



Trabajo Fin de grado
Grado en Ingeniería Química

Optimización de los complejos bimetálicos de cianuro basados en cobalto y níquel para la síntesis de policarbonatos alifáticos basados en CO₂

Autora:
Alba López Sánchez
Directores:
María Pilar González Marcos
Juan Ramón González Velasco

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. EL PROBLEMA DEL CO₂	1
1.2. EL PROBLEMA DEL PLÁSTICO	3
1.3. POLICARBONATOS ALIFÁTICOS BASADOS EN CO₂	4
1.3.1. Síntesis de policarbonatos alifáticos basados en CO₂	4
1.3.1.1. Mecanismo de reacción	5
1.3.1.2. Catalizadores	6
1.3.2. Propiedades y aplicaciones de los policarbonatos alifáticos	7
1.4. COMPLEJOS BIMETÁLICOS DE CIANURO (DMC) COMO CATALIZADORES EN LA REACCIÓN DE ADICIÓN ENTRE CO₂ Y EPÓXIDOS	9
2. OBJETIVOS	12
3. METODOLOGÍA	13
3.1. MATERIALES Y REACTIVOS	13
3.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES DMC	13
3.3. REACCIONES DE COPOLIMERIZACIÓN	13
3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	15
3.4.1. Difracción de Rayos X	15
3.4.2. Análisis elemental	15
3.4.3. Análisis termogravimétrico	16
3.4.4. Fluorescencia de Rayos X	16
3.4.5. Desorción de NH ₃ a temperatura programada (NH ₃ -TPD)	17
3.4.6. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier	17
3.4.7. Espectroscopía Raman.....	18
3.4.8. Adsorción física de N ₂	19
3.4.9. Microscopía electrónica de transmisión	20
3.4.10. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.....	20
4. RESULTADOS	22
4.1. EFECTO DE LA RELACIÓN [Co]/[Ni]	22
4.1.1. Caracterización de los catalizadores.....	22
4.1.2. Copolimerización de CO ₂ y OP.....	30
4.2. EFECTO DEL AGENTE COMPLEJANTE	33
4.2.1. Caracterización de los catalizadores.....	33
4.2.2. Copolimerización de CO ₂ y OP.....	38
5. CONCLUSIONES	40
6. NOMENCLATURA	42
7. BIBLIOGRAFÍA	45
8. ANEXOS	51

1. INTRODUCCIÓN

1.1. EL PROBLEMA DEL CO₂

El dióxido de carbono (CO₂) es uno de los principales gases de efecto invernadero (GEI) emitidos a la atmósfera. Procede fundamentalmente de actividades humanas y es considerado el mayor contribuidor al calentamiento global (Muthuraj y Mekonnen, 2018). Desde el inicio de la Revolución Industrial su concentración en la atmósfera ha aumentado hasta un 49%, pasando de 280 ppm a mitad del siglo XVIII a 415,88 ppm en 2021 (Mauna Loa Laboratory, 2021), alcanzando el mayor valor de concentración atmosférica en al menos los últimos 14 millones de años (Dlugokencky, 2016).

Actualmente se emiten a la atmósfera alrededor de 35 Gt al año de CO₂ de origen antropogénico, siendo las principales fuentes de emisión la quema de combustibles fósiles, el uso de la biomasa para la obtención de energía y la descomposición de carbonatos en las industrias del acero y el cemento (Yang y cols., 2012). Las emisiones incontroladas de este gas, que han sido impulsadas en gran parte por el crecimiento económico y demográfico (Leung y cols., 2014), están provocando un rápido incremento medio de temperatura de la superficie global del planeta. Un informe del IPCC (2014) confirmó que el calentamiento global de nuestro sistema climático es inequívoco y está directamente relacionado con el aumento observado en las concentraciones de gases de efecto invernadero. Se estima que las actividades humanas han causado aproximadamente 1,0 °C de calentamiento global por encima de niveles preindustriales. El IPCC (2019) indica que, sin políticas de mitigación del cambio climático, es probable que el calentamiento global llegue a 1,5 °C entre 2030 y 2052. Para entonces, las emisiones netas de CO₂ acumulado habrán aumentado en 1.000 Gt de CO₂ por año con respecto a las actuales. Asimismo, esta subida de temperatura implica un incremento del nivel del mar en un rango indicativo de 0,26 a 0,77 m, lo que podría acarrear consecuencias drásticas para el planeta.

Este panorama ha logrado concienciar tanto a los gobiernos como a la sociedad sobre la necesidad de reducir la concentración de CO₂ en la atmósfera. Recientemente, durante la cumbre de París, se alcanzó un acuerdo histórico a nivel mundial según el cual 195 países de todo el mundo se comprometieron a reducir sus emisiones de GEI y mantener el aumento de la temperatura media mundial muy por debajo de 2 °C sobre los niveles preindustriales. Por su parte, la Comisión Europea se ha fijado el objetivo de reducir para 2050 las emisiones de gases de efecto invernadero hasta en un 80% con respecto a los niveles de 1990 (CE, 2011). El cumplimiento de los objetivos en la lucha contra el cambio climático puede lograrse mediante la combinación de tecnologías de prevención y de mitigación, como se muestra en la Figura 1.1.1.

Los procesos de captura y almacenamiento de CO₂ (CAC) permiten eliminar gran parte de las emisiones de CO₂, entre el 85 y el 90%, en función del rendimiento de la etapa de captura (Leung y cols., 2014), a partir de su captura, transporte y almacenamiento en formaciones subterráneas profundas, aislándolo así de la atmósfera. No obstante, las tecnologías CAC presentan grandes limitaciones tanto técnicas como económicas: gran consumo de energía, imposibilidad de revalorización del CO₂, baja eficiencia en la captura, incertidumbre en el tiempo de vida de los lugares de almacenamiento, sensibilidad a los seísmos, emisiones fugitivas y capacidad limitada (Lackner, 2003).

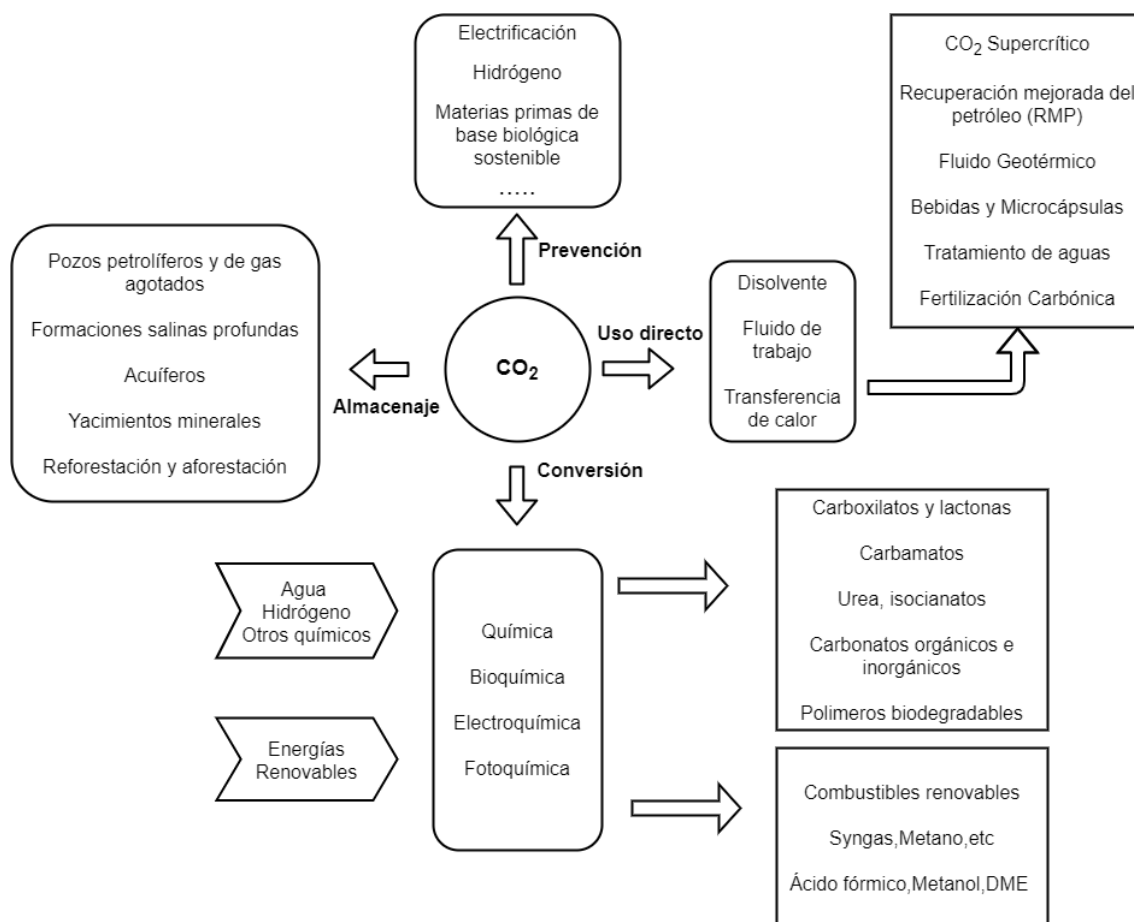


Figura 1.1.1.- Vías disponibles para reducir las emisiones atmosféricas de CO_2 (Jarvis y Samsatli, 2018).

Los procesos de captura y utilización de CO_2 (CUC) tienen la ventaja de usar el CO_2 como recurso, pudiendo utilizarse como materia prima en la obtención de otros compuestos químicos o de forma directa en determinadas aplicaciones que cubren la mayoría de los sectores económicos, desde el agroalimentario hasta el químico/farmacéutico pasando por el medioambiental, el energético y el metalúrgico (Jarvis y Samsatli, 2018). Esta infinidad de aplicaciones se debe a sus excelentes propiedades. El CO_2 es muy atractivo como materia prima debido a que se trata de un compuesto abundante, barato, no tóxico, no inflamable, no oxidante y con una distribución geográfica equilibrada (Muthuraj y Mekonnen, 2018). Sin embargo, actualmente los procesos de conversión de CO_2 tienen un bajo impacto en el mundo industrial debido principalmente a la baja energía y gran estabilidad de esta molécula (Freund y Roberts, 1996). Esto implica que para llevar a cabo reacciones en presencia de CO_2 es necesario emplear otros reactivos de gran inestabilidad (epóxidos, trioxano, éteres de vinilo, aziridinas, etc.), de tal forma que la estabilidad química de los productos sea mayor que la de los reactivos, emplear catalizadores capaces de reducir la energía de activación de la reacción, o bien aportar una gran cantidad de energía al sistema (Sebastian y Srinivas, 2017).

Una de las tecnologías de conversión que ha despertado un mayor interés en los últimos años es la síntesis de polímeros biodegradables a partir de CO_2 y éteres cíclicos, debido a los beneficios económicos y ambientales que puede aportar. Según Von der Assen y Bardow (2014), la producción de polímeros que contienen un 20% en masa de CO_2

reduce el impacto respecto al calentamiento global entre un 11 y 19%, y entre un 13-16% el uso de combustibles fósiles, con respecto a los procesos convencionales. Los avances recientes en los sistemas catalíticos hacen que esta tecnología sea hoy día viable para su aplicación a nivel industrial (Zhu, 2019). Por ello, cada vez existen más compañías interesadas en explotarla. Aramco, la mayor petroquímica a nivel mundial, utiliza la tecnología Converge[®] para producir polioles de alto rendimiento que integran hasta un 40% de CO₂ en masa (Aramco, 2021). Asimismo, a través del proyecto NEOSPOL de Repsol, se está desarrollando una tecnología que permite sintetizar un nuevo tipo de polioliol con CO₂, reemplazando así una materia prima de origen fósil (óxido de propileno) por el dióxido de carbono. Gracias a esta tecnología, se ha conseguido obtener un producto de menor huella de carbono que los polioles convencionales y mejores propiedades mecánicas (REPSOL, 2021).

A pesar de que la síntesis de polímeros basados en CO₂ es un proceso que ofrece muchas ventajas desde un punto de vista medioambiental, aún existen ciertas limitaciones que se deben superar para que esta tecnología pueda dar el salto definitivo. En este sentido, la técnica más prometedora de cara a su desarrollo a corto plazo es la síntesis de polioliol policarbonatos dedicados a actuar como segmento suave en la producción de poliuretano (PUR), uno de los materiales más consumidos a nivel mundial, con una demanda anual que excede los 10 millones de toneladas (Lee y cols., 2012).

1.2. EL PROBLEMA DEL PLÁSTICO

En la actualidad vivimos en una era denominada como la “Edad del Plástico” (Thompson y cols., 2009), debido a que el plástico es uno de los materiales más utilizados tanto en la industria como en la vida cotidiana. Su producción ha aumentado notablemente en las últimas décadas, pasando de un volumen de producción de 2 millones de toneladas anuales en 1950, a alrededor de 368 millones de toneladas anuales en el presente (PlasticsEurope, 2020).

Muchas ventajas del material, como la durabilidad, la flexibilidad y el bajo coste, hacen que el plástico sea omnipresente e indispensable en la vida diaria y, por lo tanto, se distribuya a nivel mundial. Sin embargo, estas propiedades también provocan que estos materiales sean difíciles o imposibles de asimilar por la naturaleza. Se estima que, si no se toman medidas, en 2050 habrá 12.000 millones de toneladas de desechos plásticos en vertederos o en el medio natural (Dilkes-Hoffman y cols., 2019).

Por ello, se hace necesario aumentar el grado de reciclaje, disminuir el ritmo de consumo o producir polímeros más sostenibles (Thompson y cols., 2009). Según la fundación Ellen MacArthur (2016), las tasas de reciclaje de envases de plástico en todo el mundo son sólo un 14%, por lo que el sistema de reciclaje es insuficiente. Además, la gran mayoría de los monómeros utilizados para su fabricación derivan de hidrocarburos fósiles y ninguno de los plásticos utilizados comúnmente es biodegradable (Geyer y cols., 2017) de modo que tardan 100, 500 y hasta 1.000 años, dependiendo el tipo de material que se utilice para su fabricación, en desaparecer del medio (Zalasiewicz y cols., 2015).

Asimismo, un importante problema subyacente derivado del uso de plásticos procedentes del petróleo es su elevada huella de carbono. Un plástico procedente de fuentes fósiles que acaba siendo incinerado genera entre 3 y 6 kg de CO₂ a lo largo de

su ciclo de vida (Ganewatta y cols., 2017). Esto representa un importante problema de contaminación ambiental, y como toda la producción y aplicación del plástico es de origen humano, es estrictamente necesario plantear soluciones.

Para solucionar este inconveniente se ha impulsado la producción de polímeros a partir de fuentes alternativas, como son los biopolímeros. Así se denomina a los polímeros procedentes de la biomasa. En un estudio realizado en el 2009 para la Comunidad Europea y publicado por la Asociación Europea de Bioplásticos, la Universidad de Utrech y la Red Europea de Excelencia en Polisacáridos (EPNOE) (REMAR, 2011), se estima que hasta un 90% del consumo actual de polímeros procedentes de fuentes fósiles pueden ser técnicamente obtenidos a partir de fuentes renovables. No obstante, existen retos a la hora de impulsar la producción de los biopolímeros. En primer lugar, es necesario que los procesos de transformación sean eficientes y baratos para que puedan ser competitivos a nivel económico. En segundo lugar, sus propiedades han de ser mejores o en cualquier caso iguales a las de los polímeros actuales. En tercer lugar, es necesario realizar un análisis del ciclo de vida de los biopolímeros y compararlo con el de los polímeros convencionales para comprobar su verdadero impacto ambiental. Cabe destacar que no todos los biopolímeros son biodegradables, así como no todos los polímeros procedentes del petróleo son no biodegradables (Zhu y cols., 2016). Por último, la producción de polímeros sostenibles no debe competir directamente con la producción de alimentos. Esta es, quizás, la principal limitación, puesto que los carbohidratos procedentes de vegetales utilizados en la industria alimenticia son la fuente más eficaz y fácilmente procesable para la síntesis de biopolímeros. Por ello es necesario apostar por otros tipos de biomasa, como pueden ser los materiales lignocelulósicos o los terpenos, o bien apostar por fuentes no vegetales, como puede ser el CO₂.

1.3. POLICARBONATOS ALIFÁTICOS BASADOS EN CO₂

1.3.1. Síntesis de policarbonatos alifáticos basados en CO₂

La síntesis de polímeros basados en CO₂ consiste en una reacción de copolimerización con apertura de anillo entre un epóxido (éter cíclico) y el CO₂, en presencia de un catalizador, o iniciador, como se muestra en la Figura 1.3.1.

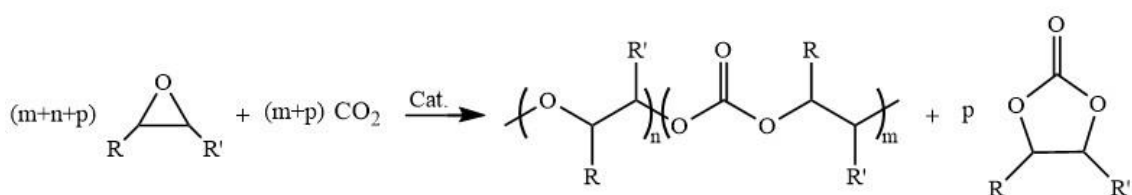


Figura 1.3.1. - Reacción general de copolimerización entre epóxidos y CO₂.

Esta reacción puede dar lugar a distintos productos dependiendo del sistema catalítico y las condiciones de operación empleadas. Si n=0 se generarán policarbonatos alifáticos (PCA); en cambio, cuando n≠0 habrá enlaces éter en la estructura del polímero y el producto final será un poliétercarbonato. Los polímeros obtenidos reciben el nombre de policarbonatos debido a la presencia de grupos carbonato (CO₃²⁻) repetitivos en su estructura. Cuando p≠0 se generan carbonatos cíclicos que se suelen considerar subproductos de una reacción secundaria.

La copolimerización de CO_2 se puede llevar a cabo prácticamente con cualquier epóxido, el cual determina las propiedades de los polímeros producidos (Williams y Hillmyer, 2008). Este hecho dota de una gran versatilidad al proceso debido a la gran cantidad de policarbonatos de propiedades diferentes que se pueden llegar a sintetizar, siendo incluso posible la combinación de dos epóxidos distintos en reacciones de terpolimerización (Darensbourg y Zimmer, 1999). Por su precio y relevancia en la industria, el óxido de propileno (OP) es el epóxido más empleado en la síntesis de polímeros basados en CO_2 (Alferov y cols., 2019). La Figura 1.3.2 muestra la reacción de copolimerización del CO_2 con el OP para generar dos productos posibles: el copolímero de polipropileno (PPC), como producto principal, y un carbonato cíclico, que en este caso es el carbonato de propileno (CP), como subproducto. Un estudio realizado por Research and Markets (2016) informa de que, sólo en China, se produjeron unas 63.000 toneladas de PPC en 2016, con un precio de unos 4 euros por kilogramo. En el mismo informe, se estima el tamaño del mercado mundial en el mismo año en unos 610 millones de dólares, y se espera que crezca a una tasa del 6,64% anual.

