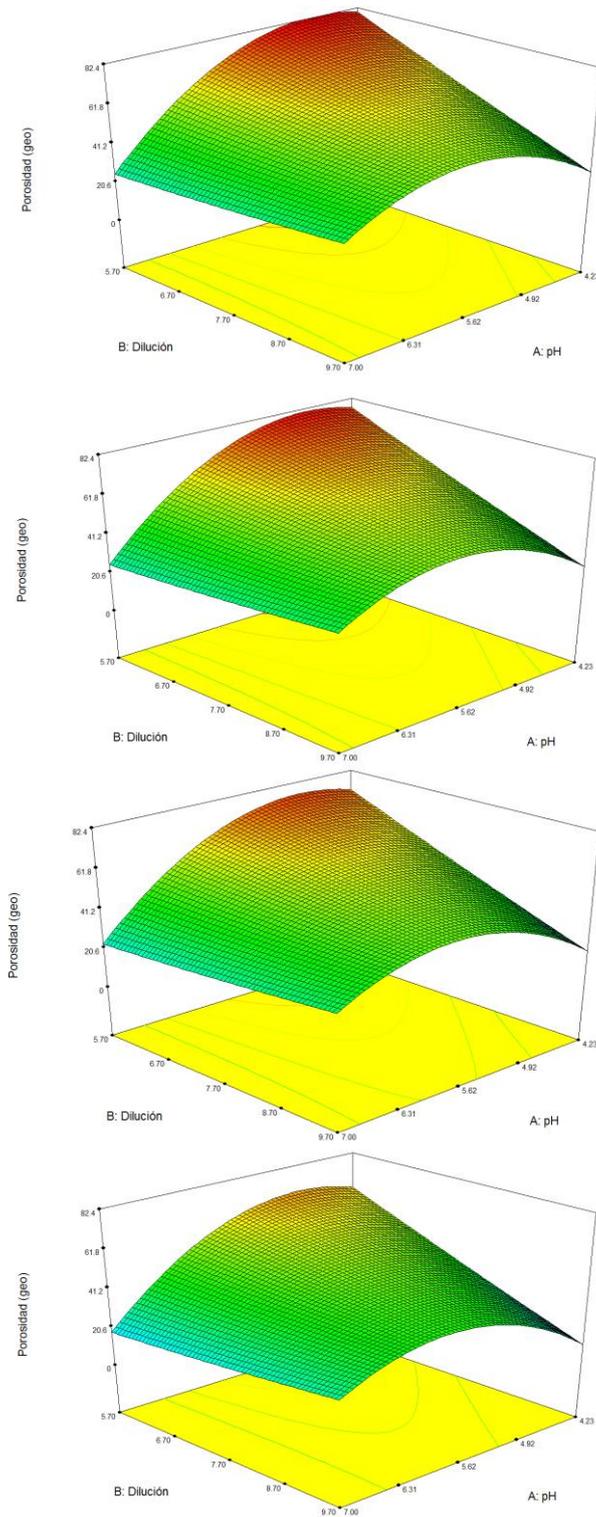


Figura 4.20. Efecto de diferentes concentraciones de metanol (0.6, 4, 8 y 12.5% en orden descendente respectivamente) sobre la porosidad para un ratio superestequiométrico $R/F=0.7$. Escalas: Porosidad 0-82.4 %; Dilución 5.7-9.7; pH 4.23-7.0.

4.2.7. Efecto de la concentración de metanol sobre el diámetro de poro medio

En este estudio sobre *diámetro de poro medio* se han tenido en cuenta poros de diámetro mayor a 5 nm (tamaño meso-macroporo) obtenidos por porosimetría de mercurio.

En este estudio se aprecia cómo en función del ratio R/F utilizado, la variación de la concentración de metanol afecta de forma diferente. Para R/F=0.5 (Figura 4.21), una mayor concentración de metanol hace que el diámetro de poro disminuya enormemente para condiciones de pH bajo, donde inicialmente existen poros grandes. En cambio para pH elevados, donde predominan los poros pequeños, afecta muy levemente llegando a intuirse un pequeño aumento.

En la Figura 4.22 se aprecia cómo el ratio R/F=0.3 contribuye a la formación de poros con diámetro muy pequeño, aumentando ligeramente cuando se aumenta la concentración de metanol y generando diámetros de poro pequeño pero distintos de cero para la mayoría de las combinaciones pH-dilución.

La Figura 4.23 no da lugar a duda de que, en condiciones superestequiométricas, la concentración de metanol en la disolución de partida puede cambiar radicalmente el diámetro de poro medio de un gel de carbono. Cuando se trabaja con un 0.6% de metanol, existen diámetros de poro muy grandes para pH bajo y muy pequeños para pH alto. La adición de metanol genera un descenso proporcionalmente mayor cuanto menor es el pH, observándose prácticamente un plano de eje fijo en un mínimo próximo a cero a pH alto, que va disminuyendo su pendiente para cada adición de metanol. Cuando la concentración de metanol es 12.5% la superficie es prácticamente paralela al plano, siendo cercana a cero en toda la superficie. Se observa un descenso de hasta un 83% (desde 4350 a 700 nm) a pH bajo y dilución media, de trabajar con 0.6% a 12.5% de metanol, respectivamente.

