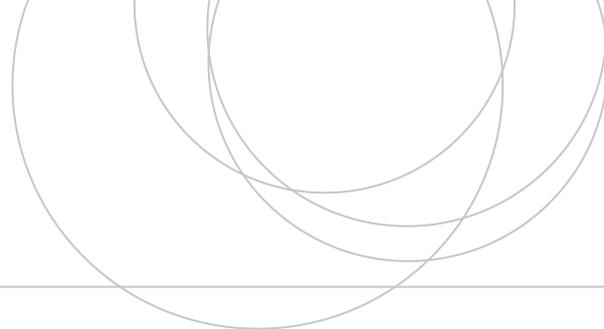




Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

ZIENTZIA
ETA TEKNOLOGIA
FAKULTATEA
FACULTAD
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA



Trabajo Fin de Grado
Grado in Ingeniería Química

Determinación del papel del precursor de Zn^{2+} en los catalizadores Zn-Co DMC para la copolimerización de CO_2 y óxido de propileno

Autora:

Marta Mandado Lozano

Directora:

María Pilar González Marcos

Codirector:

Juan Ramón González Velasco

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 PROBLEMÁTICA DEL CO ₂	1
1.2 PROBLEMÁTICA DE LOS PLÁSTICOS.....	4
1.3 POLÍMEROS BASADOS EN CO ₂	6
1.3.1 Síntesis de polímeros basados en CO ₂	6
1.3.2 Propiedades y aplicaciones.....	9
1.4 COMPLEJOS BIMETÁLICOS DE CIANURO (DMC) COMO CATALIZADORES EN LA REACCIÓN DE ADICIÓN ENTRE CO ₂ Y EPÓXIDOS	10
2. OBJETIVOS	13
3. METODOLOGÍA	14
3.1 MATERIALES Y REACTIVOS.....	14
3.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES DMC.....	14
3.3 REACCIÓN DE COPOLIMERIZACIÓN.....	14
3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	16
3.4.1 Análisis Elemental.....	16
3.4.2 Adsorción Física de N ₂	16
3.4.3 Análisis Termogravimétrico con Espectroscopía de Masas.....	18
3.4.4 Difracción de Rayos X.....	18
3.4.5 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.....	19
3.4.6 Espectroscopía Raman.....	19
3.4.7 Microscopía Electrónica de Barrido.....	20
3.4.8 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	20
3.4.9 Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X.....	21
3.4.10 Resonancia Magnética Nuclear	21
3.4.11 Cromatografía de Permeación de Gel.....	21
4. RESULTADOS.....	23
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	23
4.2 TEST DE ACTIVIDAD CATALÍTICA	32
5. CONCLUSIONES	34
6. NOMENCLATURA.....	35
7. BIBLIOGRAFÍA.....	38
8. ANEXOS	45

1. INTRODUCCIÓN

1.1 PROBLEMÁTICA DEL CO₂

El dióxido de carbono se define como la combinación de un átomo de carbono y dos de oxígeno, que se produce en las reacciones de combustión (RAE, 2021). Se trata de un gas de efecto invernadero (GEI) y, a pesar de que su potencial de calentamiento global (PCG) es mucho menor que el de otros GEI, su volumen de emisión y concentración en la atmósfera son tan elevados que es considerado uno de los principales contribuyentes del calentamiento global (Rafiee y cols., 2018). En la actualidad, se emiten alrededor de 35 Gt anuales de CO₂ equivalente (CO₂eq) a la atmósfera (Liu y cols., 2022). La mayor parte de estas emisiones procede de la quema de combustibles fósiles en sectores tales como la industria, la energía o el transporte (Figura 1.1).