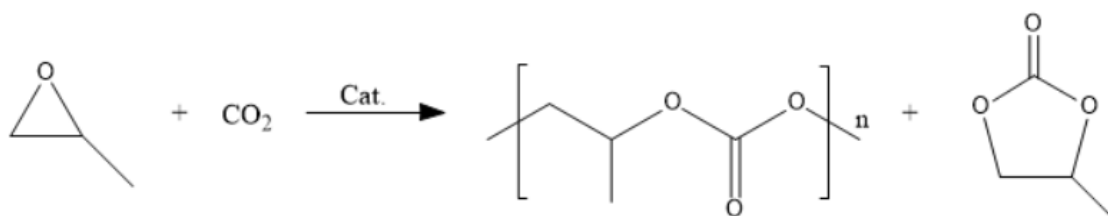


Figura 1.3.2.- Reacción de copolimerización de OP y CO_2 .

1.3.1.1. Mecanismo de reacción

El mecanismo de reacción de la copolimerización entre el CO_2 y un epóxido consiste en un tipo de polimerización por adición iónica, que sigue un mecanismo de coordinación-inserción común para todos los catalizadores, cuyas fases se muestran en la Figura 1.3.3.

La polimerización comienza por la coordinación de una molécula de epóxido en un centro metálico, desplazando el ligando que se encontraba unido al metal. Esto facilita el ataque nucleófilo al epóxido por parte de una base de Lewis, que puede ser un ligando directamente de coordinación al centro activo o un agente independiente que se introduce como co-catalizador, provocando así la apertura del anillo (Paul y cols., 2015). Como consecuencia, se forma un alcóxido sobre el que se inserta el CO_2 , produciendo un carbonato (Klaus y cols., 2011). Este actuará como nucleófilo para la siguiente incorporación de una nueva unidad de epóxido. De esta forma, se genera un ciclo de polimerización durante la etapa de adición en el que se alternan la incorporación del CO_2 y el epóxido, lo que se conoce como propagación (Kember y cols., 2011). Además, se pueden formar enlaces tipo éter en la cadena de polímero por el ataque de un alcóxido metálico a una molécula de epóxido, en lugar de la inserción de CO_2 , obteniendo como producto poliétercarbonatos en vez de policarbonatos.

La copolimerización de éteres cíclicos y CO_2 es un tipo de polimerización inmortal, puesto que no hay reacciones de terminación. Las reacciones de transferencia de cadena permiten controlar o equilibrar el crecimiento de la cadena polimérica mediante la adición de compuestos próticos, como, por ejemplo, alcoholes, agua, ácidos, etc. Los hidrógenos activos de estos compuestos provocan reacciones más rápidas que la

propagación, donde ocurre un intercambio entre la cadena polimérica y el agente prótico, dando lugar a cadenas poliméricas con al menos un grupo terminal hidroxilo y a la formación de un alcóxido en el centro activo, de manera que éste vuelve a estar disponible para iniciar el crecimiento de una nueva cadena polimérica, por lo que se trata de un proceso reversible. Se puede controlar, además, el grupo final que se encuentra en la cadena polimérica mediante la variación de las concentraciones y tipo tanto de catalizador como de agente de transferencia de cadena (Trott y cols., 2016).

Al mismo tiempo, se pueden formar carbonatos cíclicos por reacciones secundarias, denominadas “backbiting”, que tienen lugar cuando un alcóxido y un carbonato de la cadena se combinan entre sí. Estos subproductos son energéticamente más estables que los polímeros y su formación se ve favorecida termodinámicamente. En general, cuanto mayor sea la temperatura de operación, más favorecidas se verán las reacciones de “backbiting”.

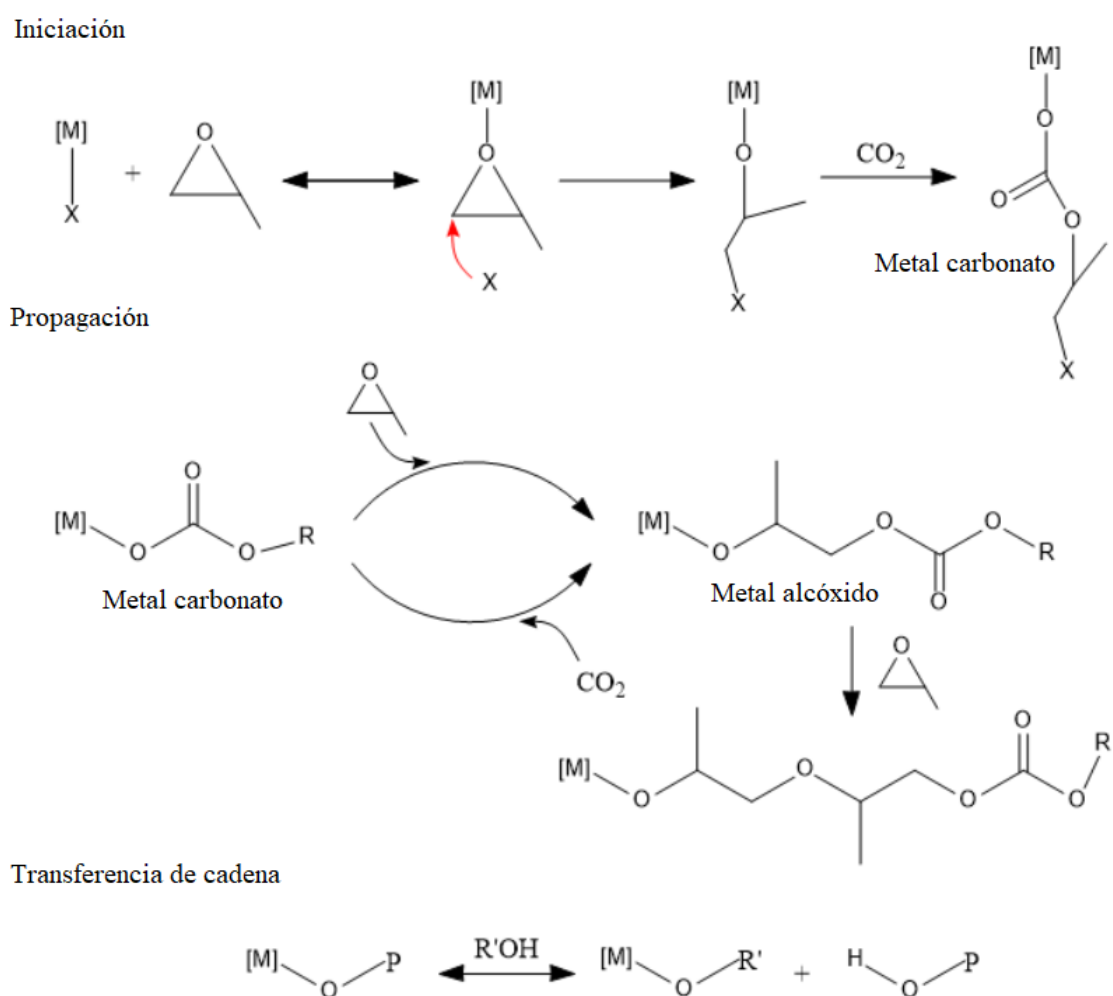


Figura 1.3.3. - Mecanismo de la reacción de copolimerización inmortal entre el CO_2 y el OP (Kember y cols., 2011). [M]= Centro metálico; X= Ligando

1.3.1.2. Catalizadores

Estudios demuestran que la reacción mencionada depende en gran medida de la selección del catalizador (Darensbourg y Yeung, 2014). El objetivo es que se promueva

la reacción de adición entre el CO₂ y el OP para obtener policarbonatos con el menor porcentaje de enlaces éter posible. Los catalizadores empleados, que pueden ser tanto homogéneos como heterogéneos, son generalmente compuestos organometálicos en los que el heteroátomo metálico constituye la fase activa. Sus características comunes son que los centros metálicos actúan como ácidos de Lewis, siendo los más empleados el Zn²⁺, el Cr³⁺ y el Co³⁺ (Trott y cols., 2016), y los centros metálicos se encuentran, en un principio, unidos a ligandos formando alcóxidos, carboxilatos, haluros o cualquier otro compuesto iónico (Klaus y cols., 2011).

Es importante tener en cuenta que estos compuestos no se pueden considerar catalizadores en el sentido estricto de la palabra, puesto que no siguen el ciclo catalítico según el cual el catalizador regresa a su estado inicial tras finalizar la reacción. Los catalizadores aquí contemplados son en realidad iniciadores que provocan el crecimiento de la cadena polimérica. En general, los requisitos que han de cumplir son: tener un rendimiento elevado para la producción de copolímeros sustancialmente alternantes con la mínima formación de subproductos, ser lo suficientemente activos para que tras la reacción no queden restos del catalizador que obliguen a una posterior etapa de purificación, mantener control sobre el peso molecular y la microestructura y no ser tóxicos (Luinstra, 2008).

Los catalizadores homogéneos se pueden clasificar en dos tipos: sistemas bicomponentes, formados por un complejo metálico (III), que se emplean junto a un co-catalizador, y catalizadores dinucleares o bimetálicos, que comprenden complejos formados por dos metales (II/III) (Trott y cols., 2016). Aún no se han industrializado y tan sólo se emplean en investigación debido a que incluyen reactivos caros, síntesis complejas, sensibilidad al aire y la humedad y procesos de separación costosos (Sebastian y Srinivas, 2017). No obstante, el progresivo avance de la investigación en torno a la polimerización con catálisis homogénea ha demostrado el elevado potencial de estos catalizadores que, además de ser más activos y selectivos para la reacción de copolimerización de CO₂, permiten un mayor control de la estereoselectividad, abriendo la puerta al desarrollo de polímeros con arquitecturas que conduzcan a las propiedades deseadas (Coates y Moore, 2004).

Por su parte, la catálisis heterogénea tiene la ventaja de que se puede recuperar el catalizador del producto e incluso reutilizarse. Además, estos catalizadores se caracterizan porque son más baratos, fáciles de sintetizar y tienen buena reproducibilidad. Sin embargo, presentan ciertas limitaciones en cuanto a actividad y estereoselectividad que suelen conducir a productos con una amplia distribución en su composición y masas moleculares (Coates y Moore, 2004). Los sistemas catalíticos heterogéneos más empleados son la combinación de dietilzinc con un compuesto prótico (carboxilatos, H₂O, alcoholes, 1-alquinos, amoníaco, etc.), carboxilatos de zinc, complejos dimetálicos de cianuro (DMC) y catalizadores basados en tierras raras (Qin y Wang, 2010).

1.3.2. Propiedades y aplicaciones de los policarbonatos alifáticos

Los policarbonatos basados en CO₂ son de carácter alifático, al contrario de los tradicionales, por lo que no presentan grupos aromáticos entre los enlaces carbonato. Sus propiedades principales son la termoplaticidad, la biocompatibilidad y no presentar toxicidad (Muthuraj y Mekonnen, 2018). Además, se caracterizan por su biodegradabilidad: generalmente se alcanza la degradación completa, si bien es cierto

que el proceso de degradación depende estrechamente de las condiciones a las que esté sometido el polímero, así como de su estructura (Luinstra y Borchardt, 2012).

Estos polímeros son generalmente amorfos, lo que da como resultado una buena transparencia óptica después de ser procesados (Thorat y cols., 2003). Wu y cols. (2010) han demostrado que es posible obtener PCAs semicristalinos a partir de meso-epóxidos mediante reacciones de copolimerización estereoespecíficas en presencia de catalizadores homogéneos enantiopuros. No se han reportado policarbonatos semicristalinos a partir de óxido de etileno ni OP, incluso siendo éstos estereorregulares y/o isotácticos (Cao y Wang, 2019).

Los polímeros basados en CO₂ más relevantes y más estudiados a día de hoy son el poli(carbonato de propileno) (PPC), el poli(carbonato de etileno) (PEC) y el poli(carbonato de ciclohexeno) (PCHC). Sus propiedades térmicas y mecánicas varían a consecuencia de factores como la longitud de la cadena lateral, la interacción dipolar intermolecular y la rigidez de la cadena principal (Qin y Wang, 2010). El PEC es el más biodegradable y dúctil. Su temperatura de transición vítrea (T_g) ronda los 10 °C, por lo que a temperatura ambiente se comporta como un elastómero y se degrada a temperaturas del orden de 230 °C (Thorat y cols., 2003). El PPC también presenta gran ductilidad y una rigidez considerablemente superior a la del PEC. Su T_g ronda los 35-42 °C, en función de su peso molecular (\overline{M}_n), y su temperatura de degradación (T_{deg}) oscila entre los 180 °C y los 300 °C (Phillips y cols., 2016). El PCHC es más rígido y térmicamente estable. La T_{deg} del PCHC supera en cualquier caso los 300 °C y Koning y cols. (2001) llegaron a reportar un PCHC con una T_g de 105 °C, lo cual supone el mayor valor de T_g , para polímeros basados en CO₂ reportado hasta la fecha. Sin embargo, este polímero se caracteriza por una elevada fragilidad, que limita tremendamente su campo de aplicación y se asocia con la baja densidad de entrecruzamientos de la cadena.

En virtud de sus provechosas características, los polímeros basados en CO₂ se utilizan en numerosos servicios industriales, tales como el sector electrónico, el embalaje industrial, la agricultura y los sectores biomédicos y sanitarios (Muthuraj y Mekonnen, 2018). La Tabla 1.1.1 recoge, de forma general, las posibles aplicaciones para los policarbonatos alifáticos más comunes.

El PPC es el copolímero de CO₂ de mayor interés. En función de su régimen de peso molecular, se diferencian sus dos usos principales. Si presenta un peso molecular alto, el PPC es propicio para la fabricación de plásticos rígidos, materiales biomédicos, sanitarios, para envases biodegradables, etc., debido a su estabilidad térmica y su rigidez. Su potencial en el embalaje no sólo se debe a su biodegradabilidad, sino también a las excelentes propiedades de barrera contra gases. La permeabilidad al oxígeno del PPC es inferior a 20 cm³/m²/día/atm, mucho mejor que la de otros polímeros biodegradables, como PLA, PBS y Ecoflex (Qin y Wang, 2010). Con todo, se está investigando la mejora de la estabilidad térmica del PPC, que constituye el principal gran impedimento para la aplicación de este material en el envasado.

Por el contrario, cuando presenta un bajo peso molecular, se aplica como polioli en la fabricación de poliuretanos (PUR) (Lee y cols., 2012). Esta tecnología comúnmente emplea polioli poliéteres derivados de la homopolimerización de epóxidos. Por añadidura, gracias al aprovechamiento del CO₂ como materia prima y al desplazamiento de productos procedentes de fuentes fósiles, permite reducir costes (Fernández-Dacosta

y cols., 2017) y aumentar la sostenibilidad del proceso (Von der Assen y Bardow, 2014). Los polioles son aditivos poliméricos importantes usualmente utilizados como plastificantes, extensores de cadena y auxiliares tecnológicos. En concreto, el poliol policarbonato presenta propiedades específicas que permitirán nuevas aplicaciones en el futuro, abriendo así camino a polímeros cada vez más eficientes y sostenibles con las mismas prestaciones, e incluso superiores, que los polímeros actuales.

Tabla 1.1.1.- Aplicación de los principales policarbonatos alifáticos obtenidos a partir del CO₂.

Policarbonato alifático	Estructura	Aplicaciones
PEC		<ul style="list-style-type: none"> - Conductor iónico para electrolitos sólidos flexibles - Aglutinante para polvos cerámicos - Recubrimientos, pastas y tintas - Envasado (peor resistencia a la difusión de oxígeno que el PPC) - Aplicaciones médicas - Adhesivos temporales
PPC		<ul style="list-style-type: none"> - Adhesivos reactivos de fusión en caliente - Espumas de poliuretano - Emulsiones de poliuretano para recubrimientos - Adhesivos termoplásticos de poliuretano - Materiales biomédicos - Envases biodegradables - Nanofibras obtenidas por electrospinning para materiales porosos - Conductor iónico para electrolitos sólidos flexibles - Adhesivos temporales
PCHC		<ul style="list-style-type: none"> - Adhesivos temporales - Aglutinantes, recubrimientos de resina, surfactantes y espumas - Dispositivos electrónicos - Hidrogeles - Termoplásticos rígidos moldeables - Formador de poros y canales descomponibles

1.4. COMPLEJOS BIMETÁLICOS DE CIANURO (DMC) COMO CATALIZADORES EN LA REACCIÓN DE ADICIÓN ENTRE CO₂ Y EPÓXIDOS

Los complejos dimetálicos de cianuro (DMC), también conocidos como cianometalatos (Imanishi y cols., 1999) o análogos del azul de Prusia (Piernas-Muñoz y Castell-Martínez, 2018), son polímeros de coordinación constituidos por dos átomos metálicos conectados a través de grupos puente de cianuro (M^{II}-CN-M^I). Su fórmula molecular se puede entender en su forma más simple como M^I_a[M^{II}(CN)_b]_c, donde M^I y M^{II} representan metales de transición. El anión cianometalato [M^{II}(CN)_b]^{a-} constituye el bloque de construcción, y normalmente determina la estructura cristalina del complejo. Como resultado, en base al número de coordinación del metal M^{II}, se puede formar una

red uni- (Hibble y cols., 2002), bi- (Kitazawa y cols., 1994) o tridimensional (Weiser y cols., 1941), lo que ofrece una amplia variedad de aplicaciones.

Históricamente, los compuestos DMC se han utilizado como pigmentos y/o colorantes (Müller y cols., 2000). Sin embargo, en las últimas décadas, estos compuestos han generado gran interés debido a sus propiedades fisicoquímicas. En su estudio como catalizadores han demostrado ser activos en reacciones de esterificación, hidrólisis, adición, transesterificación, oxidación y en reacciones de apertura de anillo de epóxidos (Parvulescu y Kemnitz, 2016). Su actividad catalítica está relacionada con la existencia de vacantes en su estructura (Peeters y cols., 2013). Debido a consideraciones de neutralidad de carga, faltan algunos bloques de construcción $[M^I(CN)_6]^{a-}$ en la estructura, proporcionando centros de coordinación libres de M^I que actúan como centros ácidos.