4. RESULTADOS

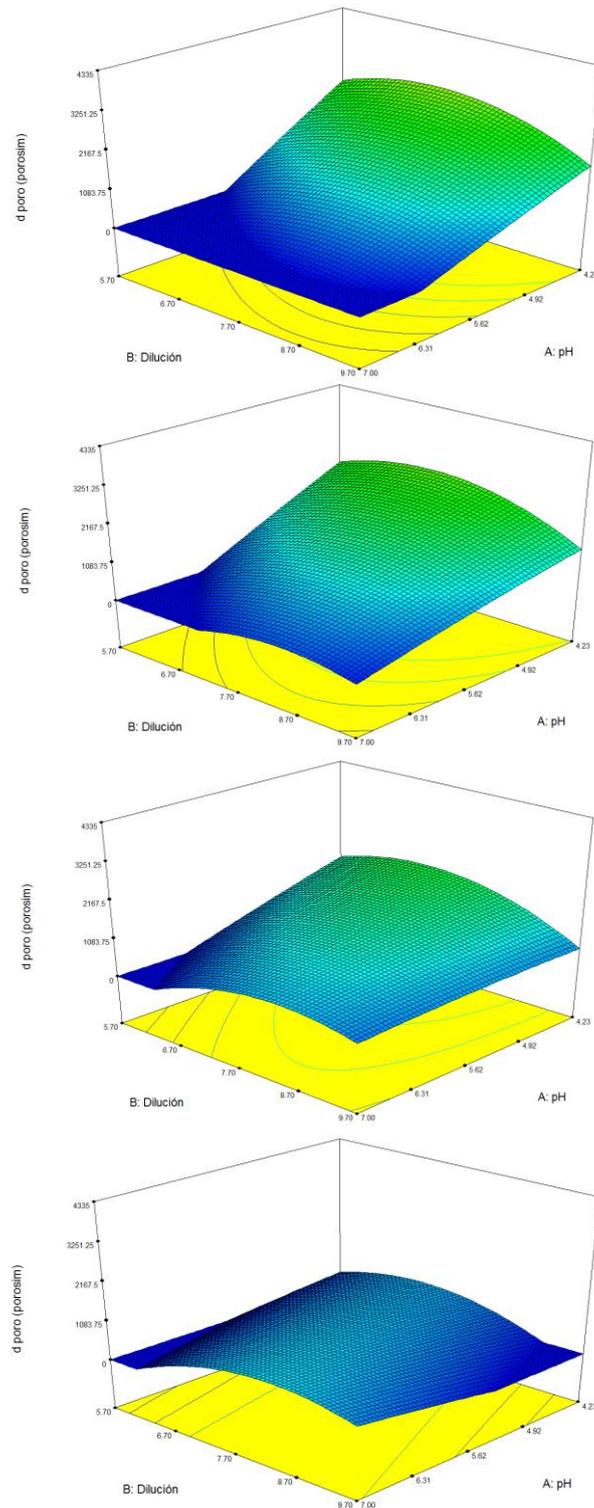


Figura 4.21. Efecto de diferentes concentraciones de metanol (0.6, 4, 8 y 12.5% en orden descendente respectivamente) sobre el diámetro de poro medio para un ratio estequiométrico $R/F=0.5$. Escalas: d_{poro} 0-4335 nm; Dilución 5.7-9.7; pH 4.23-7.0.