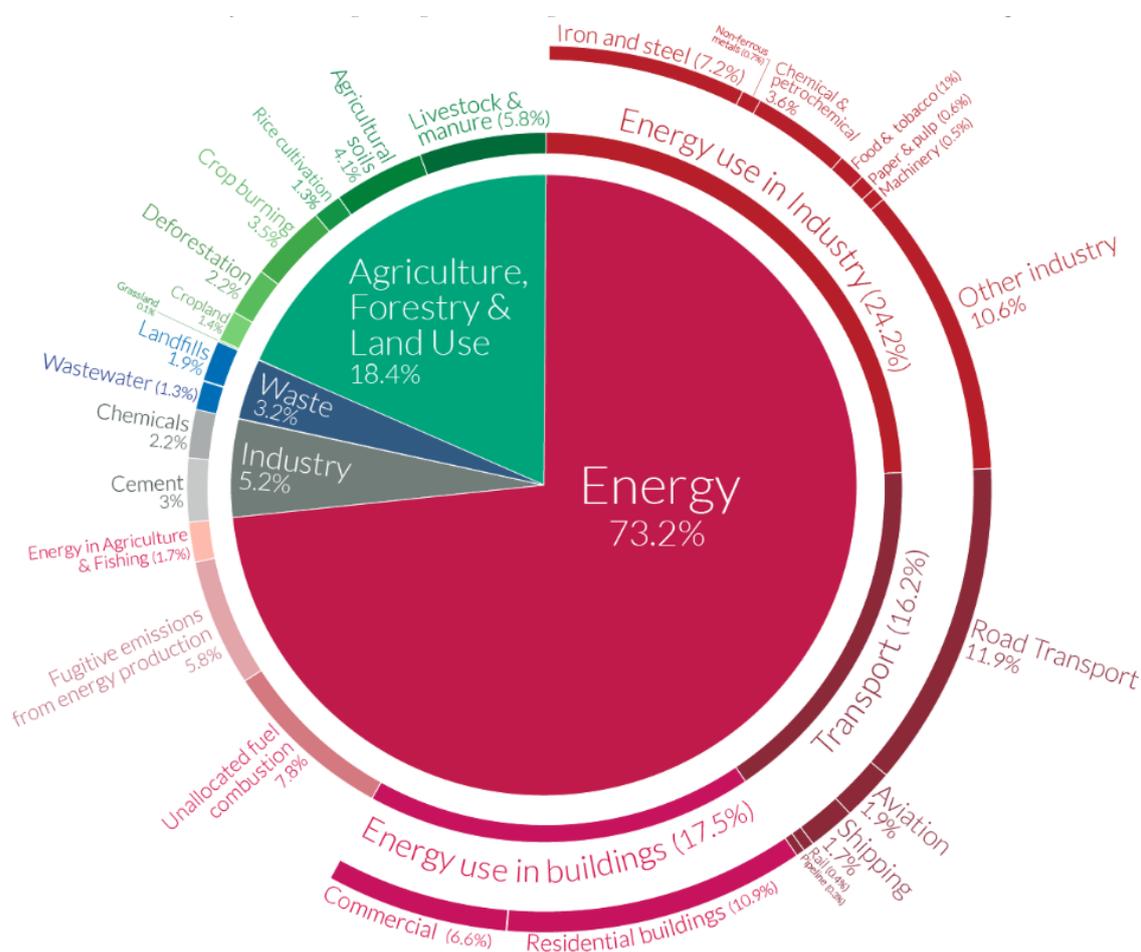


Figura 1.1.- Porcentaje de emisión de CO₂eq por sector económico en el año 2016. (Imagen cortesía de Ritchie y cols. (2022), recuperado de <https://ourworldindata.org/emissions-by-sector>).

En uno de los últimos informes del Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC, 2018) se estima que las actividades humanas han causado ya un calentamiento global de aproximadamente 1,0 °C con respecto a los niveles preindustriales, siendo probable que, de continuar aumentando al ritmo actual, el calentamiento global llegue a un aumento de 1,5 °C entre 2030 y 2052. Este incremento de temperatura implica que para 2100 se estime un aumento