Su método de preparación consiste en reacciones de precipitación de disoluciones acuosas de sales del metal M^I solubles en agua y sales de cianuro metálico. Adicionalmente, se emplean agentes complejantes (ACs) solubles en agua (R), tales como: alcoholes, aldehídos, éteres, amidas, nitrilos, sulfuros, etc., siendo el más utilizado el *tert*-butanol (TBA) (Yoon y cols., 2011). Inicialmente, la razón de emplear un agente complejante durante la síntesis se achacó a la necesidad de desplazar agua de la estructura del catalizador. Sin embargo, el resultado obtenido de su uso fue una modificación en la estructura de los complejos. En general, el empleo de agentes complejantes se traduce en una disminución del grado de cristalinidad de los complejos DMC. Dicha disminución resulta en un incremento de la actividad catalítica (Kuyper y cols., 1989). En la práctica, los complejos son muy sensibles a las variaciones en el proceso de preparación; incluso si se preparan con los mismos materiales de partida pueden mostrar grandes diferencias en su actividad catalítica (Zhang y cols., 2007) dependiendo de la temperatura de la síntesis catalítica, el tiempo de envejecimiento, el modo de adición de los reactivos, la cristalinidad y la fase cristalina, el tamaño medio de las partículas del catalizador, etc.

Pese a que los catalizadores DMC han sido utilizados en la homopolimerización de epóxidos desde los años 60 (Herold, 1966), no fue hasta 1985 cuando fueron aplicados por primera vez en la reacción de copolimerización entre epóxidos y CO_2 por Kruper y Swart (1985), que es actualmente su uso más prometedor (Sebastian y Srinivas, 2017). Las ventajas de los catalizadores DMC son su elevada actividad, su facilidad de preparación, su reproducibilidad, su bajo precio y su robustez. Gracias a su insensibilidad a los compuestos con hidrógenos activos, estos catalizadores pueden emplearse para llevar a cabo reacciones de copolimerización controlada, dando lugar a polímeros con índices de polidispersidad bajos. Su principal desventaja es que producen polímeros con un elevado porcentaje de enlaces éter en su cadena y bajo peso molecular.

En su trabajo pionero, Kruper y Swart (1985) llevaron a cabo la copolimerización de OP y CO_2 utilizando un catalizador DMC basado en $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. Sin embargo, este exhibió una actividad catalítica relativamente baja, que mejoró al sustituir el Fe^{3+} por Co^{3+} , lo cual fue corroborado años después por Chen y cols. (2004). En general, se considera que el catalizador $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ (de ahora en adelante denominado complejo ZnCo-DMC) es, por el momento, el complejo DMC de mejores prestaciones (Yu y cols., 2014). Por tal razón, hoy por hoy, es el más estudiado y el más extendido a nivel industrial. Sin embargo, su rendimiento catalítico es pobre en términos de peso

molecular y fijación de CO₂ (Qin y Wang, 2010). En consecuencia, las aplicaciones industriales de este complejo se han limitado a la preparación de polioles de poliétercarbonato (PEC) de bajo peso molecular, para la industria del poliuretano.

En la bibliografía, el número de catalizadores alternativos al ZnCo-DMC investigado es muy escaso. No obstante, entre los estudiados, varios han demostrado ser una alternativa viable; entre ellos, el complejo Co[Ni(CN)₄] (de ahora en adelante denominado complejo CoNi-DMC). Robertson y cols. (2006) estudiaron estos catalizadores en la homopolimerización de OP y copolimerización de OP y CO₂, y coligieron que, usando CoCl₂ como precursor, disminuía ligeramente su actividad. Cabe destacar que estos no utilizaron ningún tipo de agente complejante. Alferov y cols. (2019) sintetizaron un catalizador con CoCl₂ y agente complejante (y también co-complejante) e igualmente obtuvieron menos actividad que otro sintetizado con CoSO₄. En último lugar, Yu y cols. (2014) obtuvieron resultados contradictorios a los anteriores. Concluyeron que los catalizadores óptimos se obtenían cuanto mayor fuese la cantidad de CoCl₂ y de agente complejante. Se debe recalcar que estos últimos estudiaron la homopolimerización, mas viendo que las incorporaciones de CO₂ rondan el 20%, no se puede esperar excesivo cambio en la actividad entre la homo- y la copolimerización.

2. OBJETIVOS

Las emisiones de CO₂ han aumentado drásticamente en las últimas décadas, como también lo ha hecho la demanda de polímeros convencionales, lo cual contribuye de forma negativa tanto al cambio climático como al agotamiento de las reservas petrolíferas, que son algunos de los mayores retos de la sociedad contemporánea. Una de las tecnologías más prometedoras para hacer frente a ambos problemas consiste en la síntesis de policarbonatos alifáticos biodegradables a partir de CO₂ y epóxidos, puesto que no sólo emplea CO₂ como materia prima, mitigando sus emisiones, sino que, además, reduce el consumo de monómeros procedentes del petróleo, de modo que ofrece una gran ventaja medioambiental. Pese a que esta tecnología no está completamente desarrollada, grandes empresas del sector de la petroquímica están comenzando a dotarla de relevancia.

A pesar de que el complejo ZnCo-DMC se erige como uno de los catalizadores con mejores perspectivas de cara a su aplicación industrial en la síntesis de PCAs, el uso de nuevos catalizadores está siendo investigado. Anteriormente, en nuestro laboratorio se estudiaron complejos DMC alternativos y se obtuvieron resultados positivos con el complejo de cobalto y níquel (CoNi-DMC). Este complejo demostró una elevada actividad, cercana a 1 kg polímero/g catalizador. Además, incorporó gran cantidad de CO₂ a la estructura, casi el doble que el complejo de zinc y cobalto y generó una cantidad de subproducto mínima, menor del 1%.

En el caso del complejo ZnCo-DMC se concluyó que tanto la relación de síntesis [Zn]/[Co] como la presencia de agente complejante (TBA) son parámetros claves en el comportamiento catalítico. Además, el complejo ZnCo-DMC más activo se logró empleando ZnCl₂ como precursor, por lo que se cree que los átomos de cloro juegan un importante papel en la reacción de copolimerización, dado que éstos actúan como agentes nucleófilos en la apertura de anillo de los epóxidos.

Por ende, para la optimización del complejo de CoNi, en este trabajo se han sintetizado 12 catalizadores diferentes. Se ha estudiado el efecto del exceso de CoCl₂, cambiando la relación [Co]/[Ni], y el efecto de la adición del agente complejante (TBA) en ellos. Posteriormente, han sido analizadas, mediante diversas técnicas de caracterización, las propiedades físico-químicas tanto de los catalizadores como de los polímeros obtenidos de la reacción de copolimerización entre CO₂ y óxido de propileno (OP).

3. METODOLOGÍA

3.1. MATERIALES Y REACTIVOS

El precursor del ion $[M^{II}(CN)_6]^{a-}$, el $K_2[Ni(CN)_4]$ (98%) y el precursor del metal M^I , el $CoCl_2$ fueron comprados en la casa comercial Sigma Aldrich. El agente complejante utilizado para la síntesis de los catalizadores fue el TBA, con una pureza de 99,5%, proveniente de la casa AcrosOrganics. Para la copolimerización, se utilizó OP (99,5%) y CO_2 (99,99%) suministrados por AcrosOrganics y Air Liquide, respectivamente.

3.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES DMC

Para el cumplimiento de los objetivos explicados anteriormente, se sintetizaron dos lotes de catalizadores: uno con TBA como agente complejante y otro sin agente complejante. Cada lote constó de seis catalizadores preparados a partir de diferentes relaciones de síntesis M^I/M^{II} . Los catalizadores se denominaron: $CoNi-x/TBA$ y $CoNi-x$, donde x representa la relación de M^I/M^{II} .

El procedimiento empleado fue el siguiente:

1. Se preparó una disolución acuosa 1,6 M del precursor del metal Co^{2+} (Disolución 1) y se mantuvo bajo intensa agitación en la placa agitadora con calefacción previamente calentada a 30 °C, temperatura que se mantuvo a lo largo de todo el proceso de síntesis.
2. Se preparó una disolución acuosa 0,16 M del precursor del ion $[Co(CN)_4]^{2-}$ (Disolución 2) bajo intensa agitación sin calefacción.
3. Ambas disoluciones se mantuvieron bajo intensa agitación durante 10 minutos, para asegurar la correcta disolución de las sales.
4. Con ayuda de la bomba peristáltica, se vertió la Disolución 2 sobre la Disolución 1 a una velocidad de 5 mL/min, manteniendo una agitación de 12 rpm.
5. Se homogeneizó la suspensión formada durante 20 minutos (contados a partir de la caída de la última gota de la Disolución 2) y se separó de las aguas madre mediante centrifugación (420 rpm durante 30 minutos).
6. El sólido recuperado se resuspendió en 80 mL de una mezcla AC/H₂O de 1:1 (en volumen) con un tiempo de suspensión de 20 minutos y se volvió a separar mediante centrifugación.
7. Se repitió el mismo proceso aumentando la relación de AC/H₂O a 3:1 (en volumen).
8. Finalmente, la suspensión se suspendió en el AC puro (100%) bajo intensa agitación. El sólido se separó, por última vez, mediante centrifugación.
9. El sólido resultante de la última separación se secó a vacío en un rotavapor a 50 °C hasta peso constante.

Para los catalizadores sin agente complejante se siguió el mismo procedimiento, añadiendo 80 mL de H₂O en todas las adiciones.

3.3. REACCIONES DE COPOLIMERIZACIÓN

La reacción de copolimerización se llevó a cabo en un reactor discontinuo Autoclave Engineers de 300 mL, fabricado en una aleación Hastelloy C-276 altamente resistente a ataques químicos, y equipado con un agitador magnético de la serie MagneDrive® II,

unos indicadores de presión, un serpentín de enfriamiento y un calentador de banda de sujeción (Figura 3.3.1).

Este equipo cuenta con una unidad de control formada por tres lazos independientes, gracias a la cual es posible controlar la presión, la velocidad de giro del motor de agitación y la temperatura en el interior y en la pared externa del reactor.

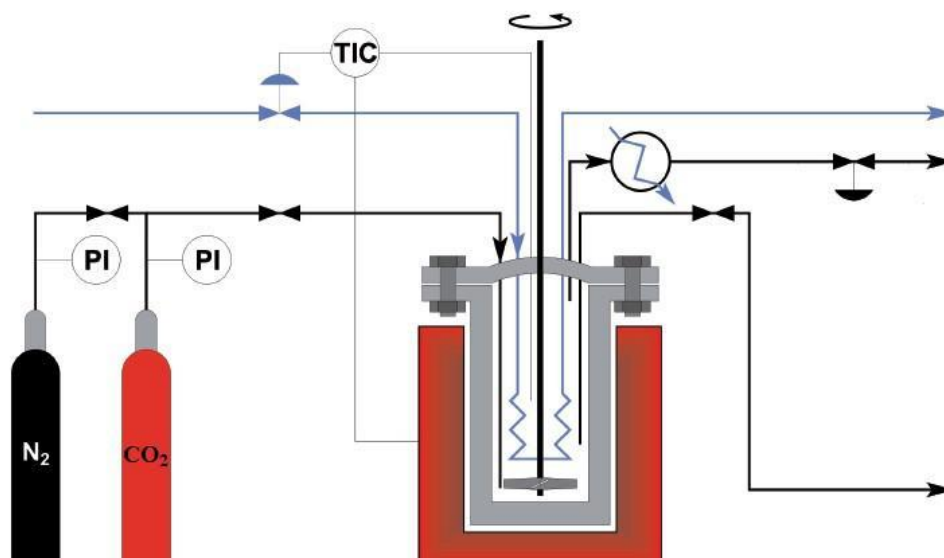


Figura 3.3.1.- Esquema del equipo de reacción empleado para la reacción de copolimerización.

Adicionalmente a la línea de entrada de CO_2 , el equipo cuenta con una entrada de N_2 . Estas líneas de gases cuentan con un filtro de retención de partículas y una válvula anti-retorno para impedir el retroceso del gas hacia la bala. La línea de salida de gases cuenta con un condensador para evitar la liberación de posibles gases condensables; los gases que no han condensado se expulsan a la atmósfera mediante una válvula manual. Las líneas de entrada y salida de agua de refrigeración se utilizan para controlar la temperatura interna del reactor, que se mide con un termopar que se introduce mediante una vaina. El transductor de presión mide la presión en el interior del reactor.

Todas las reacciones de copolimerización se llevaron a cabo en las mismas condiciones de operación: 20 bar de presión y 90 °C de temperatura, durante 8 horas. La carga de catalizador empleado fue de 500 mg/kg OP y se alimentaron 50 mL de OP. La presión de operación se mantuvo constante alimentando CO_2 fresco a medida que se consumían los reactivos.

A continuación, se detalla el procedimiento experimental empleado para la reacción de copolimerización entre el CO_2 y el OP:

1. Se llenó el reactor con la cantidad correspondiente de catalizador y se selló.
2. Se evacuó el reactor con una bomba de vacío durante 30 minutos.
3. El OP se alimentó con una jeringa.
4. El reactor se presurizó con CO_2 y se calentó hasta la temperatura de reacción ($t = 0$).

5. Una vez finalizado el tiempo de reacción, se retiró la calefacción, se despresurizó el reactor y se sumergió en un baño de hielo para parar la reacción.
6. El exceso de catalizador DMC se retiró mediante filtración.
7. El monómero sin reaccionar se eliminó calentando a 40 °C a vacío hasta peso constante. El producto final purificado se pesó y se dispuso para su análisis.

3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.4.1. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) constituye una técnica de caracterización de gran utilidad para la identificación de la composición estructural de los catalizadores. Cuando un rayo X alcanza la superficie de un cristal a un determinado ángulo θ , una porción del mismo es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa, donde una fracción vuelve a ser dispersada y la restante pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. Bragg expresó las condiciones necesarias para la difracción entre planos de átomos en una forma matemáticamente simple conocida como Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (1)$$

donde: n es el orden de reflexión, λ es la longitud de onda incidente, d_{hkl} es la distancia interplanar y θ es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra. El subíndice hkl representa los índices de Miller de la familia de planos en cuestión, e indican la dirección del vector perpendicular a los planos. En general, se pueden definir infinitas familias de planos, y para cada una de ellas se obtienen distintos picos.

Si se representa la intensidad de radiación que llega al detector frente al ángulo θ , aparecerá un pico cuando se cumpla la condición de Bragg. A dicha representación se la denomina diagrama de difracción o difractograma. La dirección en la que sale el haz difractado forma un ángulo θ con la superficie de la familia de plano que difractan, es decir, un ángulo 2θ con la dirección de incidencia del haz de rayos X. Cada sustancia cristalina produce un difractograma único, puesto que las direcciones de difracción dependen únicamente del tamaño y forma de la celda unidad.

En este proyecto, la DRX se ha empleado para identificar las fases y el grado de cristalinidad de los catalizadores. Los análisis se han llevado a cabo en los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU). Los patrones DRX de los catalizadores se registraron en un Philips X'pert PRO, usando $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$). Los datos fueron recolectados de 5 a 50° 2θ con un tamaño de paso y tiempo de paso de 0,026° y 598 s, respectivamente.

3.4.2. Análisis elemental

El análisis elemental (AE) es la técnica de caracterización que determina el contenido en C, H, N, S y O de una muestra tanto sólida como líquida. Estos elementos son los que centran el interés en la mayoría de las aplicaciones orgánicas. La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación del compuesto a analizar mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura cercana a los 1.000 °C. Los gases

resultantes de la combustión (CO_2 , H_2O , N_2 y SO_2) son separados mediante técnicas cromatográficas, y medidos y procesados teniendo en cuenta el peso de la muestra.

Los experimentos de análisis elemental se llevaron a cabo en los SGIker de la UPV/EHU, empleando un analizador elemental Euro EA (CHNS) de la casa EuroVector.

3.4.3. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (ATG) es una técnica en la que una termobalanza (una combinación de una microbalanza electrónica con un horno y un controlador de temperatura apropiado) mide la ganancia o pérdida de masa de una muestra en función de la temperatura debido a reacciones de descomposición, oxidación y/o deshidratación. Del análisis, resultan típicamente curvas denominadas termogramas y curvas de análisis termogravimétrico diferencial (DTG). Una curva típica muestra los picos de pérdida de masa relacionados con la pérdida de componentes volátiles (humedad, disolventes, monómeros), descomposición del polímero, combustión de negro de carbón y residuos finales (ceniza, cargas) en relación al intervalo de temperatura en el cual se producen.

Simultáneamente, se realiza una espectrometría de masas (EM), que es una técnica analítica de iones que permite conocer la masa molecular del compuesto analizado, así como obtener información estructural del mismo, o detectar su presencia y/o cuantificar su concentración. Para ello, es necesario ionizar las moléculas, convirtiéndolas en especies iónicas gaseosas (primero ocurre la vaporización y luego la ionización). Posteriormente, se aceleran para ser separados o analizados en función de la relación masa/carga de los iones detectados.

Los análisis ATG-EM se han llevado a cabo en los laboratorios del grupo de investigación Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental (TQSA), empleando una termobalanza SETSYS Evolution (Setaram) bajo flujo de N_2 (50 mL min^{-1}) en un rango de temperatura comprendido entre 25 y $950 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Acoplado a la termobalanza se empleó un espectrómetro de masas QMG-220 prisma plus de la casa Pfeiffer-Vacuum.

3.4.4. Fluorescencia de Rayos X

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra.

La FRX tiene como finalidad principal el análisis químico elemental, tanto cualitativo como cuantitativo, de los elementos comprendidos entre el flúor (F) y el uranio (U) de muestras sólidas y líquidas. En este proyecto, esta técnica se ha empleado para conocer el contenido en Co, Ni, K y Cl de los catalizadores DMC. Las muestras fueron analizadas en polvo en un espectrómetro dispersivo de longitud de onda PANalytical/AXIOS, en los SGIker de la UPV/EHU. Dado que no se disponía de curvas

de calibración específicas para las muestras, el análisis fue de carácter semicuantitativo. Los valores obtenidos se ajustaron en base al contenido orgánico (C, H, N, O) obtenido de las técnicas de análisis elemental y TGA.

3.4.5. Desorción de NH_3 a temperatura programada (NH_3 -TPD)

La acidez superficial es una de las propiedades químicas más importante de los catalizadores heterogéneos y está estrechamente relacionada con la densidad, fuerza y naturaleza de los centros ácidos (Deutschmann y cols., 2009). La NH_3 -TPD es una técnica experimental utilizada ampliamente en la caracterización de superficies sólidas que permite determinar el número y la distribución de la fuerza de los centros ácidos en la superficie del sólido catalítico, proporcionando información de su concentración relativa. No obstante, para una caracterización exhaustiva de la acidez de un material, esta técnica debería complementarse con otro tipo de técnicas, como la espectroscopía infrarroja, ya que el experimento TPD no ofrece información acerca de la naturaleza de los centros ácidos (Lewis o Brønsted).

En la práctica, consiste en hacer pasar un gas activo sobre la muestra a estudiar para, una vez el gas se haya adsorbido, someter a la muestra a una rampa de temperatura en presencia de un gas inerte de barrido para su desorción. A la salida, se encuentra un detector de conductividad térmica que mide la presencia del gas activo desorbido en la corriente. De esta forma, se obtiene un perfil de volumen desorbido vs temperatura, del cual se puede extraer información sobre la densidad (área bajo la curva del perfil de desorción) y fuerza (la existencia de picos de desorción a altas temperaturas de desgasificación indica centros superficiales fuertes) de los centros ácidos superficiales.