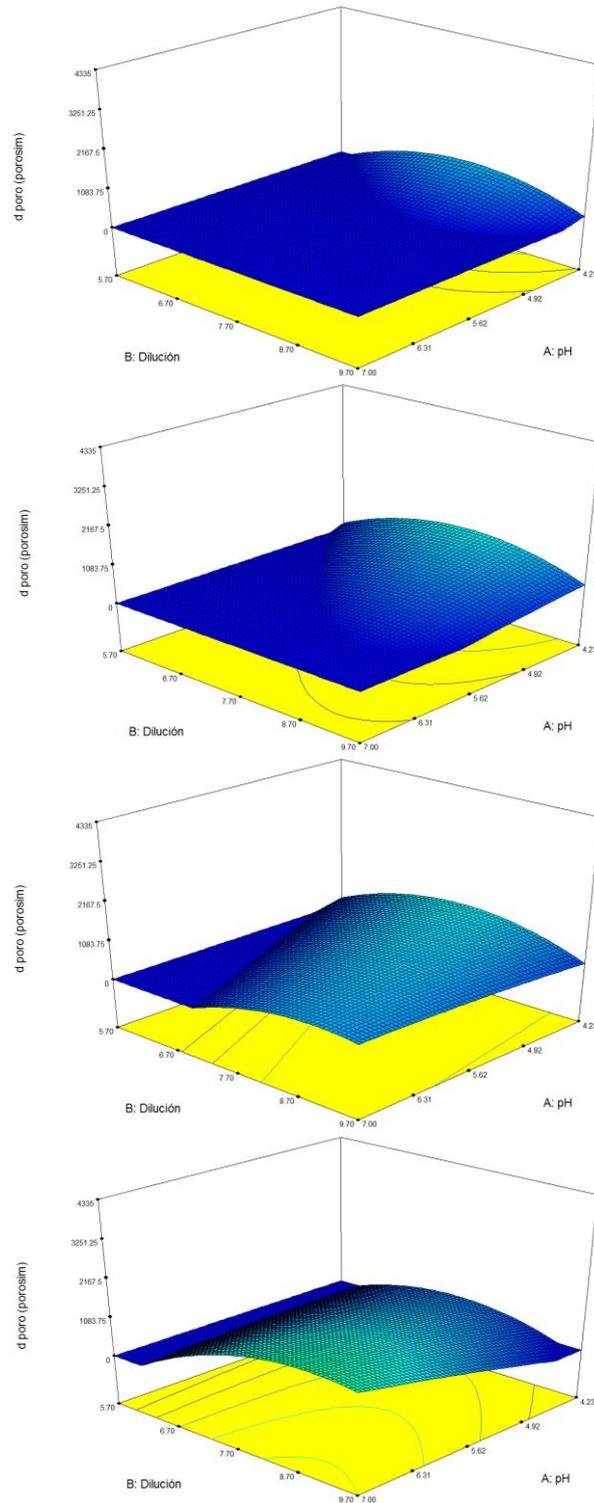


Figura 4.22. Efecto de diferentes concentraciones de metanol (0.6, 4, 8 y 12.5% en orden descendente respectivamente) sobre el diámetro de poro medio para un ratio subestequiométrico $R/F=0.3$. Escalas: d_{poro} 0-4335 nm; Dilución 5.7-9.7; pH 4.23-7.0.

4. RESULTADOS

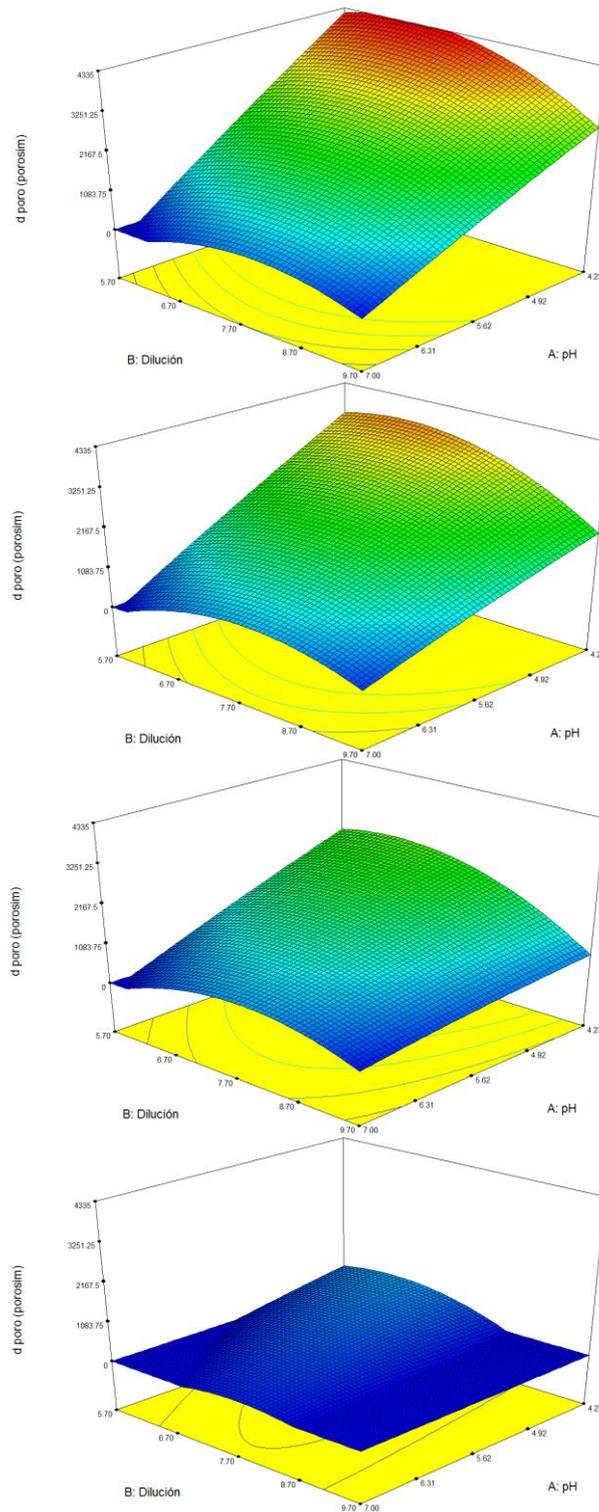


Figura 4.23. Efecto de diferentes concentraciones de metanol (0.6, 4, 8 y 12.5% en orden descendente respectivamente) sobre el diámetro de poro medio para un ratio superestequiométrico $R/F=0.7$. Escalas: d_{poro} 0-4335 nm; Dilución 5.7-9.7; pH 4.23-7.0.

5. DISCUSIÓN

5.1. HIPÓTESIS SOBRE LA INFLUENCIA DEL METANOL EN LAS REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN RESORCINOL-FORMALDEHÍDO

Como ya se mencionó en la Introducción, el metanol añadido a las disoluciones de formaldehído tiene una misión estabilizante, impidiendo la polimerización del formaldehído consigo mismo mediante la producción de hemiacetales/acetales (Figura 1.8).

Este estudio se ha realizado en el rango de pH ácido (de 4 a 7), por lo que la reacción de formación de hemiacetales/acetales presenta el siguiente mecanismo: en medio ácido el oxígeno del carbono carbonilo se protona, generando una polarización del enlace C=O que provoca que el carbono adquiera un carácter más electrófilo. Esto permite la posterior adición de metanol, que actúa como nucleófilo de la reacción, para formar en un primer momento un hemiacetal. Si la reacción continúa, la adición de una segunda molécula de metanol genera un acetal.