La elección del adsorbato varía dependiendo de las propiedades de la muestra en estudio, aunque, por regla general, se lleva a cabo en presencia de amoníaco (NH_3 -TPD) que es una molécula de fuerte basicidad, pequeño tamaño y gran estabilidad térmica (De La Torre, 2015).

3.4.6. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja (IR) mide la radiación infrarroja absorbida correspondiente a la frecuencia de vibración de los grupos funcionales presentes en las moléculas de una muestra (Salbidegoitia, 2016). De esta forma, se crea un espectro infrarrojo que relaciona la intensidad de la radiación infrarroja medida en función del número de onda. A partir de este espectro se pueden identificar especies químicas según el número de onda al que presenten bandas de adsorción. La espectroscopía infrarroja constituye una técnica sencilla, rápida y de gran sensibilidad, que se puede aplicar para el análisis de muestras en los tres estados elementales de la materia.

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es un tipo de IR en la que se utiliza la transformación de Fourier como método matemático para el desarrollo del espectro. En este método, la radiación se divide en dos partes iguales en un separador para después reflejarse en dos espejos, uno móvil, dispuesto en la trayectoria del haz primitivo, y otro estático, dispuesto perpendicularmente. Al reflejarse, los dos haces de luz vuelven al divisor, donde se juntan, interfieren, y se dirigen al detector atravesando, primero, la muestra. La intensidad resultante de la superposición de los dos haces es medida como función del desfase del espejo móvil en su desplazamiento respecto de la posición intermedia (Ingunza, 2012). El método FTIR ofrece dos grandes

ventajas con respecto al convencional: mayor sensibilidad y mejor resolución de los espectros.

En este proyecto, el FTIR se ha empleado para la confirmación de la estructura de los catalizadores sintetizados. El análisis se ha llevado a cabo en los laboratorios del grupo de investigación Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental (TQSA). Los espectros FTIR fueron obtenidos en un Jasco 4200 con 40 barridos por espectro a una resolución de 4 cm^{-1} . Las muestras se procesaron mediante la técnica de prensado de KBr (2 mg de muestra por 178 mg de KBr).

3.4.7. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica espectroscópica molecular que usa la interacción de la luz con la materia y aporta información detallada sobre la estructura química, el polimorfismo, la cristalinidad y la dinámica molecular de un material.

Raman observa los cambios en la polarización de los enlaces moleculares. La interacción entre la radiación incidente (el fotón) y la molécula en estudio da lugar a una excitación de la molécula. La molécula excitada se puede relajar de dos maneras: volviendo al estado energético en el que se encontraba o acabando en un estado energético diferente. Si regresa al estado energético en el que se encontraba, se libera una energía igual a la absorbida. Esto sucede en la inmensa mayoría de las interacciones y constituye la dispersión elástica o de Rayleigh. Sin embargo, a veces la molécula no regresa a su estado inicial. En este caso, la energía liberada será distinta de la absorbida, de modo que se produce un intercambio de energía, que es la dispersión inelástica que caracteriza al fenómeno Raman.

Normalmente, la molécula acaba en un nivel energético más elevado, de modo que la energía que se libera es menor que la que se absorbe, por tanto aumenta la longitud de onda y disminuye la frecuencia de la radiación. Esta dispersión Raman se denomina Stokes. Por el contrario, si la molécula acaba en un nivel energético inferior, se libera más energía que la que se absorbe; por tanto, disminuye la longitud de onda, aumenta la frecuencia de la radiación. Esta dispersión Raman se denomina anti-Stokes.

En la espectroscopía Raman usual, las líneas anti-Stokes son mucho más débiles que las Stokes y normalmente se prescinde de ellas, puesto que ambas suministran la misma información. El espectro obtenido contiene ciertas "bandas" o señales que son únicas para ciertos grupos funcionales y a menudo también para sustancias.

Esta técnica se realiza directamente sobre el material a analizar, sin necesidad de ningún tipo de preparación especial, y no es destructiva, ya que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis.

En este proyecto, se ha empleado la espectroscopía Raman para la caracterización estructural de los catalizadores. Las medidas Raman se realizaron en un rango comprendido entre 150 y 1.200 cm^{-1} , en un espectrómetro Renishaw InVia usando una fuente laser de 514 nm . Estas medidas se llevaron a cabo en las instalaciones de los SGIker de la UPV/EHU.

3.4.8. Adsorción física de N₂

La adsorción física de gases, o fisisorción, es una técnica no destructiva empleada para la determinación del área superficial del catalizador, el volumen de poro y el diámetro de poro. Aunque los gases pueden ser diferentes, el más común es el nitrógeno. La adsorción se produce cuando se pone en contacto el nitrógeno a su temperatura normal de ebullición (77 K) con la superficie de un sólido previamente desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals. Se crea un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las que están en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. En las isotermas de adsorción se recoge la relación entre moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante.

En la práctica, se introduce una cantidad conocida de gas puro en un volumen cerrado que contiene el adsorbente (muestra), manteniendo una temperatura constante, a medida que la adsorción progresa, la presión en el volumen cerrado va disminuyendo hasta que se establece el equilibrio. La cantidad del gas adsorbida a la presión de equilibrio viene dada por la diferencia existente entre la cantidad de gas introducida y la cantidad de gas requerida para llenar el espacio alrededor del material adsorbente, es decir, el volumen muerto, a la presión de equilibrio. La isoterma de adsorción se construye punto a punto mediante la introducción de cargas sucesivas de gas sobre el adsorbente con la ayuda de una técnica volumétrica de dosificación y con la aplicación de las leyes de los gases. El volumen muerto se conoce con precisión por admisión de un gas cuya adsorción es despreciable.

A partir de los datos experimentales y empleando la ecuación BET linealizada, desarrollada por Brunauer y cols. en 1940, es posible determinar el volumen de la monocapa (V_M).

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_M C} + \frac{C-1}{V_M C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (2)$$

donde: P es la presión de equilibrio, V es el volumen adsorbido a la presión P, P₀ es la presión de vapor del adsorbato, C es una constante relacionada con las entalpías de adsorción y condensación y V_M es el volumen de la monocapa.

Conocida la cantidad de gas adsorbido necesaria para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, se puede calcular la superficie específica (S_{BET}) del sólido (Tarleton, 2014).

$$S_{BET} = V_M \frac{N_A}{V_{mol}} A_m \quad (3)$$

donde: V_{mol} es el volumen molar del adsorbato, A_m es el área que ocupa una molécula de adsorbato y N_A es la constante de Avogadro.

El radio promedio de los poros se ha calculado a partir del método BJH (Barrett y cols., 1951). Este método supone que la adsorción abarca dos fenómenos: adsorción en superficie y condensación capilar.

$$r_p = - \frac{2 \sigma_{sup} V_{mol} \cos\phi}{RT \ln \frac{P}{P_0}} \quad (4)$$

donde: r_p es el radio del poro, σ_{sup} es la tensión superficial del adsorbato y φ es el ángulo de contacto existente entre las paredes de los poros y la fase condensada. Conociendo el radio medio de los poros y suponiendo que los poros son cilíndricos, es posible calcular el volumen de poro.

En este proyecto, se ha empleado la adsorción física de nitrógeno para determinar las propiedades texturales (tamaño y volumen de los poros, tipo de poro y área superficial) de los catalizadores sintetizados. Los análisis se han llevado a cabo en los laboratorios del grupo de investigación Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental (TQSA). Las isothermas de adsorción-desorción se recogieron en un equipo ASAP 2020 de la casa Micromeritic. Previamente al análisis las muestras fueron evacuadas a 150 °C durante 10 h, con el objetivo de eliminar cualquier molécula absorbida sobre la superficie.

3.4.9. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) ofrece información sobre la morfología de la muestra. Para su estudio, se emplea el microscopio electrónico de transmisión, que es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final sobre una CCD que puede tener miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris, que se corresponden con el grado de dispersión de los electrones incidentes.

Las imágenes TEM fueron tomadas por el personal de los servicios SGIker de la UPV/EHU. Para ello, se empleó un microscopio de transmisión electrónica modelo JEM-1400 plus, utilizando un voltaje de 100 kV.

3.4.10. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

La espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN) es una de las técnicas más eficientes y útiles para el estudio de la estructura y dinámica de moléculas en disolución. Se fundamenta en las propiedades magnéticas de los núcleos atómicos, en base a la interacción del momento magnético nuclear con un campo magnético externo, que conduce a la generación de diferentes niveles energéticos.

El espectro RMN relaciona la variación de magnetización con la frecuencia. Esta frecuencia se expresa como un valor relativo (desplazamiento químico, ppm) con respecto a una frecuencia de referencia. El número y la intensidad de las señales presentes en un espectro RMN son directamente proporcionales a la cantidad de átomos magnéticamente activos de la muestra. Se pueden obtener espectros RMN de múltiples núcleos atómicos: ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F y ^{31}P (Silverstein y cols., 2005). La RMN de ^{13}C y ^1H son complementarias. La primera se utiliza para determinar el entorno magnético de los átomos de carbono, mientras que la segunda permite deducir la estructura del esqueleto carbonado a través de los entornos magnéticos de los átomos de hidrógeno (Ingunza, 2012).

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear es un método fundamental para la caracterización de polímeros. Puesto que la intensidad de los picos proporciona información sobre el número de átomos de un compuesto, la RMN se puede emplear como herramienta cualitativa para determinar la composición de compuestos orgánicos (Chen y cols., 2004). Al mismo tiempo, la técnica RMN también permite obtener información acerca de la isomería posicional, la estereoisomería (Robertson y cols., 2006) e incluso el peso molecular.

En este proyecto, se ha empleado la técnica de ^1H -RMN para caracterizar estructuralmente los policarbonatos sintetizados y calcular los parámetros de rendimiento de la reacción. Los análisis ^1H -RMN se llevaron a cabo en los SGIker de la UPV/EHU, empleando un espectrómetro Bruker AV-500 a 500 MHz con cloroformo deuterado como disolvente.

4. RESULTADOS

4.1. EFECTO DE LA RELACIÓN [Co]/[Ni]

4.1.1. Caracterización de los catalizadores

Los complejos CoNi-DMC están formados por el ensamblado del bloque molecular $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ a través de cationes divalentes de cobalto (Co^{2+}). Dado que el anión tetracianoniquelato adopta una geometría cuadrar-plana, el compuesto se constituye de láminas DMC bidimensionales apiladas (Figura 4.1.1). El catión Co^{2+} tiene tendencia a hexa-coordinarse; sin embargo, sólo cuatro de sus centros de coordinación son ocupados por átomos de N de los grupos cianuro ($\text{C}\equiv\text{N}$). Esto se traduce en que los centros de coordinación restantes son ocupados por ligandos externos. En las condiciones de síntesis empleadas esos ligandos se corresponden con moléculas de agua. Las moléculas de agua interaccionan, a través de enlaces de hidrógeno, con moléculas de agua de láminas adyacentes. En consecuencia, se forman estructuras laminares apiladas, similares a las de los materiales grafiticos, en las que las moléculas de agua actúan como puentes de unión entre las láminas. Moléculas de agua adicionales pueden interaccionar de manera débil con los átomos de níquel del anión $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

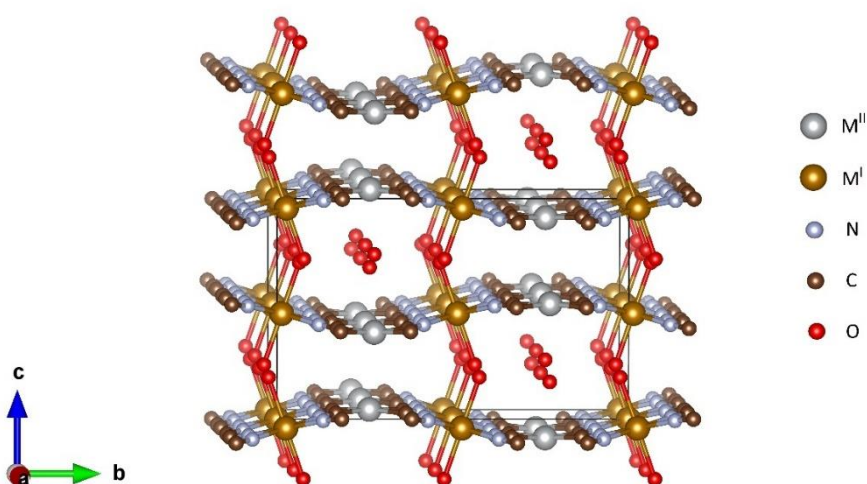


Figura 4.1.1.- Estructura tipo para el complejo CoNi-DMC trihidratado.

La DRX permite conocer el grado de hidratación de los complejos CoNi-DMC a partir de los patrones de difracción. Los compuestos CoNi-DMC pueden existir en tres grados de hidratación distintos: hexahidratados, trihidratados y anhidros (Nash y cols., 2014). La Figura 4.1.2 muestra los patrones de difracción obtenidos, los cuales se achacan a la estructura anhidra de estos compuestos.

De acuerdo con estos patrones de difracción, el secado a vacío a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ha provocado la completa deshidratación de las muestras. Roberston y cols. (2006) reportaron la necesidad de deshidratar por completo estos complejos CoNi-DMC para obtener actividades catalíticas significativas. Eliminar por completo las moléculas de agua supone la exposición de centros metálicos coordinativamente insaturados. La anchura de los picos de difracción evidencia el bajo grado de cristalinidad de las muestras. Se ha demostrado que durante la deshidratación se produce un aplanamiento de las láminas y

un cierto grado de desorden estructural (Nash y cols., 2014). Puesto que todos los catalizadores muestran patrones de difracción similares, se confirma que su estructura cristalina es la misma. Estos resultados contradicen a los reportados por Yu y cols. (2014), según los cuales un incremento en la relación de síntesis $[\text{Co}]/[\text{Ni}]$ se traduce en una disminución en el grado de cristalinidad. Adicionalmente, los complejos CoNi-8 y CoNi-16 muestran un pico en $2\theta = 16,4^\circ$ que se relaciona con el pico de máxima intensidad del CoCl_2 hexahidratado (Crook y Marcotty, 1978). Esto demuestra que parte del exceso de CoCl_2 empleado durante la síntesis no ha reaccionado y permanece adherido a la muestra. Estos resultados difieren enormemente de los obtenidos con los catalizadores ZnCo-DMC, en los que el empleo de un exceso de ZnCl_2 se traduce en cambios en la estructura cristalina. Además, en los ZnCo-DMC tanto el Zn como el Cl se introducen en la estructura del catalizador, y no se encuentra ZnCl_2 libre. En el caso de los complejos CoNi-DMC se demuestra que el CoCl_2 empleado en exceso no se incorpora a la estructura, y su uso no provoca una modificación de la misma.

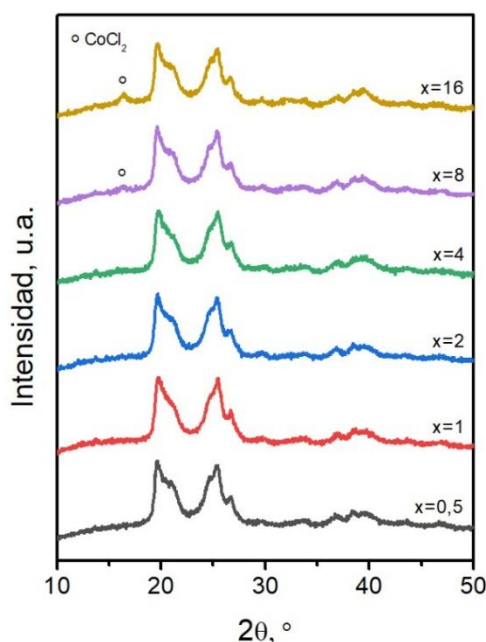


Figura 4.1.2.- Difractogramas de rayos X de los catalizadores CoNi-x sintetizados, donde x representa la relación $[\text{Co}]/[\text{Ni}]$ de síntesis utilizada.

La FTIR es una técnica de gran utilidad para la identificación del entorno de coordinación de los grupos cianuro en los complejos DMC. Los espectros obtenidos para los catalizadores se muestran en la Figura 4.1.3. La banda de flexión del grupo cianuro, $\nu(\text{CN})$, libre en una disolución acuosa, se manifiesta en 2.080 cm^{-1} (Nakamoto, 1978). Los ligandos de cianuro monodentados están unidos a un metal a través del átomo de carbono mediante enlaces tipo σ , que donan electrones al metal, y enlaces π , que aceptan electrones del metal. Como los electrones se eliminan del orbital 5σ , que es débilmente antienlazante, la donación σ provoca un aumento en la frecuencia a la que se manifiesta la banda $\nu(\text{CN})$, mientras que la retroalimentación π contribuye a disminuirla debido a la entrada de electrones en el orbital antienlazante $2p\pi$ (Karlin, 2009). El ligando CN^- es mejor donante σ que aceptor π y, en consecuencia, la frecuencia $\nu(\text{CN})$ para los complejos $\text{M}^{\text{II}}-\text{C}\equiv\text{N}$ terminales es mayor que la del ion CN^- libre. En los complejos DMC ($\text{M}^{\text{II}}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{M}^{\text{I}}$), como es el caso, la banda $\nu(\text{CN})$ normalmente se

desplaza a frecuencias más altas como consecuencia del carácter antienlazante del par de electrones solitarios del átomo de N con respecto al enlace $C\equiv N$. El precursor lineal $K_2[Ni(CN)_4]$ muestra la banda $\nu(CN)$ en 2.122 cm^{-1} . Los complejos CoNi-DMC sintetizados muestran dicha banda $\nu(CN)$ en 2.182 cm^{-1} . Por lo tanto, se puede confirmar la formación de compuestos DMC a través de la longitud de onda a la que se manifiesta la banda $\nu(C\equiv N)$. El pequeño pico en torno a 2.142 cm^{-1} se achaca a la presencia de isotopos $C^{13}N^{14}$ (Cano y cols., 2019).

Adicionalmente, se reconocen dos picos relacionados con los modos de vibración del bloque $[Ni(CN)_4]^{2-}$ en 465 cm^{-1} y 582 cm^{-1} . El primero corresponde a la banda $\delta(Ni-C)$ y el segundo a la banda $\nu(M^{II}-C)$. La presencia de una baja cantidad de agua en la estructura se puede reconocer por los picos situados en la región $\nu(OH)$; uno afilado en 3.553 cm^{-1} correspondiente a moléculas de agua directamente coordinadas a centros metálicos de cobalto y otro ancho, situado en torno a 3.425 cm^{-1} , correspondiente a moléculas de agua ligadas mediante enlaces de hidrógeno. La intensidad del pico situado en 3.553 cm^{-1} aumenta con la relación $[Co]/[Ni]$ de síntesis utilizada, indicando que podría existir un incremento en la densidad de centros activos de cobalto expuestos. También se observa un pico en torno a 1.610 cm^{-1} correspondiente a la banda $\delta(HOH)$ del agua.

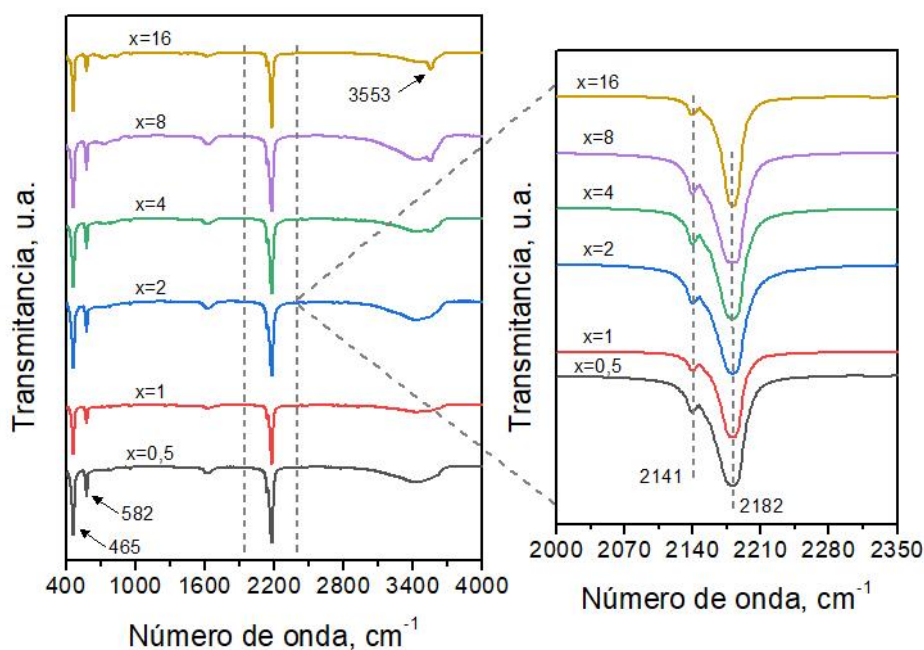


Figura 4.1.3.- Espectros IR de los catalizadores CoNi-x sintetizados, donde x representa la relación $[Co]/[Ni]$ de síntesis utilizada.

La espectroscopía Raman es una técnica complementaria a la espectroscopía infrarroja. Sin embargo, para el caso del estudio de catalizadores DMC, la espectroscopía Raman ha demostrado tener una mayor resolución; a menudo dos modos de vibración que son claramente visibles en Raman quedan enmascarados dentro de un solo pico en FTIR (Kettle y cols., 2011). Como se muestra en la Figura 4.1.4, la región $\nu(CN)$ viene marcada por la presencia de dos picos Raman bien diferenciados. El primero, en 2.141 cm^{-1} , correspondiente al modo vibracional B_{1g} , el segundo, en 2.182 cm^{-1} ,

correspondiente al modo vibracional A_{1g} . La invariabilidad de los espectros Raman constata la similitud estructural entre las muestras.

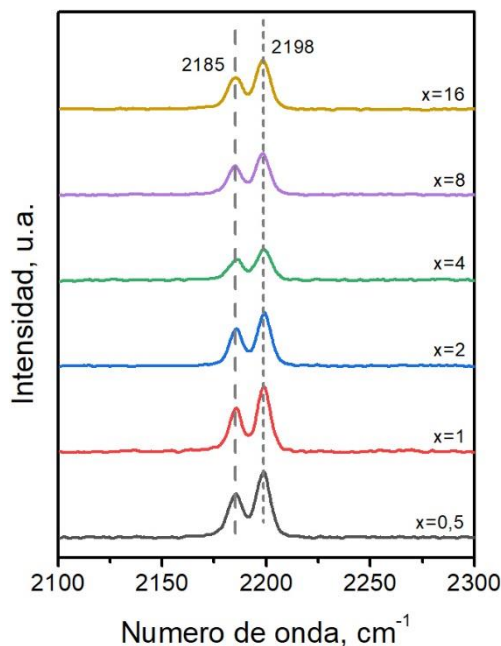


Figura 4.1.4.- Espectros Raman de los catalizadores CoNi-x sintetizados, donde x representa la relación $[Co]/[Ni]$ de síntesis utilizada.

Mediante la combinación de las técnicas FRX, AE y ATG se ha estudiado la composición de los CoNi-DMC. La técnica FRX permite conocer el contenido inorgánico de los compuestos, en este caso, cobalto, níquel y cloro. El contenido en carbono y nitrógeno se ha obtenido a través del AE. Por último, las curvas ATG han permitido determinar el contenido en H_2O . Puesto que FRX se trata de una técnica semicuantitativa, los valores obtenidos se han normalizado en función del contenido orgánico resultante de las otras dos técnicas. Los resultados obtenidos, junto con la fórmula molecular estimada, se adjuntan en la Tabla 4.1.1.

Se observa que la relación M^I/M^{II} es bastante próxima a la esperada, aunque, se aprecia que el contenido en cobalto integrado en el catalizador aumenta ligeramente con la relación $[Co]/[Ni]$ y el de níquel disminuye. Del mismo modo, también se advierte un incremento en el contenido de cloro con la relación $[Co]/[Ni]$. Estos resultados se achacan al exceso del precursor $CoCl_2$ empleado. En general, se considera que la presencia de Cl^- en los complejos DMC tiene un efecto positivo para su actividad catalítica. La forma en la que el Cl^- se encuentra en la estructura de los complejos es, aún, tema de debate. La teoría más defendida es la que considera que el Cl^- actúa como ligando terminal unido al metal M^I ($M^{II}-CN-M^I-Cl$).

Las curvas resultantes del ATG de los catalizadores se muestran en la Figura 4.1.5. En ellas se pueden distinguir tres pérdidas de masa resumidas en la Tabla 4.1.2: (i) entre 25-225 °C se encuentra la pérdida de agua ligada mediante puentes de hidrógeno, (ii) entre 225-300 °C corresponde al agua coordinada con los centros activos de cobalto y (iii) entre 350-950 °C la pérdida debida a la descomposición de la estructura.

Tabla 4.1.1.- Composición química de los catalizadores CoNi-x sintetizados.

Catalizador	FRX, %m			Análisis Elemental, %m		ATG, %m	Fórmulas moleculares estimadas
	Co	Ni	Cl	C	N	H ₂ O	
CoNi-0,5	25,45	27,72	-	22,00	24,00	0,85	Co _{0,91} [Ni(CN) _{3,63}]·0,10 H ₂ O
CoNi-1	25,23	27,40	0,16	21,95	24,05	1,23	Co _{0,92} [Ni(CN) _{3,68}]·0,15 H ₂ O·0,01 Cl ⁻
CoNi-2	25,22	27,23	0,24	21,87	23,81	1,62	Co _{0,93} [Ni(CN) _{3,66}]·0,19 H ₂ O·0,01 Cl ⁻
CoNi-4	25,72	26,77	0,68	23,71	21,61	1,51	Co _{0,96} [Ni(CN) _{3,38}]·0,18 H ₂ O·0,04 Cl ⁻
CoNi-8	26,96	25,91	1,10	21,41	22,92	1,70	Co _{1,04} [Ni(CN) _{3,71}]·0,21 H ₂ O·0,07 Cl ⁻
CoNi-16	28,66	26,44	1,17	19,93	21,69	2,12	Co _{1,08} [Ni(CN) _{3,44}]·0,26 H ₂ O·0,07 Cl ⁻

Tabla 4.1.2.- Valores cuantitativos de las pérdidas de masa de los catalizadores CoNi-x sintetizados.

Catalizador	Pérdidas de masa, %			mRest, %
	25-225, °C	225-350, °C	350-950, °C	
CoNi-0,5	0,73	0,13	27,13	72,02
CoNi-1	1,09	0,14	27,53	71,24
CoNi-2	1,34	0,29	26,66	71,71
CoNi-4	1,02	0,49	32,49	66,01
CoNi-8	0,92	0,79	27,58	70,71
CoNi-16	0,86	1,25	33,05	64,83

La cantidad de agua coordinada a los centros de cobalto aumenta gradualmente con la relación $[\text{Co}]/[\text{Ni}]$, lo cual se achaca a un incremento en el número de centros de cobalto sobre los que el agua puede coordinarse. La similitud en el comportamiento de descomposición para todos los compuestos implica que la organización estructural de los compuestos DMC sintetizados no varía notablemente.

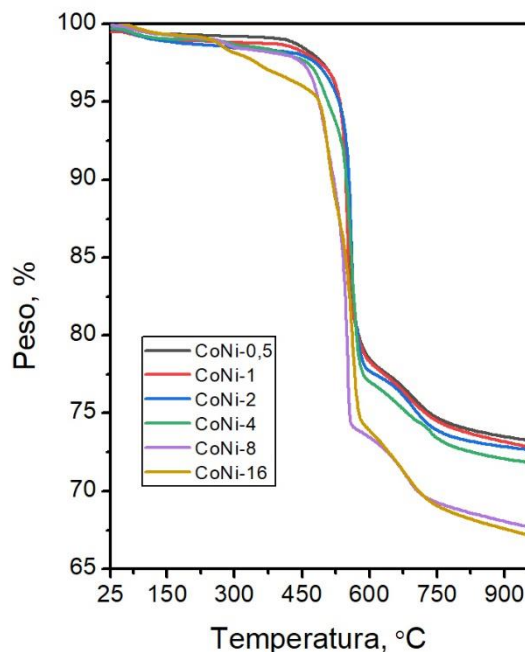


Figura 4.1.5.- Curva TG de los catalizadores CoNi-x sintetizados, donde x representa la relación $[\text{Co}]/[\text{Ni}]$ de síntesis utilizada.

La morfología de los catalizadores se ha analizado mediante TEM y sus resultados se muestran en la Figura 4.1.6. De las micrográficas de los catalizadores estudiados, se puede observar que todas las muestras presentan una morfología correspondiente a partículas laminares irregulares. En ellas, se aprecia un agregado de nanopartículas poco definidas que aumenta en cantidad a medida que aumenta la relación $[\text{Co}]/[\text{Ni}]$. Estas nanopartículas se achacan a la presencia de CoCl_2 libre.

El tamaño de partícula de cada catalizador se ha calculado a partir del software Image-J, contando 100 partículas por muestra y ajustando la distribución de tamaños a una distribución logarítmica normal.

La Tabla 4.1.3 muestra el valor medio del tamaño de partícula de las muestras, junto con las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados, determinadas mediante fisisorción de N_2 . Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 se muestran en la Figura 4.1.7.

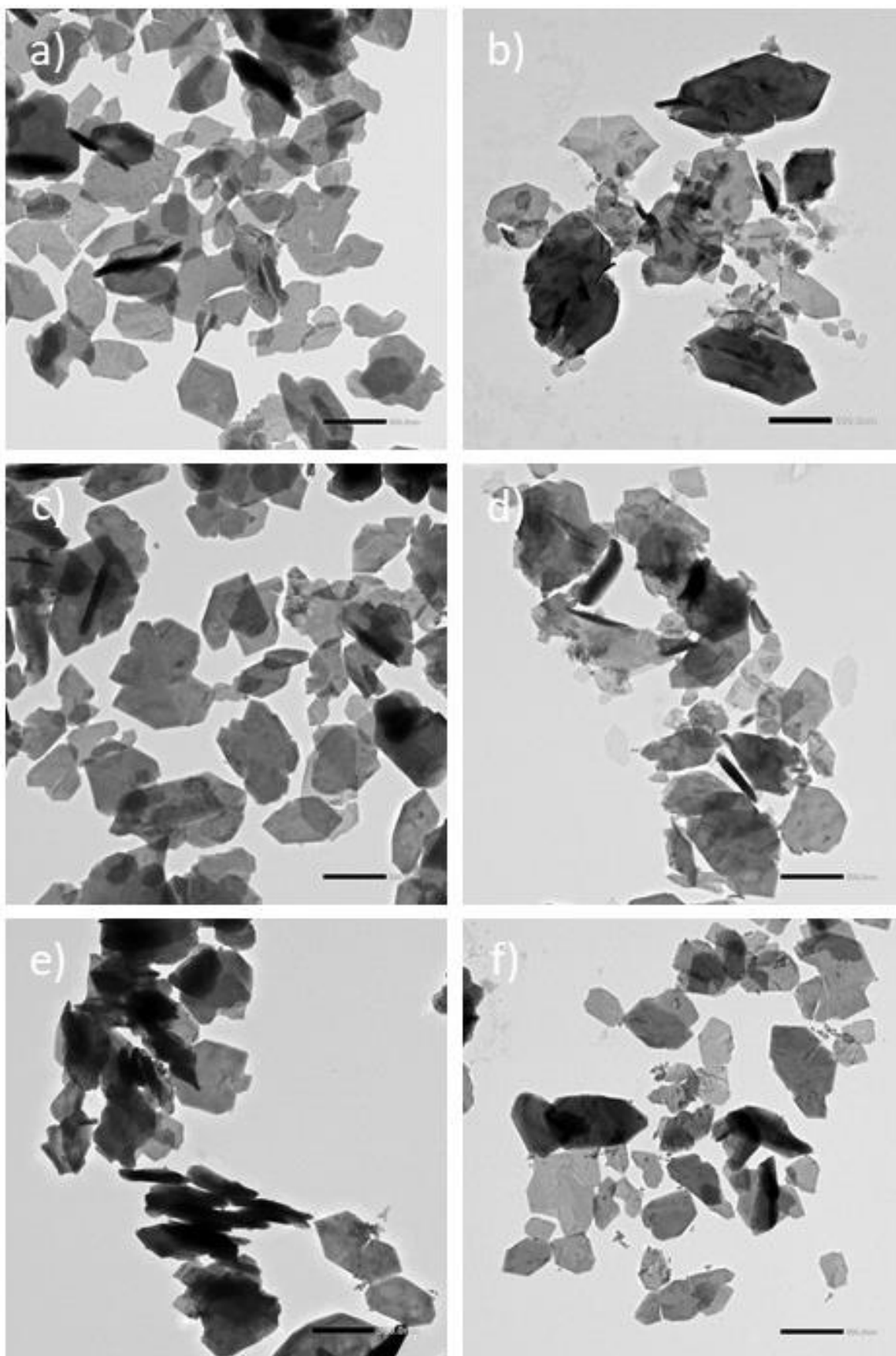
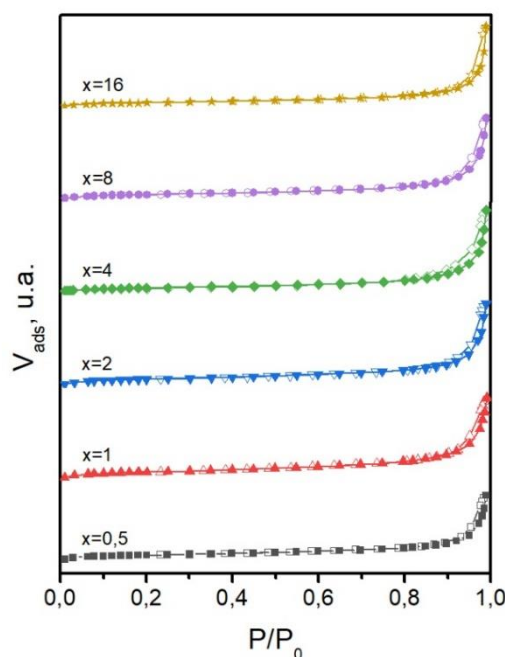


Figura 4.1.6.- Micrografías TEM de los catalizadores a) CoNi-0,5, b) CoNi-1, c) CoNi-2, d) CoNi-4, e) CoNi-8 y f) CoNi-16.

Tabla 4.1.3.- Propiedades texturales de los catalizadores CoNi-x sintetizados.

Catalizador	d_{TEM} , nm	S_{BET} , m^2/g	V_P , cm^3	d_P , nm
CoNi-0,5	691	32,5	0,054	18,6
CoNi-1	764	31,5	0,052	16,9
CoNi-2	759	32,0	0,053	18,7
CoNi-4	624	34,9	0,070	23,0
CoNi-8	646	34,3	0,069	22,7
CoNi-16	598	35,4	0,071	25,9

**Figura 4.1.7.-** Isotermas de adsorción-desorción de N_2 (77 K) de los catalizadores CoNi-x sintetizados, donde x representa la relación $[Co]/[Ni]$ de síntesis utilizada.

Salvo en el caso del compuesto sintetizado en cantidades sub-estequiométricas de $CoCl_2$ ($[Co]/[Ni]=0,5$), se observa cómo el diámetro medio de partícula ha disminuido a medida que ha aumentado la relación $[Co]/[Ni]$ de síntesis. Esto demuestra que el empleo de un exceso de $CoCl_2$ durante la síntesis disminuye el tamaño final de partícula. También se atisba una relación entre la superficie BET y los volúmenes y diámetros de poro y el diámetro medio de partícula. El tamaño de partícula es fundamental para la actividad catalítica, dado que el número de centros activos superficiales expuestos dependerá de la relación superficie-volumen.

Además, los bajos valores de superficie específica indican que el N_2 no ha penetrado entre las capas laminares. Este fenómeno se debe a que, tras la deshidratación, el espacio interlamilar se reduce hasta valores de 3-4 Å, haciendo dichos espacios totalmente inaccesibles para las moléculas de N_2 . Por tanto, los valores de superficie BET obtenidos se deben exclusivamente a la superficie externa de las partículas. Los catalizadores muestran un ciclo de histéresis debido a la condensación en el interior de mesoporos. Estos mesoporos se forman en los espacios interparticulares. De acuerdo con la clasificación IUPAC (Petr, 1995), el ciclo de histéresis se identifica del tipo H_2 .

El diámetro medio de los mesoporos se ha determinado mediante el método BJH aplicado la rama de adsorción. Dado que las muestras están formadas por mesoporos irregulares debidos a espacios interparticulares, no se conoce con exactitud el mecanismo desorción y, por ello, la aplicación del método BJH a la rama de desorción podría conducir a valores de diámetro medio de los mesoporos equivocados.

La acidez superficial de los complejos estudiados se ha determinado mediante TPD de amoníaco. Durante el calentamiento, los compuestos CoNi-DMC también pierden moléculas de agua coordinadas a átomos de cobalto superficiales, por lo que la acidez se ha determinado a partir del análisis de los gases evacuados mediante espectroscopía de masas. La masa empleada para el cálculo ha sido la masa $m/z=15$ (NH^+), dado que las masas 16 y 17 interfieren con el agua. La Figura 4.1.8.a) muestra los perfiles de desorción de la señal $m/z=15$. Para el cálculo numérico de la acidez, se calibró el espectrómetro de masas alimentando caudales conocidos de amoníaco. La acidez total de las muestras se ha visto gobernada por el tamaño medio de partícula. La Figura 4.1.8.b) muestra cómo existe una relación lineal entre el tamaño medio de partícula y la acidez total. Estos resultados demuestran que, a menor tamaño de partícula, mayor relación superficie-volumen y, consecuentemente, mayor acidez superficial.