Esta estabilización se lleva a cabo mediante una reacción reversible favorecida hacia el compuesto carbonílico inicial, aunque este equilibrio se encuentra más o menos desplazado en función del resto de características del medio en la que nos encontremos (pH, dilución, ratio R/F y concentración de metanol).

Cuanto más ácido sea el medio de reacción, y más metanol haya en disolución, más se desplaza el equilibrio hacia la formación del hemiacetal/acetal (productos). Este hecho tiene una gran importancia, ya que la reacción resorcinol-formaldehído tiene lugar cuando el ión de la molécula de resorcinol (más reactiva que su forma neutra) reacciona con una molécula de formaldehído en su forma libre (Introducción, Figura 1.2). El desplazamiento del equilibrio hacia la posición de reactivos o productos, determina la

5. DISCUSIÓN

probabilidad de que estas dos moléculas (ión resorcinol y formaldehído en su forma libre) “se encuentren” y puedan reaccionar.

Dicho de otra forma, el metanol hace que el formaldehído sea menos reactivo tanto para la polimerización consigo mismo, como con el ión resorcinol.

Una mayor proporción de metanol en disolución, provoca una mayor proporción de molécula estabilizada y en consecuencia, menos formaldehído en su forma libre, por lo que la reacción se produce a velocidad más lenta (Figura 5.1). Este retraso provoca un aumento del tamaño de los nódulos generados inicialmente, y en consecuencia de los espacios entre esos nódulos (correspondientes a los meso-macroporos).

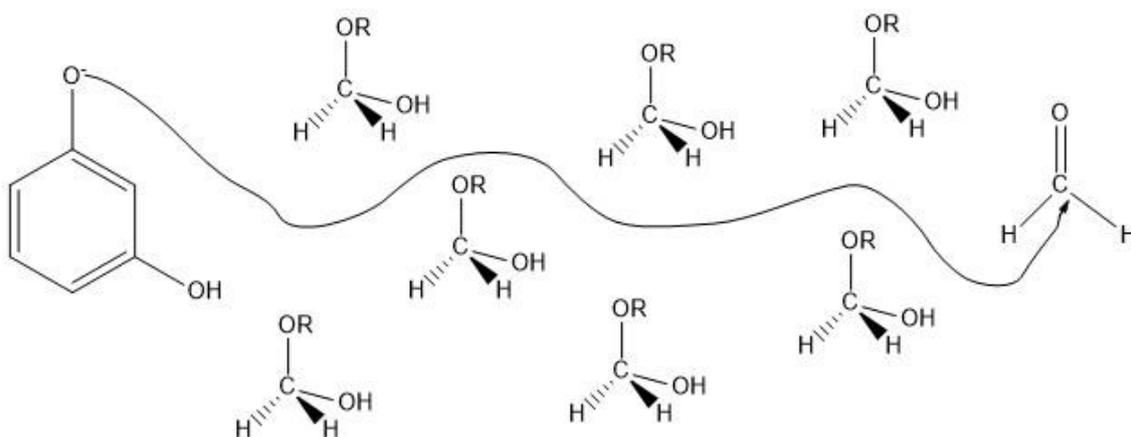


Figura 5.1. La velocidad de reacción se ralentiza cuanto más desplazado se encuentre el equilibrio hacia la formación de hemiacetal, es decir, a mayor concentración de metanol.

Este efecto pasa por un máximo ya que, si se continúa aumentando la concentración de metanol, el equilibrio estaría tan desplazado hacia los productos que el ión resorcinol tendría, para cada adición de metanol, menos probabilidad de “encontrar” la molécula de formaldehído libre, y empezarían a formarse nódulos y espacios internodulares (poros) de menor tamaño.

Ese máximo ocurre a distintas concentraciones de metanol en función del ratio al que se trabaje, ya que para un ratio $R/F=0.3$ la proporción de formaldehído es mayor que la de resorcinol, por lo que acepta mayor concentración de metanol hasta pasar por el máximo, ya que al haber más formaldehído que resorcinol, este no tiene problema de encontrar una molécula de formaldehído libre para reaccionar con ella (Figura 5.2).

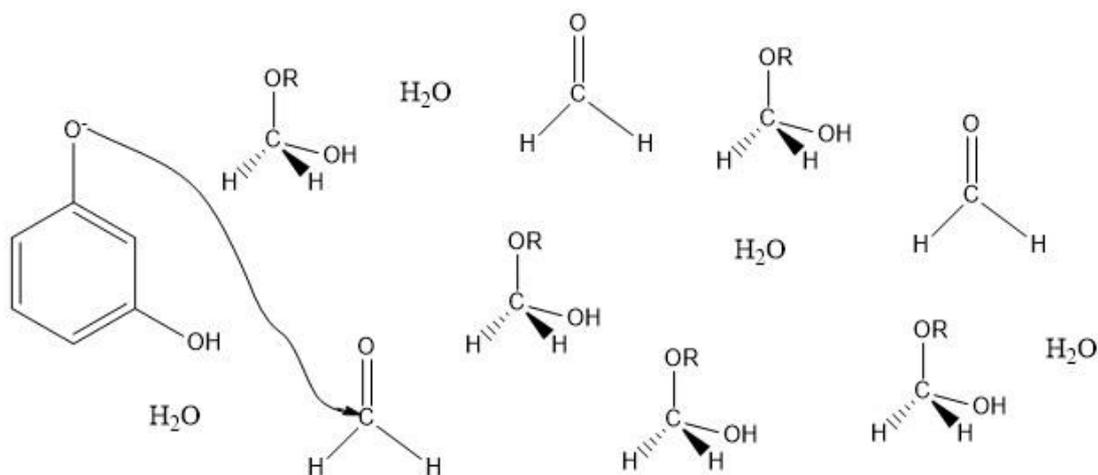


Figura 5.2. Esquema de moléculas en disolución con un ratio $R/F=0.3$

Sin embargo, a ratio $R/F=0.7$, la proporción de formaldehído es menor que la de resorcinol y el máximo se encuentra a menores concentraciones de metanol, ya que disminuye la probabilidad de encontrar moléculas libres (Figura 5.3).