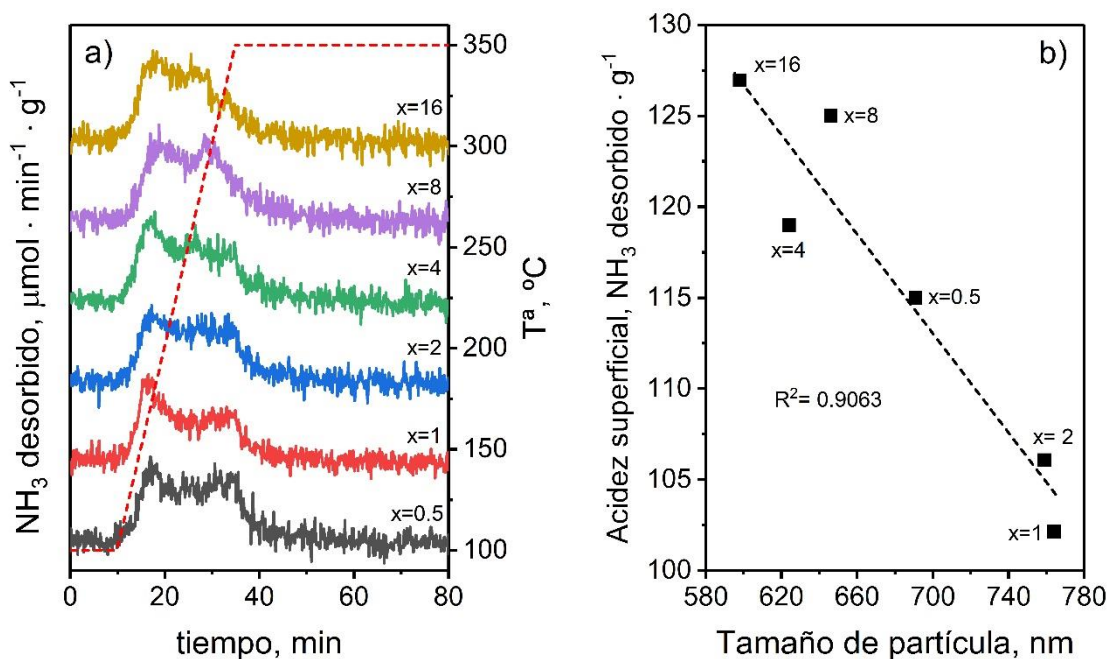


Figura 4.1.8.- Acidez superficial de los complejos CoNi-x sintetizados, donde x representa la relación $[\text{Co}]/[\text{Ni}]$ de síntesis utilizada: a) perfiles de desorción de NH_3 de las muestras; b) relación acidez frente a tamaño de partícula.

4.1.2. Copolimerización de CO_2 y OP

Los complejos CoNi-x se han testado en la reacción de copolimerización entre CO_2 y OP. La estructura de los polímeros se ha caracterizado mediante $^1\text{H-NMR}$. La Figura 4.1.9 muestra el espectro $^1\text{H-NMR}$ tipo de un PPC obtenido a partir de la copolimerización de CO_2 y OP en presencia de un catalizador CoNi-DMC. La asignación de los picos se adjunta en la propia Figura 4.1.9.

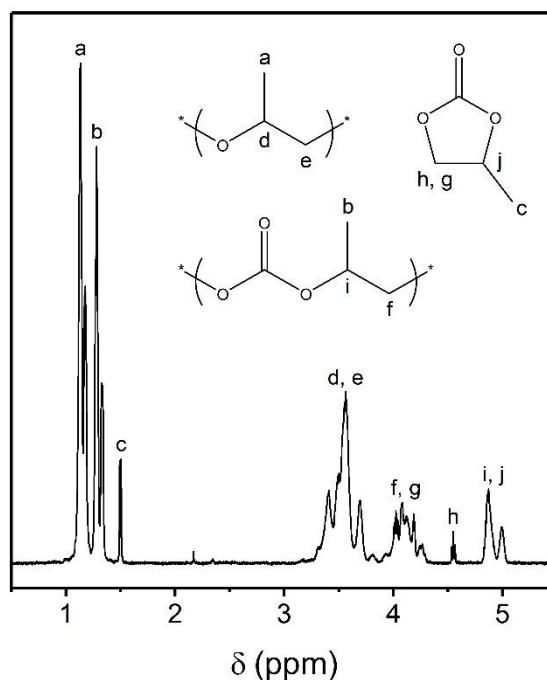


Figura 4.1.9.- Espectro $^1\text{H-NMR}$ de un PPC obtenido a partir de CO_2 y OP en presencia de un catalizador CoNi-DMC.

El porcentaje molar de unidades carbonato (F_{UC}) en el polímero porcentaje másico de carbonato de propileno (W_{CP}), que se genera como subproducto, en el producto final se determinaron a partir del área de los picos $^1\text{H-NMR}$ de acuerdo con las fórmulas propuestas por Chen y cols. (2006).

$$F_{\text{UC, mol \%}} = \left(\frac{A_{5,0} + A_{4,13} - 2 \cdot A_{4,48}}{(A_{5,0} + A_{4,13} - 2 \cdot A_{4,48}) + A_{3,5}} \right) \cdot 100 \quad (5)$$

$$W_{\text{CP, masa \%}} = \left(\frac{102 \cdot A_{1,48}}{58 \cdot A_{1,14} + 102 \cdot (A_{1,3} + A_{1,48})} \right) \cdot 100 \quad (6)$$

La selectividad del CO_2 (S_{CO_2}) y del OP (S_{OP}) hacia el polímero en detrimento del subproducto PC se calculó a partir de las siguientes ecuaciones:

$$S_{\text{CO}_2, \%} = \left(\frac{A_{1,3}}{A_{1,14} + A_{1,3}} \right) \cdot 100 \quad (7)$$

$$S_{\text{OP, \%}} = \left(\frac{A_{1,14} + A_{1,3}}{A_{1,14} + A_{1,3} + A_{1,48}} \right) \cdot 100 \quad (8)$$

La Tabla 4.1.4 muestra los resultados de las reacciones de copolimerización entre el OP y el CO_2 catalizadas. El catalizador con el que se ha obtenido mayor actividad ha sido el CoNi-1, alcanzando un valor de 1,14 kg/g. La actividad ha disminuido a medida que aumentaba la relación $[\text{Co}]/[\text{Ni}]$. También se han obtenido peores resultados para el catalizador CoNi-0,5, el único con relación $[\text{Co}]/[\text{Ni}]$ menor de 1. La selectividad hacia el CO_2 y el OP ha sido muy alta, casi del 100% para ambos compuestos. Se percibe una disminución casi insignificante de la selectividad con el incremento de la relación de síntesis $[\text{Co}]/[\text{Ni}]$.

Tabla 4.1.4.- Resultados cuantitativos de los catalizadores CoNi-x en la reacción de copolimerización.

Catalizador	TON, kg/g	F _{UC}	W _{PC}	S _{CO2} , %	S _{OP} , %
CoNi-0,5	0,50	21,54	0,04	99,88	99,97
CoNi-1	1,14	21,42	0,06	99,85	99,96
CoNi-2	0,78	21,74	0,08	99,80	99,95
CoNi-4	0,72	22,07	0,12	99,62	99,92
CoNi-8	0,59	22,81	0,16	99,59	99,89
CoNi-16	0,42	23,64	0,27	99,31	99,81

La disminución en la actividad observada conforme aumenta la relación [Co]/[Ni] de síntesis se opone al incremento en la densidad de centros activos observado a partir de los experimentos de desorción a temperatura programada de NH₃. Estos resultados han conducido a pensar que los restos de CoCl₂ identificados a partir de DRX podrían estar actuando como inhibidores, tal y como advirtieron Robertson y cols. (2006). Para confirmar esta suposición, se llevaron a cabo diferentes reacciones de copolimerización con el catalizador más activo, el CoNi-1, añadiendo diferentes cantidades de CoCl₂. La Figura 4.1.10 muestra la evolución del TON con el incremento de la cantidad de CoCl₂ adicionado. Se puede apreciar cómo se produce una fuerte caída de la actividad al añadir CoCl₂. Estos experimentos confirman el papel como inhibidor de esta sal. El mecanismo por el cual el CoCl₂ disminuye la actividad aún está siendo estudiado. Estos resultados empujan a estudiar el empleo de otras sales precursoras de Co²⁺ en la síntesis de estos complejos.

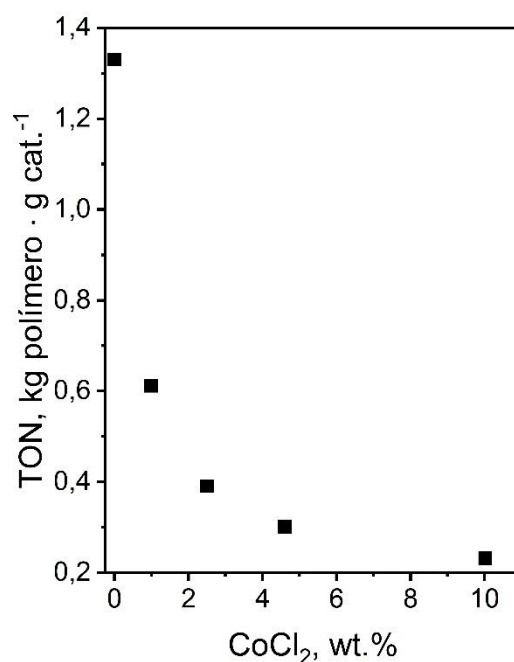


Figura 4.1.10.- Efecto del CoCl₂ sobre la actividad catalítica del complejo CoNi-1.

4.2. EFECTO DEL AGENTE COMPLEJANTE

4.2.1. Caracterización de los catalizadores

Los espectros DRX de las muestras CoNi-x/TBA se muestran en la Figura 4.2.1. Los patrones de difracción se corresponden con el de los compuestos CoNi-DMC deshidratados. No se observan diferencias estructurales al modificar la relación de síntesis [Co]/[Ni]. Del mismo modo, tampoco se observan diferencias con las muestras CoNi-x sintetizadas en ausencia de TBA. Esto significa que la adición de TBA no afecta a la estructura cristalina de los complejos CoNi-DMC, lo cual discrepa de los resultados obtenidos en los catalizadores ZnCo-DMC, en los que el agente complejante influye notablemente en el grado de cristalinidad de los complejos. En este caso, no sólo aparece el pico de máxima intensidad del CoCl_2 hexahidratado en los complejos CoNi-8/TBA y CoNi-16/TBA, sino también en el CoNi-4/TBA.

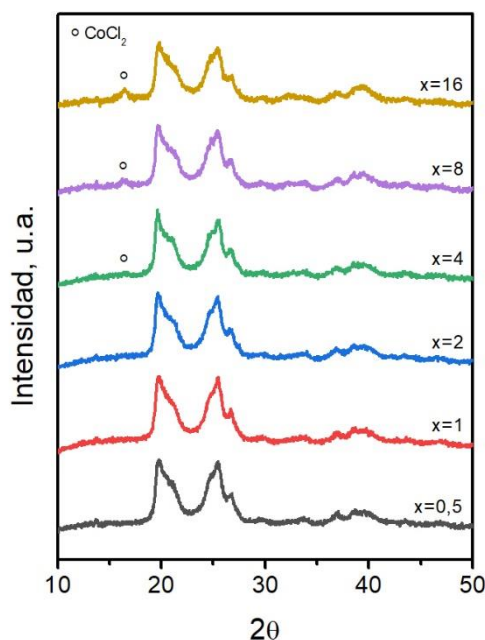


Figura 4.2.1.- Difractogramas de rayos X de los catalizadores CoNi-x/TBA sintetizados, donde x representa la relación [Co]/[Ni] de síntesis utilizada.

Tanto en los espectros FTIR como en los de Raman, mostrados en las Figuras 4.2.2 y 4.2.3, no se aprecia ningún cambio respecto a los obtenidos para los catalizadores sintetizados en ausencia de TBA, lo cual corrobora que en estos catalizadores la adición de TBA en la síntesis no modifica la estructura.

La composición se ha estudiado del mismo modo que en los catalizadores anteriores. A diferencia de las muestras libres de TBA, esta serie de complejos DMC han mostrado un cierto contenido en K^+ procedente del precursor $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. Se puede concluir que el empleo de TBA durante la síntesis favorece la integración de K^+ en el catalizador. De igual manera, el contenido en cloro ha aumentado notablemente. Los resultados obtenidos, junto con la fórmula molecular estimada, se adjuntan en la Tabla 4.2.1.

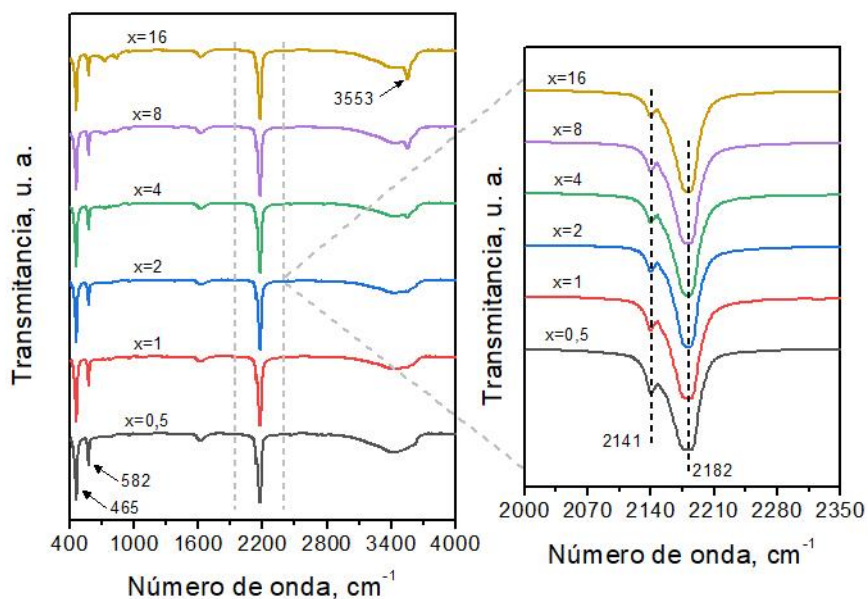


Figura 4.2.2.- Espectros IR de los catalizadores CoNi-x/TBA sintetizados, donde x representa la relación [Co]/[Ni] de síntesis utilizada.

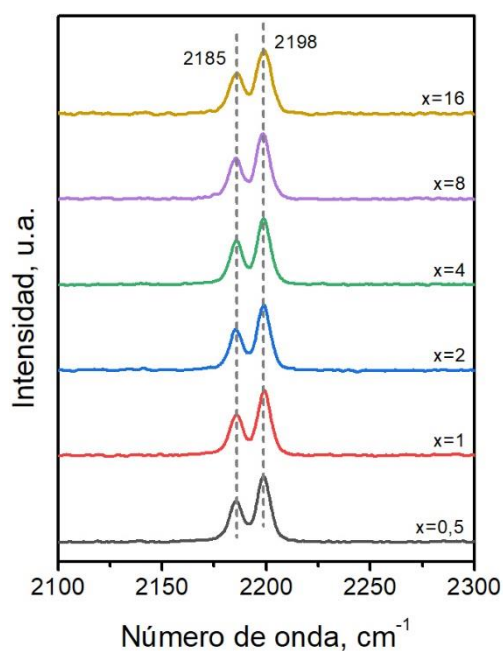


Figura 4.2.3.- Espectros Raman de los catalizadores CoNi-x/TBA sintetizados, donde x representa la relación [Co]/[Ni] de síntesis utilizada.

Las curvas de ATG de las muestras estudiadas se dividen en cuatro pérdidas de masa principales que se muestran en la Figura 4.2.4 y se resumen en la Tabla 4.2.2. La primera, de 25 a 125 °C representa la pérdida de agua ligada mediante puentes de hidrogeno. La segunda, entre 125 y 225 °C representa la pérdida de masa del TBA. Las dos últimas son iguales que en los casos anteriores, representando el agua coordinada con los centros activos de cobalto y la descomposición estructural, respectivamente.

Tabla 4.2.1.- Composición química de los catalizadores CoNi-x/TBA sintetizados.

Catalizador	FRX, %m				Análisis Elemental, %m		ATG, %m		Fórmulas moleculares estimadas
	Co	Ni	K	Cl	C	N	H ₂ O	TBA	
CoNi-0,5/TBA	23,43	25,62	0,09	0,24	23,80	26,14	0,64	0,09	Co _{0,91} [Ni(CN) _{4,28}]·0,08 H ₂ O·0,02 Cl ⁻ ·0,01 K ⁺
CoNi-1/TBA	25,66	27,16	-	0,31	21,95	24,05	0,85	0,11	Co _{0,94} [Ni(CN) _{3,71}]·0,10 H ₂ O·0,02 Cl ⁻
CoNi-2/TBA	23,94	25,69	0,04	0,53	23,91	25,15	0,68	0,21	Co _{0,93} [Ni(CN) _{4,10}]·0,09 H ₂ O·0,01 TBA·0,03 Cl ⁻
CoNi-4/TBA	24,36	24,82	0,02	0,88	23,68	24,98	1,17	0,24	Co _{0,98} [Co(CN) _{4,22}]·0,15 H ₂ O·0,01 TBA·0,06 Cl ⁻
CoNi-8/TBA	27,39	26,33	-	1,45	20,79	22,84	1,10	0,32	Co _{1,04} [Co(CN) _{3,64}]·0,14 H ₂ O·0,01 TBA·0,09 Cl ⁻
CoNi-16/TBA	28,78	25,59	0,03	2,73	19,70	20,94	2,07	0,43	Co _{1,12} [Ni(CN) _{3,43}]·0,26 H ₂ O·0,01 TBA·0,18 Cl ⁻

Tabla 4.2.2.- Valores cuantitativos de las pérdidas de masa de los catalizadores CoNi-x sintetizados.