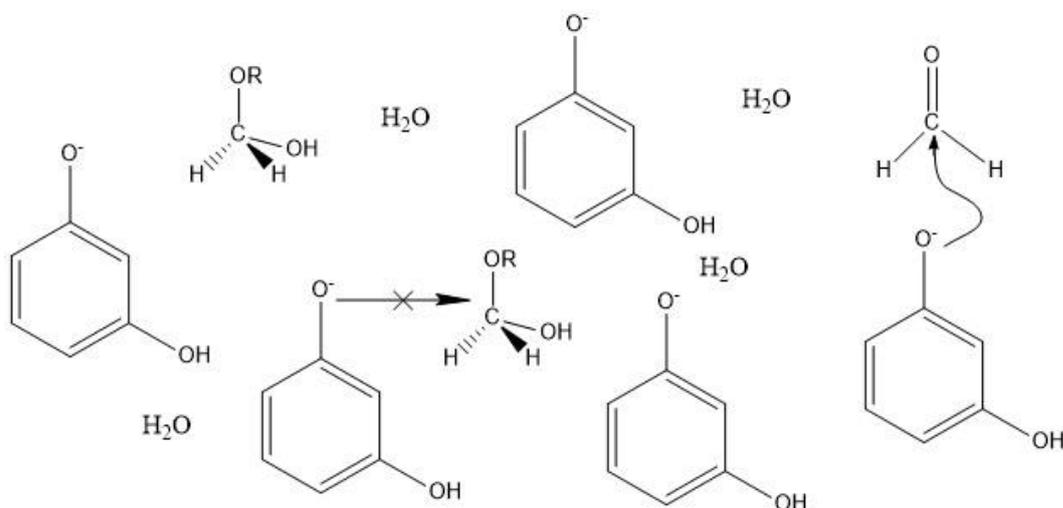


Figura 5.3. Esquema de moléculas en disolución con un ratio $R/F=0.7$

5. DISCUSIÓN

La dilución en la que nos encontremos también afecta en esta reacción, ya que un aumento de la dilución significa una proporción mayor de agua en el medio de reacción, lo que provoca un mayor distanciamiento de las moléculas entre sí, y por tanto una mayor dificultad para que reaccionen (Figura 5.4).

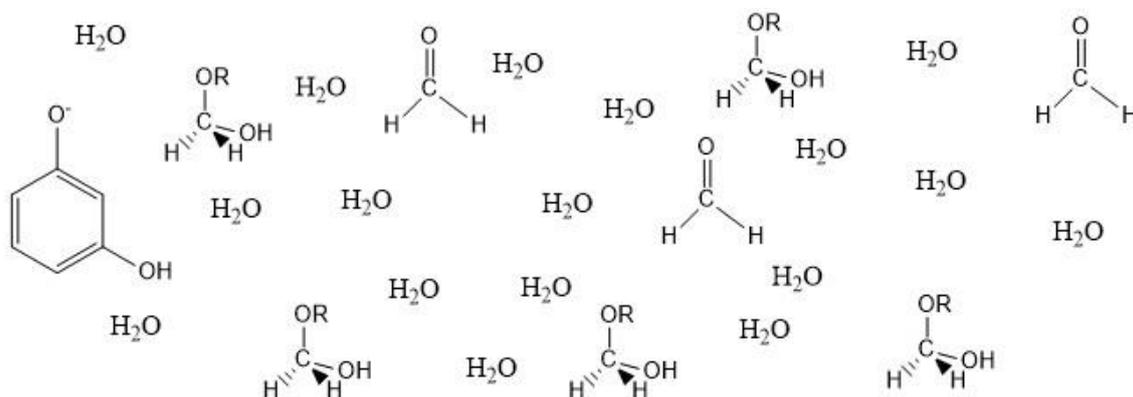


Figura 5.4. Esquema de moléculas en disolución en condiciones de dilución alta

Como ya se mencionó en la Introducción [2-4], el pH del medio de reacción afecta enormemente ya que, a pH alto la reacción de adición producida en el primer paso del mecanismo se encuentra favorecida y da lugar a agregados muy ramificados, produciendo partículas poliméricas (nódulos) más pequeñas y entrecruzadas entre sí. Por el contrario, en condiciones de bajo pH, los derivados hidroximetílicos tardan más en formarse, generando así una estructura con poros de mayor tamaño y conectados en menor medida.

A este fenómeno además hay que añadirle el hecho de que a pH más ácidos, la reacción de estabilización del metanol se encuentra más favorecida hacia la formación de acetales, por lo que genera una ralentización de la reacción uniéndose así al efecto de obtener poros de tamaño mayor y menos conectados.