Catalizador	Pérdidas de masa, %				mRest, %
	25-125, °C	125-225, °C	225-350, °C	350-950, °C	
CoNi-0,5	0,47	0,09	0,17	28,63	70,65
CoNi-1	0,64	0,11	0,21	27,98	71,07
CoNi-2	0,35	0,21	0,33	26,85	72,26
CoNi-4	0,61	0,24	0,56	30,69	67,90
CoNi-8	0,29	0,32	0,81	28,64	69,94
CoNi-16	0,76	0,43	1,31	29,01	68,49

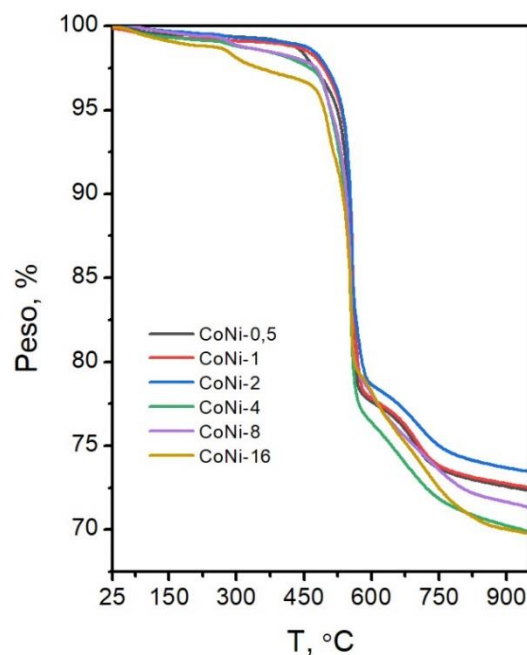


Figura 4.2.4.- Curva TG de los catalizadores CoNi-x/TBA sintetizados, donde x representa la relación [Co]/[Ni] de síntesis utilizada.

Las imágenes TEM de las muestras se muestran en la Figura 4.2.5. Con ellas, se ha estudiado la morfología de los catalizadores. Se observan láminas irregulares semejantes a las anteriores, con agregados de pequeñas partículas, más visibles en las muestras con relaciones [Co]/[Ni] grandes, asociados a la presencia de CoCl_2 libre.

La Tabla 4.2.3 reúne los valores de tamaño medio de partícula, calculados a partir de las imágenes TEM, junto con las propiedades texturales de los catalizadores, determinadas mediante la fisorción de N_2 . El tamaño medio de partícula ha disminuido notablemente a causa del empleo de TBA. Se deduce que el TBA actúa como agente protector, inhibiendo el crecimiento de cristales. Por tanto, el empleo de un agente orgánico con un centro polar ha demostrado servir para controlar el tamaño de partícula de los catalizadores CoNi-DMC sin afectar a su estructura. Al igual que en los catalizadores sintetizados sin TBA, tanto la S_{BET} como el volumen y diámetro de poros se han visto controlados por el tamaño medio de partícula. Los valores de S_{BET} han sido superiores a los valores obtenidos para las muestras sin TBA, mientras que los valores de tamaño de poro han sido ligeramente inferiores. No se ha apreciado ningún cambio en la capacidad de los mesoporos entre las muestras sintetizadas con y sin TBA.

Tabla 4.2.3.- Propiedades texturales de los catalizadores CoNi-x/TBA sintetizados.

Catalizador	d_{TEM} , nm	S_{BET} , cm^3/g	V_{P} , cm^3	d_{P} , nm
CoNi-0,5/TBA	242	38,1	0,065	14,7
CoNi-1/TBA	302	34,9	0,056	12,9
CoNi-2/TBA	277	36,3	0,062	15,2
CoNi-4/TBA	261	39,7	0,063	16,5
CoNi-8/TBA	252	40,0	0,067	16,8
CoNi-16/TBA	212	42,0	0,071	20,5

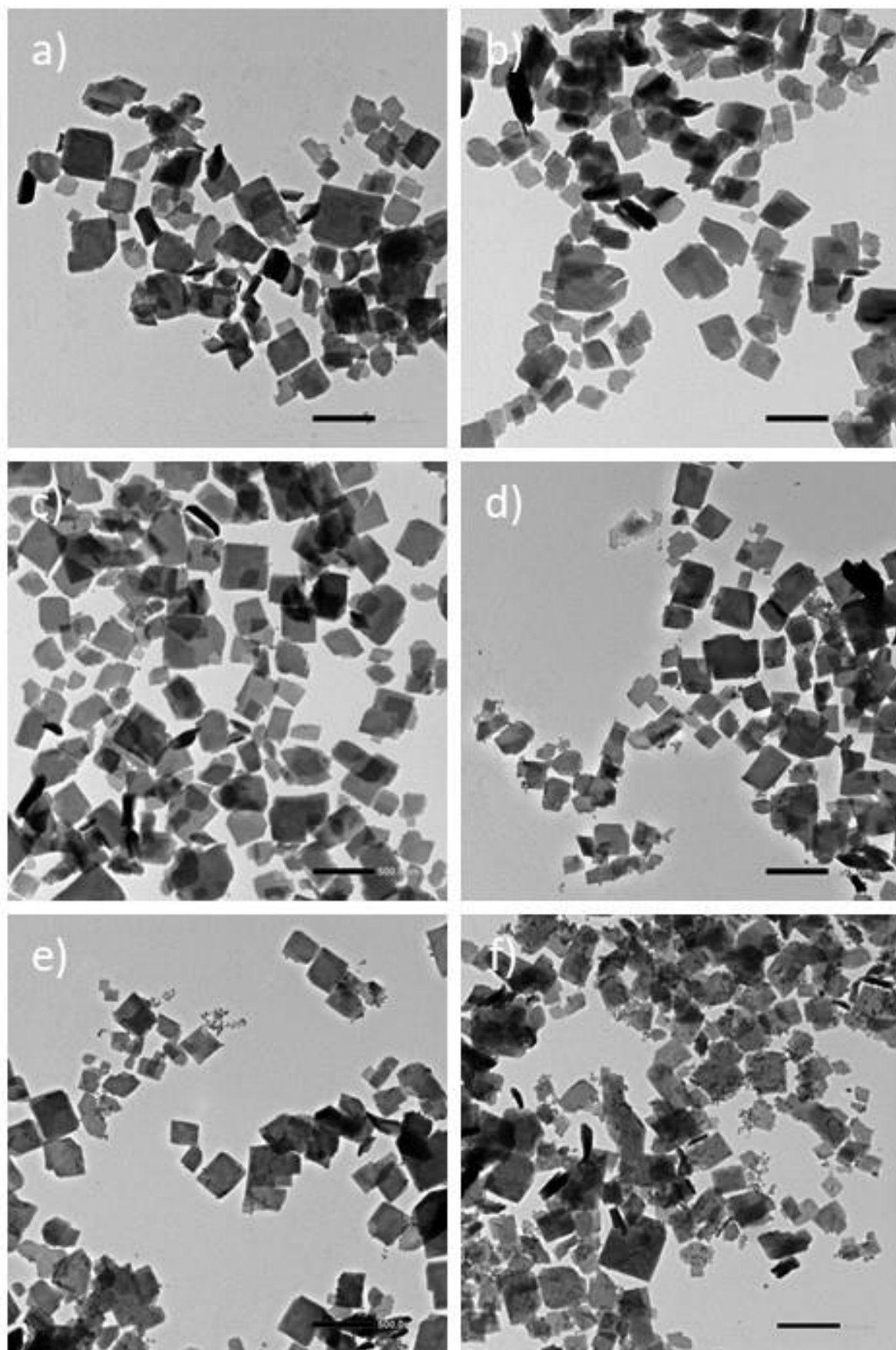


Figura 4.2.5.- Micrografías TEM de los catalizadores de a) CoNi-0,5/TBA, b) CoNi-1/TBA, c) CoNi-2/TBA, d) CoNi-4/TBA, e) CoNi-8/TBA y f) CoNi-16/TBA.

Los perfiles de desorción de NH_3 , caracterizados por la señal $m/z=15$ se adjuntan en la Figura 4.2.6.a). Al igual que en el caso de las muestras CoNi-x , la acidez se ha visto condicionada por el tamaño medio de partícula de las muestras (Figura 4.2.6.b). Los valores de acidez han sido notablemente superiores a los correspondientes a las muestras CoNi-x , a consecuencia de la disminución del tamaño de partícula debido al uso de TBA durante la síntesis. Las isothermas de absorción-desorción se muestran en el material complementario (Anexo 1).

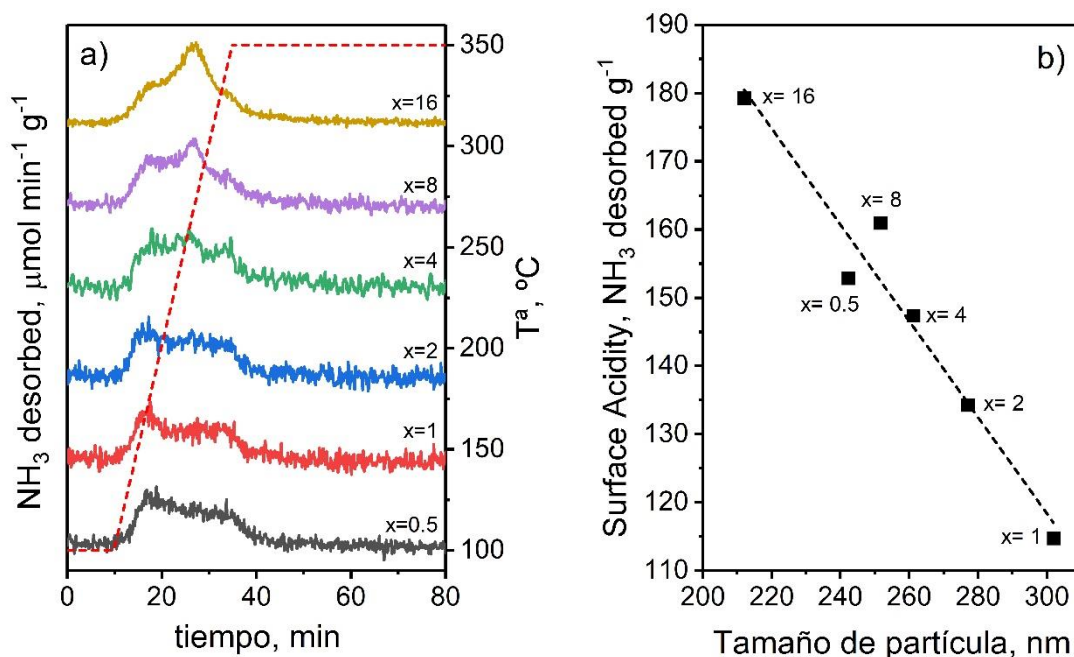


Figura 4.2.6.- Acidez superficial de los complejos CoNi-x/TBA sintetizados, donde x representa la relación $[\text{Co}]/[\text{Ni}]$ de síntesis utilizada: a) perfiles de desorción de NH_3 de las muestras; b) relación acidez frente a tamaño de partícula.

4.2.2. Copolimerización de CO_2 y OP

Los complejos CoNi-x/TBA se han testado en la reacción de copolimerización entre CO_2 y OP. La estructura de los polímeros se ha caracterizado mediante $^1\text{H-NMR}$. Los resultados de las reacciones de copolimerización entre el OP y el CO_2 catalizadas se adjuntan en la Tabla 4.2.4.

Tabla 4.2.4.- Resultados cuantitativos de los catalizadores CoNi-x/TBA en la reacción de copolimerización.

Catalizador	TON, kg/g	FUC	WCP	S CO_2 , %	SOP, %
CoNi-0,5/TBA	0,93	22,16	0,06	99,85	99,96
CoNi-1/TBA	1,33	21,33	0,05	99,83	99,96
CoNi-2/TBA	1,10	22,64	0,08	99,79	99,94
CoNi-4/TBA	1,01	23,68	0,21	99,47	99,86
CoNi-8/TBA	0,76	23,71	0,61	98,44	99,58
CoNi-16/TBA	0,46	24,08	0,75	98,06	99,49

Al igual que en el caso de los catalizadores sintetizados en ausencia de agente complejante, la actividad disminuye conforme aumenta la relación $[\text{Co}]/[\text{Ni}]$. En el subapartado 4.2.1 se ha demostrado cómo este fenómeno se debe a la presencia de CoCl_2 libre, que actúa como inhibidor. El catalizador con mayor actividad ha resultado ser el CoNi-1/TBA ; la relación $[\text{Co}]/[\text{Ni}]$ coincide con la del catalizador más activo de los sintetizados sin agente complejante. Se aprecia que el uso de TBA aumenta la actividad hasta 1,33 kg polímero por g catalizador en el caso más activo. En general, los catalizadores CoNi-x/TBA muestran una mayor actividad que los catalizadores CoNi-x . Estos resultados se pueden explicar a partir de la disminución del tamaño de partícula a causa del empleo de TBA como agente complejante. Se observa cómo el valor de F_{UC} y W_{PC} se incrementa con la relación $[\text{Co}]/[\text{Ni}]$, tal y como sucedía para las muestras CoNi-x . La selectividad disminuye a medida que aumenta la relación $[\text{Co}]/[\text{Ni}]$. En términos generales, los valores de selectividad son menores que para los complejos CoNi-x .

5. CONCLUSIONES

Este trabajo ha tenido como objetivo optimizar los complejos CoNi-DMC para su utilización como catalizadores en la reacción de copolimerización entre OP y CO₂. Para ello, se ha estudiado la influencia de la adición de CoCl₂ en exceso y/o el uso de agente complejante en su síntesis, en este caso TBA. En la práctica, se han sintetizado 12 catalizadores CoNi-DMC y, posteriormente, se han estudiado sus propiedades fisicoquímicas y su rendimiento catalítico.

El primer parámetro estudiado ha sido el exceso de CoCl₂ en la síntesis de los complejos de CoNi. Para ello, se han sintetizado 6 catalizadores (CoNi-x) con distintas relaciones molares de síntesis [Co]/[Ni]: x= 0,5, 1, 2, 4, 8 y 16. El cambio en la relación se ha realizado aumentando el exceso del precursor de cobalto (CoCl₂) empleado. Los resultados obtenidos de los distintos catalizadores demuestran que el exceso de CoCl₂ no tiene gran influencia en las propiedades fisicoquímicas de estos catalizadores. No ha afectado a la estructura cristalina ni electrónica de los compuestos. Asimismo, la morfología tampoco ha variado. Estos resultados se contraponen a los observados en otros compuestos DMC análogos, como son aquéllos basados en zinc, especialmente el catalizador comercial ZnCo-DMC, el cual muestra importantes cambios en su estructura al modificar el exceso de ZnCl₂ empleado durante la síntesis. Además, se ha detectado, mediante DRX, la presencia de CoCl₂ libre, que no fue eliminado durante las etapas de lavado, en los catalizadores.

El único efecto apreciable de aumentar la relación [Co]/[Ni] de síntesis fue una disminución en el tamaño medio de partícula de los catalizadores. Esta disminución en el tamaño de partícula se tradujo en un incremento de la superficie BET (S_{BET}) y de la acidez superficial. No obstante, estos cambios no se tradujeron en mejoras en el rendimiento catalítico de los compuestos. Se ha comprobado que esto se debe al papel inhibitor que juega el CoCl₂ en la reacción de copolimerización. Consecuentemente, el catalizador más activo fue aquel sintetizado en cantidades estequiométricas (CoNi-1). En cualquier caso, todos los catalizadores mostraron un comportamiento catalítico adecuado, constatando que los complejos CoNi-DMC son una alternativa viable al catalizador ZnCo-DMC convencional. El porcentaje molar de unidades carbonato en el polímero resultante fue en todo caso superior al 20%, valores muy por encima de los conseguidos con el catalizador ZnCo-DMC en las mismas condiciones. Además, el porcentaje de carbonato cíclico en el producto final fue, para todos los catalizadores, inferior al 1%, dando lugar a selectividades muy cercanas al 100%.

El segundo parámetro estudiado ha sido la adición de TBA como agente complejante en la síntesis de los complejos de CoNi. Se han sintetizado 6 catalizadores (CoNi-x/TBA) con las mismas relaciones moleculares que los anteriores. La adición de este compuesto no ha derivado en ningún cambio a nivel estructural de los catalizadores. Sin embargo, sí que ha supuesto un cambio en el tamaño de partícula, reduciendo su diámetro a más de la mitad. Este cambio se ha relacionado con el hecho de que el TBA actúa como agente protector, inhibiendo el crecimiento de cristales. A consecuencia de la disminución en el tamaño medio de partícula, los catalizadores han presentado mayores superficies específicas y mayores niveles de acidez superficial.

Estos cambios, a su vez, se han traducido en un incremento en la actividad catalítica de los complejos. En este caso, el catalizador más activo también ha resultado ser el que se ha sintetizado sin exceso de cobalto (CoNi-1/TBA). La incorporación de CO₂ se ha

visto, en general, favorecida por el empleo de TBA. La selectividad hacia el CO₂ y el OP ha disminuido ligeramente respecto a los complejos CoNi-x (sin TBA), pero en cualquier caso se ha mantenido en el mismo rango, cercana al 100%.

En definitiva, los catalizadores CoNi-x se muestran como una buena alternativa a los ZnCo-DMC, puesto que, a pesar de que su actividad sea algo inferior, son capaces de captar más CO₂ y dan lugar a selectividades hacia el polímero mucho mayores. A diferencia de lo reportado por Yu y cols. (2014) el empleo de un exceso de CoCl₂ durante la síntesis ha demostrado ser perjudicial para el rendimiento catalítico. Estos resultados empujan a estudiar sales precursoras de cobalto alternativas. El empleo de un agente orgánico durante la síntesis ha logrado disminuir el tamaño de partícula de los catalizadores sin afectar a la estructura cristalina. Hasta donde nuestro conocimiento alcanza, éste es el primer estudio centrado en el efecto de la relación [Co]/[Ni] de síntesis, modificado a partir del exceso de CoCl₂ alimentado en la síntesis, y el efecto del empleo de un agente orgánico con un grupo -OH en la cadena, en este caso el TBA.