Además, como ya se mencionó en el Capítulo 1, podría ser que la menor tensión superficial del metanol contribuya a un menor colapso de la estructura porosa durante el

secado, siendo más pronunciado cuanto mayor es la concentración de este, generando así mayor tamaño de poro.

El efecto de la diferencia en los valores de la constante dieléctrica, que afectaría al modo en que las microondas calientan la disolución, ha sido descartado ya que, según documentos encontrados en la bibliografía [30], pequeñas variaciones en la temperatura no muestran alteraciones significativas sobre la porosidad final del gel de carbono.

5.2. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS SOBRE DIFERENTES RESPUESTAS AL AUMENTAR LA CONCENTRACIÓN DE METANOL DE LA DISOLUCIÓN PRECURSORA

Según los resultados obtenidos, mostrados en el Capítulo 4, el **volumen de macroporos** (V_{macro}) aumenta según se incrementa la concentración de metanol pasando por un máximo para luego disminuir ya que, como se ha comentado antes, al adicionar metanol la reacción ocurre de forma más lenta y se forman nódulos mayores con el espacio internodular también mayor. Este máximo se encuentra a concentraciones menores según aumenta el ratio R/F, es decir, cuanto menor es la proporción de formaldehído, como se observa en las Figuras 4.15, 4.16 y 4.17.

El **volumen de mesoporos** (V_{meso}) disminuye al aumentar la concentración de metanol con ratio R/F 0.5 y 0.7, ya que al aumentar el tamaño de los nódulos y de los espacios internodulares, estos dejan de ser considerados mesoporos para pasar a ser macroporos. En el caso del ratio R/F 0.3 el volumen de mesoporos aumenta debido a que bajo estas condiciones de trabajo, el formaldehído promueve la formación y crecimiento de nódulos, creando muchos y muy interconectados entre sí, dando lugar a mesoporos pequeños. Al aumentar la concentración de metanol, el tamaño de mesoporos aumenta y también su volumen, pero no tanto como para pasar al rango de macroporos. Esto concuerda con lo observado en las Figuras 4.12, 4.13 y 4.14.

5. DISCUSIÓN

El **volumen de microporos** (V_{micro}) es generado fundamentalmente durante la carbonización aunque también se puede ver afectado durante la síntesis, y concretamente por la adición de metanol ya que, para pH bajo, se favorece la formación de grandes nódulos, por lo que podría ser que el metanol de la disolución quedara retenido parcialmente en el interior de estos nódulos. Durante la etapa de carbonización, estas moléculas que habían quedado retenidas se desprenden dando lugar a un hueco de pequeño tamaño (microporo). Cuanto más metanol, más moléculas quedan retenidas en el interior y más microporos se forman, lo cual coincide con lo que muestran las Figuras 4.9, 4.10 y 4.11.

Sin embargo, para pH alto donde existen nódulos pequeños, el metanol tiene más tendencia a ser evaporado en la etapa de secado ya que trabajamos a 85°C (por encima del punto de ebullición del metanol), quedando menos proporción de metanol retenido, y generando menos microporos durante la carbonización.

La **porosidad** para los ratios R/F 0.3 y 0.5 aumenta de igual manera que lo hace el volumen de macroporos, ya que son los que contribuyen en mayor medida al porcentaje de porosidad. Sin embargo para R/F 0.7 disminuye, ya que al haber tan poca proporción de formaldehído, el metanol empieza a entorpecer la reacción a pequeñas concentraciones de estabilizante, haciendo que se desarrolle la porosidad en menor medida. Estas afirmaciones se ven respaldadas por lo que se muestra en las Figuras 4.18, 4.19 y 4.20.

Podría llamar la atención en un primer momento que la **densidad real** y **densidad aparente** aumentan al unmentar la concentración de metanol (Figuras de la 4.3 a la 4.8) a la vez que lo hace la porosidad. Sin embargo, atendiendo a la expresión que define la porosidad:

$$\text{Porosidad (\%)} = \left[1 - \left(\frac{\text{densidad aparente}}{\text{densidad real}} \right) \right] \times 100$$

Se observa que las densidades se encuentran como una relación, por lo tanto, si ambas densidades aumentan pero la real lo hace en mayor medida que la aparente, el cociente de ambas dará un número menor, y por tanto un aumento de la porosidad. Esto sugiere un aumento de los entrecruzamientos en el esqueleto del gel de carbono, dotándolo de mayor resistencia mecánica.

Por último, el **diámetro de poro medio** de los meso-macroporos disminuye para ratio R/F 0.5 y 0.7 a pH bajo. Como se observa en el Capítulo 4, a ese mismo rango de pH el volumen de microporos también aumenta. Es decir, por un lado el espacio internodular aumenta de tamaño, lo que lleva a un aumento del volumen de meso/macroporos, como se ha mencionado anteriormente.

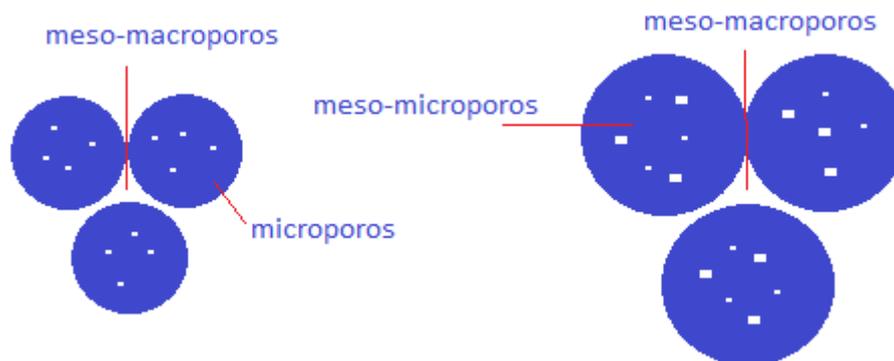


Figura 5.5. El aumento de los nódulos al incrementar la concentración de metanol genera un ensanchamiento del espacio internodular, y una aparición de mesoporos en el interior del nódulo donde antes sólo existían microporos.

Sin embargo, por otro lado los nódulos aumentan también de tamaño considerablemente, aumentando el volumen de microporos, y pudiéndose dar el caso de formarse incluso mesoporos estrechos (Figura 5.5). La contribución de esta nueva

5. DISCUSIÓN

porosidad estrecha tendría una contribución quizás pequeña en el cómputo global del volumen de poros, pero sería muy notable en el valor del poro medio del xerogel de carbono final. Esta hipótesis está en consonancia con lo que se observa en las Figuras 4.21, 4.22 y 4.23.

6. CONCLUSIONES

La **Conclusión General** del presente Trabajo es que la concentración de metanol en la disolución de formaldehído precursora influye de forma relevante en la porosidad final de los xerogeles de carbono. Por lo tanto, debería considerarse como una variable más a tener en cuenta en el control y diseño de la porosidad a medida de xerogeles de carbono.

Atendiendo a los objetivos iniciales de este Trabajo se pueden obtener las siguientes Conclusiones Específicas:

- La concentración de metanol en la disolución de formaldehído precursora, muestra distinto efecto en función de las otras variables químicas (pH, dilución y ratio R/F) utilizadas en el proceso de síntesis, por lo tanto todas ellas están interrelacionadas y no deben ser tratadas independientemente.
- El aumento de la concentración de metanol en la disolución de formaldehído precursora genera un aumento de la densidad real y aparente de los xerogeles de carbono obtenidos.
- El aumento de la concentración de metanol en la disolución de formaldehído precursora hace que la porosidad total de los xerogeles de carbono obtenidos también aumente.
- El aumento de la concentración de metanol en la disolución de formaldehído precursora muestra diferentes comportamientos en el volumen de micro, meso y macroporos de los xerogeles de carbono obtenidos en función del pH, dilución o ratio al que nos encontremos.
- El aumento de la concentración de metanol en la disolución de formaldehído precursora produce una disminución del tamaño de poro medio de los xerogeles de carbono obtenidos.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Moreno-Castilla, C. and F. Maldonado-Hódar, *Carbon aerogels for catalysis applications: An overview*. Carbon, 2005. **43**(3): p. 455-465.
2. Lin, C. and J. Ritter, *Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels*. Carbon, 1997. **35**(9): p. 1271-1278.
3. Calvo, E., et al., *Fast microwave-assisted synthesis of tailored mesoporous carbon xerogels*. Journal of colloid and interface science, 2011. **357**(2): p. 541-547.
4. Zubizarreta, L., et al., *Development of microporous carbon xerogels by controlling synthesis conditions*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(10): p. 817-825.
5. Calvo, E.G., J.Á. Menéndez, and A. Arenillas, *Designing Nanostructured Carbon Xerogels*. Nanomaterials, 2011: p. 87-234.
6. Dubinin, M., et al., *Investigation of the Porous Structure of Solids by Sorption Methods. V. The Structure of Intermediate Pores and Macropores of Activated Carbons*. Russ. J. Phys. Chem.(Engl. Edn.), 1960. **34**: p. 959-64.
7. Pekala, R., *Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde*. Journal of Materials Science, 1989. **24**(9): p. 3221-3227.
8. Czakkel, O., et al., *Influence of drying on the morphology of resorcinol-formaldehyde-based carbon gels*. Microporous and mesoporous materials, 2005. **86**(1): p. 124-133.
9. Yamamoto, T., et al., *Control of mesoporosity of carbon gels prepared by sol-gel polycondensation and freeze drying*. Journal of non-crystalline solids, 2001. **288**(1): p. 46-55.
10. Job, N., et al., *Towards the production of carbon xerogel monoliths by optimizing convective drying conditions*. Carbon, 2006. **44**(12): p. 2534-2542.
11. Job, N., et al., *Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process*. Carbon, 2004. **42**(3): p. 619-628.
12. Job, N., et al., *Synthesis optimization of organic xerogels produced from convective air-drying of resorcinol-formaldehyde gels*. Journal of non-crystalline solids, 2006. **352**(1): p. 24-34.
13. Al-Muhtaseb, S.A. and J.A. Ritter, *Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels*. Advanced Materials, 2003. **15**(2): p. 101-114.
14. Zubizarreta Sáenz de Zaitegui, L., et al., *Procedimiento de obtención de xerogeles orgánicos de porosidad controlada*. 2011.
15. Gómez Calvo, E., *Síntesis de xerogeles de carbono inducida por microondas para su uso como electrodos en supercondensadores*. 2013.
16. Qin, G. and S. Guo, *Preparation of RF organic aerogels and carbon aerogels by alcoholic sol-gel process*. Carbon, 2001. **39**(12): p. 1935-1937.
17. Rey-Raap, N., J. Angel Menéndez, and A. Arenillas, *RF xerogels with tailored porosity over the entire nanoscale*. Microporous and Mesoporous Materials, 2014. **195**: p. 266-275.
18. Rey-Raap, N., A. Arenillas, and J.Á. Menéndez, *DISEÑO DE PROPIEDADES DE XEROGELAS DE CARBONO CONTROLANDO LAS VARIABLES DE PROCESO*.
19. Girgis, B., A. Attia, and N. Fathy, *Potential of nano-carbon xerogels in the remediation of dye-contaminated water discharges*. Desalination, 2011. **265**(1): p. 169-176.
20. Calvo, E., et al., *Exploring New Routes in the Synthesis of Carbon Xerogels for Their Application in Electric Double-Layer Capacitors†*. Energy & Fuels, 2010. **24**(6): p. 3334-3339.
21. Long, D., et al., *Biomolecular adsorption behavior on spherical carbon aerogels with various mesopore sizes*. Journal of colloid and interface science, 2009. **331**(1): p. 40-46.
22. Zubizarreta, L., A. Arenillas, and J. Pis, *Carbon materials for H₂ storage*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(10): p. 4575-4581.
23. Job, N., et al., *Carbon xerogels as catalyst supports for PEM fuel cell cathode*. Energy Conversion and Management, 2008. **49**(9): p. 2461-2470.