6. NOMENCLATURA

Variables y constantes físicas

A_m	Área de cada molécula de adsorbato, nm ²
C	Constante relacionada con el calor de adsorción y desorción
d	Distancia interplanar, Å
d_p	Diametro del poro, nm
F_{CO_2}	Porcentaje molar de CO ₂ incorporadas en la estructura del PPC
F_{UC}	Porcentaje molar de UC incorporadas en la estructura del PPC
\overline{M}_n	Peso molecular, g mol ⁻¹
m_{res}	Masa residual
n	Orden de reflexión
N_A	Constante de Avogadro
P	Presión de equilibrio, Pa
P_0	Presión de vapor del adsorbato, Pa
r_p	Radio del poro, Å
S_{BET}	Superficie específica BET, m ² g ⁻¹
S_{CO_2}	Selectividad respecto al CO ₂
S_{OP}	Selectividad respecto al OP
T_{deg}	Temperatura de degradación, °C
T_g	Temperatura de transición vítrea, °C
V	Volumen de gas adsorbido, cm ³
V_M	Volumen de adsorbato requerido para formar una monocapa, cm ³
V_{mol}	Volumen molar del adsorbato, cm ³
V_P	Volumen del poro, cm ³
W_{PC}	Porcentaje másico de PC

Letras griegas

σ_{sup}	Tensión superficial, N m ⁻¹
θ	Ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra, °
λ	Longitud de onda incidente, nm
φ	Ángulo de contacto, °

Abreviaturas y acrónimos

AC	Agente complejante
AE	Análisis elemental
ATG	Análisis termogravimétrico
BJH	Barret-Joyner-Halenda
CAC	Captura y almacenamiento de CO ₂
CCD	Dispositivo de carga acoplada
CE	Comunidad Europea
CP	Carbonato de propileno
CUC	Captura y utilización de CO ₂
DMC	Complejos dimetálicos de cianuro
DRX	Difracción de rayos X
DTG	Termogravimetría Derivada
EM	Espectrometría de masas
EPNOE	Red Europea de Excelencia en Polisacáridos
FRX	Fluorescencia de rayos X
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
GEI	Gas de efecto invernadero
¹ H-RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
IPCC	Panel Intergubernamental del Cambio Climático
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada

OP	Óxido de propileno
PBS	Polibutileno succinato
PCA	Policarbonato alifático
PCHC	Policarbonato de ciclohexeno
PEC	Policarbonato de etileno
PLA	Poliácido láctico
PPC	Policarbonato de propileno
PUR	Poliuretano
R	Soluble en agua
REMAR	Red de Energía y Medio Ambiente
RMN	Resonancia magnética nuclear
TBA	<i>terc</i> -butanol
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TG	Termogravimetría
TPD	Desorción a temperatura programada
TQSA	Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental
UC	Unidades carbonato

7. BIBLIOGRAFÍA

Alferov, K., Wang, S., Li, T., Xiao, M., Guan, S., Meng, Y., 2019. Co-Ni cyanide bi-metal catalysts: copolymerization of carbon dioxide with propylene oxide and chain transfer agents. *Catalysts*, 9(8), 632.

Aramco, <https://www.aramco.com/en/creating-value/products/chemicals/converge>. Fecha de consulta: 01/06/2021.

Barrett, E. P., Joyner, L. G., Halenda, P. P., 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373-380.

Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. S., Teller, E. J., 1940. On a theory of Van der Waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1723-1732.

Cano, A., Monroy, I., Ávila, M., Velasco-Arias, D., Rodríguez-Hernández, J., Reguera, E., 2019. Relevant electronic interactions related to the coordination chemistry of tetracyanometallates. An XPS study. *New J. Chem.*, 43, 18384-18393.

Cao, H., Wang, X., 2019. Carbon dioxide copolymer from delicate metal catalyst: new structure leading to practical performance. En Zhao, Z., Hu, R., Qin, A., Tang, B. Z. (Ed.), *Synthetic polymer chemistry: Innovations and Outlook*. Polymer Chemistry series, 32, 197-242.

CE, 2011. “Hoja de ruta hacia una economía hipocarbónica competitiva en 2050: Comunicación de la comisión al parlamento europeo, al consejo, al comité económico y social europeo y al comité de las regiones”. Bruselas: Comisión Europea.

Chen, S., Hua, Z., Fang, G.Q., 2004. Copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide with highly effective zinc hexacyanocobaltate(II)-based coordination catalyst. *Polymer*, 45, 6519-6524.

Chen, S., Xiao, Z., Ma, M., 2006. Copolymerization of carbon dioxide and epoxides with a novel effective Zn-Ni double-metal cyanide complex. *J. Appl. Polymer Sci.* 107, 3871-3877.

Coates, G.W., Moore, D.R., 2004. Discrete metal-based catalysts for the copolymerization of CO₂ and epoxides: discovery, reactivity, optimization, and mechanism. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 6618-6639.

Crook, W.W., Marcotty, L.A., 1978. Albrittonite, a new cobalt chloride hydrate from Oxford, Llano County, Texas. *Am. Mineral.*, 63, 410-412.

Darensbourg, D.J., Yeung, A.D., 2014. A concise review of computational studies of the carbon dioxide-epoxide copolymerization reactions. *Polym. Chem.*, 5, 3949- 3962.

Darensbourg, D.J., Zimmer, M.S., 1999. Copolymerization and terpolymerization of CO₂ and epoxides using a soluble zinc crotonate catalyst precursor. *Macromol.*, 32, 2137-2140.

De La Torre, U., 2015. Sistemas SCR y NSR-SCR para DeNO_x en corrientes de escape diésel: Formulaciones, cinética y modelización. Tesis doctoral, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibersitatea, Facultad de Ciencia y Tecnología, Departamento de Ingeniería Química, Leioa.

Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K., Turek, T., 2009. Heterogeneous catalysis and solid catalysts. Weinheim: Wiley-VCH Verlag.

Dilkes-Hoffman, L.S., Pratt, S., Lant, P.A., Laycock, B., 2019. The role of biodegradable plastic in solving plastic solid waste accumulation. En Al-Salem, S.M. (Ed.), *Plastics to Energy: Fuel, Chemicals, and Sustainability Implications*. Plastics Design Library, 19, 469-505.

Dlugokencky, E., 2016. Annual Mean Carbon Dioxide Data. Earth System Research Laboratory. National Oceanic & Atmospheric Administration.

Ellen MacArthur Foundation, 2016. The New Plastics Economy-Rethinking the Future of Plastics. <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/publications/the-new-plastics-economy-rethinking-the-future-of-plastics>. Fecha de consulta: 04/04/2021.

Fernández-Dacosta, C., Van der Spek, M., Hung, C.R., Oregioni, G.D., Skagestad, R., Parihar, P., Gokak, D.T., Strømman, A.H., Ramírez, A., 2017. Prospective techno-economic and environmental assessment of carbon capture at a refinery and CO₂ utilisation in polyol synthesis. *J. CO₂ Util.*, 21, 405-422.

Freund, H.J., Roberts, M.W., 1996. Surface chemistry of carbon dioxide. *Surf. Sci. Rep.*, 25, 225-273.

Ganewatta, M.S., Tang, C., Ryu, C.Y., 2017. Introduction. En Tang, C., Ryu, C. Y. (Ed.), *Sustainable polymers from biomass*. Wiley-VCH.

Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L., 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.*, 3(7).

Herold, R.J., 1966. Method of making polyether using a double metal cyanide complex compound. Patent No. 3278459. Washington DC: Oficina de Patentes y Marcas de Estados Unidos.

Hibble, S.J., Cheyne, S.M., Hannon, A.C., Eversfield, S.G., 2002. Beyond Bragg scattering: the structure of AgCN determined from total neutron diffraction. *Inorg. Chem.*, 41, 1042-1044.

Imanishi, N., Morikawa, T., Kondo, J., Yamane, R., Takeda, R., Yamamoto, O., Sakaebe, H., Tabuchi, M., 1999. Lithium intercalation behavior of iron cyanometallates. *J. Power Sources*, 81-82, 530-534.

Ingunza, I. D., 2012. Reciclado químico de residuos de PET por glicólisis. Tesis doctoral, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea, Facultad de Ciencia y Tecnología, Departamento de Ingeniería Química, Leioa.

IPCC, 2014. "Climate change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change". Ginebra: Intergovernmental Panel on Climate Change

IPCC, 2019. "Calentamiento global de 1,5 °C". Informe especial sobre los impactos del calentamiento global de 1,5 °C con respecto a los niveles preindustriales y las trayectorias correspondientes que deberían seguir las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero, en el contexto del reforzamiento de la respuesta mundial a la amenaza del cambio climático, el desarrollo sostenible y los esfuerzos por erradicar la pobreza. Ginebra: Intergovernmental Panel on Climate Change.

Jarvis, S.M., Samsatli, S., 2018. Technologies and infrastructures underpinning future CO₂ value chains: A comprehensive review and comparative analysis. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 85, 46-68.

Karlin, K.D., 2009. *Progress in inorganic chemistry*. John Wiley & Sons, 56.

Kember, M.R., Buchard, A., Williams, C.K., 2011. Catalysts for CO₂/epoxide copolymerization. *Chem. Commun.* 47, 141-163.

Kettle, S.F.A., Diana, E., Marchese, E.M.C., Boccaleri, E., Stanghellini, P.L., 2011. The vibrational spectra of the cyanide ligand revisited: the $\nu(\text{CN})$ infrared and Raman spectroscopy of Prussian blue and its analogues. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42, 1913-2048.

Kitazawa, T., Fukunaga, M., Takahashi, M., Takeda, M., 1994. Study by X-ray crystallography and mössbauer spectroscopy of the layered compounds with two-dimensional metal complex iron(II) tetracyanonickelate(II). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 244, 331-336.

Klaus, S., Lehenmeier, M.W., Anderson, C.E., Rieger, B., 2011. Recent advances in CO₂/epoxide copolymerization-New strategies and cooperative mechanisms. *Coordination Chemistry Reviews*, 255, 1460-1479.

Koning, C., Wildeson, J., Parton, R., Plum, B., Steeman, P., Darensbourg, D.J., 2001. Synthesis and physical characterization of poly(cyclohexane carbonate), synthesized from CO₂ and cyclohexene oxide. *Polymer*, 42, 3995-4004.

Kruper, W.J., Swart, D.J., 1985. Carbon dioxide oxirane copolymers prepared using double metal cyanide complexes. Patent No. 4500704.

Kuyper, J., Lednor, P.W., Pogany, G.A., 1989. Process for the preparation of polycarbonates from epoxy compound and carbon dioxide. Patent No. 4826953. Washington DC: Oficina de Patentes y Marcas de Estados Unidos.

Lackner, K.S., 2003. A guide to CO₂ sequestration. *Science* 300, 1677-1678.

Lee, S.H., Cyriac, A., Jeon, J.Y., Lee, B.Y., 2012. Preparation of thermoplastic polyurethanes using in situ generated poly(propylene carbonate)-diols. *Polym. Chem.* 3, 1215-1220.

Leung, D.Y.C., Caramanna, G., Maroto-Valer, M.M., 2014. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 39, 426-443.

Luinstra, G.A., 2008. Poly(propylene carbonate), old copolymers of propylene oxide and carbon dioxide with new interests: catalysis and material properties. *Polym. Rev.* 48, 192-219.

Luinstra, G.A., Borchardt, E., 2012. Material properties of poly(propylene carbonates). *Adv. Polym. Sci.* 245, 29-48.

Mauna Loa Laboratory data, <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>. Fecha de consulta: 31/05/2021.

Müller, H., Müller, W., Wehner, M., Liewald, H., 2000. Artists' colors. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA.

Muthuraj, R., Mekonnen, T., 2018. Recent progress in carbon dioxide (CO₂) as feedstock for sustainable materials development: Co-polymers and polymer blends. *Polymer* 145, 348-373.

Nakamoto, K., 1978. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. John Wiley & Sons, 266.

Nash, T.L., Beall, G.W., Lee, B., Higgings, C., 2014. Modeling, Characterization, and Exfoliation of a New Family of 2-D Materials. *Science of Advanced Materials*, 6(4), 703-713.

Parvulescu, V.I., Kemnitz, E., 2016. *New materials for catalytic applications*. Amsterdam: Elsevier.

Paul, S., Zhu, Y.Q., Romain, C., Saini, P.K., Brooks, R., Williams C., 2015. Ring-opening copolymerization (ROCOP): synthesis and properties of polyesters and polycarbonates. *Chem. Commun.* 51, 6459-6479.

Peeters, A., Valvekens, P., Ameloot, R., Sankar, G., Kirschhock, C.E.A., De Vos, D.E., 2013. Zn-Co double metal cyanides as heterogeneous catalysts for hydroamination: a structure-activity relationship. *ACS Catal.* 3, 597-607.

Petr, S., 1995. Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solid revisited. *Appl. Catal. A: Gen.* 129, 157-165.

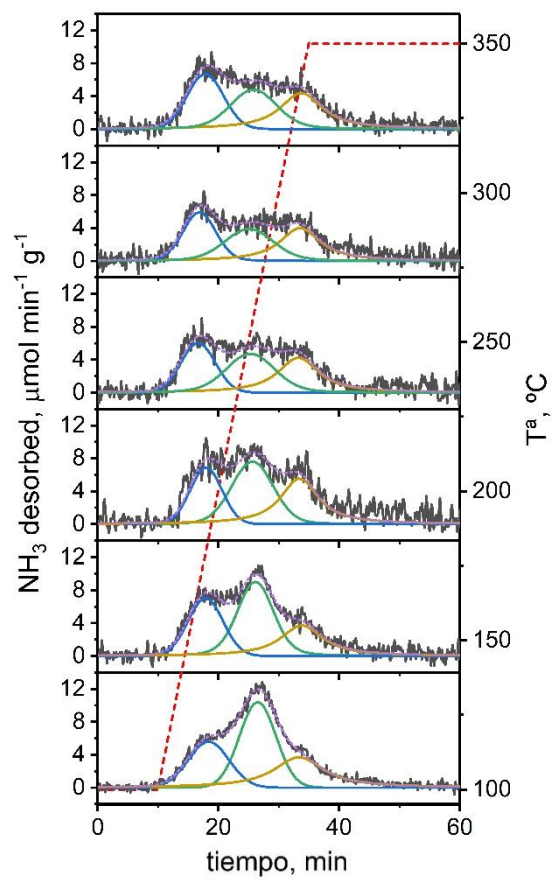
Phillips, O., Schwartz, J.M., Kohl, P.A., 2016. Thermal decomposition of poly(propylene carbonate): End-capping, additives, and solvent effects. *Polym. Degrad. Stabil.* 125, 129-139.

Piernas-Muñoz, M.J., Castell-Martínez, E., 2018. *Prussian blue based batteries*. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

- PlasticsEurope, 2020. Plastics-the Facts: An analysis of European plastics production, demand and waste data. <https://www.plasticseurope.org/es/resources/publications/4312-plastics-facts-2020>. Fecha de consulta: 10/03/2021.
- Qin, Y., Wang, X., 2010. Carbon dioxide-based copolymers: environmental benefits of PPC, an industrially viable catalyst. *Biotechnol. J.*, 5, 1164-1180.
- REMAR, Red de Energía y Medio Ambiente, 2011. Bioplásticos. www.redremar.com. Fecha de consulta: 15/05/2021.
- REPSOL, <https://www.repsol.com/es/energia-innovacion/technology-lab/reduccion-emisiones/index.cshtml>. Fecha de consulta: 04/05/2021.
- Research and Markets, 2016. China development of polypropylene carbonate (PPC). <https://www.prnewswire.com/news-releases/china-development-of-polypropylene-carbonate-ppc-market-report-2016---research-and-markets-575668601.html>. Fecha de consulta: 22/02/2021.
- Robertson, N.J., Qin, Z., Dallinger, G.C., Lobkovsky, E.B., Lee, S., Coates, G.W., 2006. Two-dimensional double metal cyanide complexes: highly active catalysts for the homopolymerization of propylene oxide and copolymerization of propylene oxide and carbon dioxide. *Dalton Trans.* 35, 5390-5395.
- Salbidegoitia, J. A., 2016. Alternative catalytic processes for the valorization of plastic wastes to fuels. Tesis doctoral, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea, Facultad de Ciencia y Tecnología, Departamento de Ingeniería Química, Leioa.
- Sebastian, J., Srinivas, D., 2017. Double-metal cyanide catalyst design in CO₂/epoxide copolymerization. En Tang, C., Ryu, C.Y. (Ed.), *Sustainable polymers from biomass*. Wiley-VCH, 13, 315-345.
- Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., 2005. *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley & Sons, 7.
- Tarleton, S., 2014. *Progress in filtration and separation*. Elsevier Science and Technology, 14.
- Thompson, R.C., Moore, C.J., Vom Saal, F.S., Swan, S.H., 2009. Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. *Trans. R. Soc. Lond. B: Biol. Sci.*, 364, 2153-2166.
- Thorat, S.D., Phillips, P.J., Semenov, V., Gakh, A., 2003. Physical properties of aliphatic polycarbonates made from CO₂ and epoxides. *J. Appl. Polym. Sci.*, 89, 1163-1176.
- Trott, G., Saini, P.K., Williams, C.K., 2016. Catalysts for CO₂/epoxide ring-opening copolymerization. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 374, 20150085.
- Von Der Assen, N., Bardow, A., 2014. Life cycle assessment of polyols for polyurethane production using CO₂ as feedstock: Insights from an industrial case study. *Green Chem.* 16, 3272-3280.

- Weiser, H.B., Milligan, W.O., Bate, J.B., 1941. X-ray diffraction studies on heavy metal iron-cyanides. *J. Phys. Chem.*, 46, 99-111.
- Williams, C.K., Hillmyer, M.A., 2008. Polymers from renewable resources: a perspective for a special issue of polymer reviews. *Polym. Rev.*, 48, 1-10.
- Wu, G.P., Wei, S.H., Lu, X.B., Ren, W.R., Darensbourg, D.J., 2010. Highly selective synthesis of CO₂ copolymer from styrene oxide. *Macromol.*, 43, 9202- 9204.
- Yang, Z.Z., Song, Q.W., He, L.N., 2012. Introduction. Capture and utilization of carbon dioxide with polyethylene glycol. *SpringerBriefs in Molecular Science: Green Chemistry for Sustainability*, 1, 1-5.
- Yoon, J.H., Lee, I.K., Choi, E.J., Yoon, J.H., Shim, S.E., Kim, I., 2011. Double metal cyanide catalysts bearing lactate esters as eco-friendly complexing agents for the synthesis of highly pure polyols. *Green Chem.*, 13, 631-639.
- Yu, S.J., Liu, Y., Byeon, S.J., Won Park, D., Kim, I., 2014. Ring-opening polymerization of propylene oxide by double metal cyanide catalysts prepared by reacting CoCl₂ with various metal cyanide salts. *Catal. Today*, 232, 75-81.
- Zalasiewicz, J., Waters, C.N., Ivar do Sul, J.A., Corcoran, P.L., Barnosky, A.D., Cearreta, A., Edgeworth, M., Galuszka, A., Jeandel, C., Leinfelder, R., McNeill, J.R., Steffen, W., Summerhayes, C., Waprich, M., Williams, M., Wolfe, A.P., Yonah, Y., 2015. The geological cycle of plastics and their use as a stratigraphic indicator of the anthropocene. *Anthropocene*, 13, 4-17.
- Zhang, X.H., Hua, Z.J., Chen, S., Liu, F., Sun, X.K., Qi, G.R., 2007. Role of zinc chloride and complexing agents in highly active double metal cyanide catalysts for ring-opening polymerization of propylene oxide. *Appl. Catal. A: Gen.* 325, 91-98.
- Zhu, Q., 2019. Developments on CO₂-utilization technologies. *Clean Energy*, 3, 85-100.
- Zhu, Y., Romain, C., Williams, C.K., 2016. Sustainable polymers from renewable resources. *Nature*, 540, 354-362.

8. ANEXOS



Anexo 1.- Isotermas de absorción-desorción de los complejos CoNi-x/TBA sintetizados, donde x representa la relación [Co]/[Ni] de síntesis utilizada.