7. BIBLIOGRAFÍA

24. Haque, K.E., *Microwave energy for mineral treatment processes—a brief review*. International Journal of Mineral Processing, 1999. **57**(1): p. 1-24.
25. Jones, D., et al., *Microwave heating applications in environmental engineering—a review*. Resources, conservation and recycling, 2002. **34**(2): p. 75-90.
26. Saxena, V.K. and U. Chandra, *Microwave Synthesis: a Physical Concept*. Microwave Heating. 2011.
27. Meredith, R.J., *Engineers' handbook of industrial microwave heating*. 1998: IET.
28. Zhang, X. and D.O. Hayward, *Applications of microwave dielectric heating in environment-related heterogeneous gas-phase catalytic systems*. Inorganica Chimica Acta, 2006. **359**(11): p. 3421-3433.
29. Zubizarreta, L., et al., *Microwave drying as an effective method to obtain porous carbon xerogels*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(33): p. 4024-4026.
30. Rey-Raap, N., J.A. Menéndez, and A. Arenillas, *Optimization of the process variables in the microwave-induced synthesis of carbon xerogels*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2014. **69**(3): p. 488-497.
31. Arenillas, A., et al., *Procedimiento de obtención de xerogeles orgánicos de porosidad controlada*. Patent ES, 2009. **2**(354): p. 782.
32. Pozar, D.M., *Microwave engineering*. 2009: John Wiley & Sons.
33. Hayes, B.L., *Microwave synthesis: chemistry at the speed of light*. 2002: Cem Corp.
34. Masschelein-Kleiner, L., *Los solventes*. Santiago, Chile: Centro Nacional de Conservación y Restauración, 2004.
35. Job, N., et al., *Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process*. Carbon, 2004. **42**(3): p. 619-628.
36. Job, N., et al., *Synthesis optimization of organic xerogels produced from convective air-drying of resorcinol-formaldehyde gels*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(1): p. 24-34.
37. Barbieri, O., et al., *Small-angle X-ray scattering of a new series of organic aerogels*. Journal of non-crystalline solids, 2001. **285**(1): p. 109-115.
38. Merzbacher, C.I., et al., *Carbon aerogels as broadband non-reflective materials*. Journal of non-crystalline solids, 2001. **285**(1): p. 210-215.
39. Brandt, R., et al., *Acetic acid catalyzed carbon aerogels*. Journal of Porous Materials, 2003. **10**(3): p. 171-178.
40. 13 de mayo de 2014]; Available from: <http://www.statease.com/>.
41. Oyedoh, E.A., et al., *Preparation of controlled porosity resorcinol formaldehyde xerogels for adsorption applications*. Chemical Engineering Transactions, 2013. **32**: p. 1651-1656.
42. Elkhatat, A.M. and S.A. Al-Muhtaseb, *Advances in tailoring resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels*. Advanced Materials, 2011. **23**(26): p. 2887-2903.
43. Sharma, C.S., et al., *Synthesis of carbon xerogel particles and fractal-like structures*. Chemical Engineering Science, 2009. **64**(7): p. 1536-1543.
44. Sing, K.S.W., *The use of physisorption for the characterization of microporous carbons*. Carbon, 1989. **27**(1): p. 5-11.
45. Sing, K.S., et al., *Reporting physisorption data for gas/solid systems*. Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2008.
46. Brunauer, S., et al., *On a theory of the van der Waals adsorption of gases*. Journal of the American Chemical Society, 1940. **62**(7): p. 1723-1732.
47. Young, D.M. and A.D. Crowell, *Physical adsorption of gases*. 1962.
48. Guillot, A. and F. Stoeckli, *Reference isotherm for high pressure adsorption of CO₂ by carbons at 273 K*. Carbon, 2001. **39**(13): p. 2059-2064.
49. Jagiello, J., et al., *Using DFT analysis of adsorption data of multiple gases including H₂ for the comprehensive characterization of microporous carbons*. Carbon, 2007. **45**(5): p. 1066-1071.

50. P Rigby, S., R. S Fletcher, and S. N Riley, *Characterisation of porous solids using integrated nitrogen sorption and mercury porosimetry*. Chemical engineering science, 2004. **59**(1): p. 41-51.