del nivel del mar en un rango indicativo de entre 0,26 y 0,77 m. Este aumento continuará al alza y con un ritmo dependiente de las trayectorias que sigan las emisiones en el futuro. Además, esto derivará en consecuencias negativas para el entorno, ya que se prevé que el nivel de acidificación de los océanos amplifique los efectos adversos del calentamiento, siendo mayor aún si el calentamiento global alcanza los 2 °C, lo que repercutiría en el crecimiento, el desarrollo, la calcificación, la supervivencia y, por ende, en la diversidad de especies. Viendo el efecto tan perjudicial que podría causar este exceso de emisiones, se logró firmar el Acuerdo de París (2015). En este tratado internacional sobre el cambio climático formaron parte 196 países cuyo objetivo común es limitar el calentamiento global por debajo de 2 °C en comparación con los niveles preindustriales. Para la consecución de este objetivo tan ambicioso, los países involucrados en este pacto tienen como meta que las emisiones mundiales de GEI alcancen su punto máximo lo antes posible para lograr un planeta con clima neutro para mediados de siglo.

Durante décadas, el CO₂ se ha utilizado en tecnologías maduras en diversos procesos industriales, como la recuperación de petróleo mejorada, la industria de alimentos y bebidas, la producción de urea, el tratamiento de aguas y la producción de retardadores de fuego y refrigerantes, entre otros. También existen varias tecnologías de utilización de CO₂ en etapas más tempranas de desarrollo y comercialización. Estas tecnologías ofrecen la posibilidad de ahorrar emisiones para sectores como la energía o la industria, a partir de la sustitución parcial de materias primas procedentes de fuentes fósiles o un aumento de la eficiencia y, además, generan ingresos mediante la producción de productos comercializables (Zhu, 2019). Como se puede observar en la Figura 1.2, con la ayuda de tecnologías de prevención y mitigación coordinadas, se puede favorecer la eliminación de CO₂. Las medidas de prevención sustituyen el uso de combustibles fósiles evitando, así, la producción de emisiones de CO₂, mientras que, en cuanto a medidas de mitigación se refiere, existen dos tecnologías fundamentales que promueven la reducción de la concentración de CO₂ en la atmósfera. La primera de ellas es la captura y almacenamiento de CO₂ (CAC), la cual evita la llegada del gas a la atmósfera, lo separa de cualquier emisión asociada, lo transporta y lo almacena en profundas formaciones subterráneas. No obstante, esta técnica tiene unos elevados costes asociados. La segunda opción, atractiva y complementaria a la CAC, es la captura y utilización de CO₂ (CUC). En ella, el CO₂ capturado se convierte en productos de alto valor comercial. Sin embargo, incluye algunas tecnologías inmaduras y otras preocupaciones, como los altos requisitos de energía para la conversión, que deben superarse antes de que pueda ofrecerse como instrumento en la batalla contra el calentamiento global. En los últimos años ha ganado fuerza el concepto de captura, almacenamiento y utilización del CO₂ (CAUC). Esta tecnología se basa en una combinación de los dos anteriores y busca eliminar por completo las emisiones de un proceso industrial. Los procesos de CAUC contemplan la captura del CO₂ producido, su utilización parcial, preferiblemente en planta, y el transporte y almacenamiento del CO₂ sobrante. A pesar de los desafíos que enfrentan, las tecnologías de CUC, CAC y CAUC se consideran vitales para el futuro de nuestro planeta. Según el IPCC, los costes de la mitigación del cambio climático podrían aumentar en un 138% sin estas tecnologías, impidiendo alcanzar el objetivo acordado internacionalmente (Jarvis y Samsatli, 2018). La Agencia Internacional de la Energía (IEA, 2021) notificó que, en lo que iba de año, se habían anunciado más de 100 nuevas instalaciones de CUC y CAC en el mundo y la cartera de proyectos global para la capacidad de captura de CO₂ estaba cerca de cuadruplicarse. En promedio, se ha agregado una capacidad de captura de alrededor de 3 millones de toneladas de CO₂ (Mt CO₂) en todo el mundo cada año desde 2010, con una capacidad de captura anual que ahora alcanza más de 40 Mt CO₂. Esto debe aumentar a 1,6 mil millones de toneladas (Gt CO₂) en 2030 para alinearse con un camino hacia el cero neto para 2050.

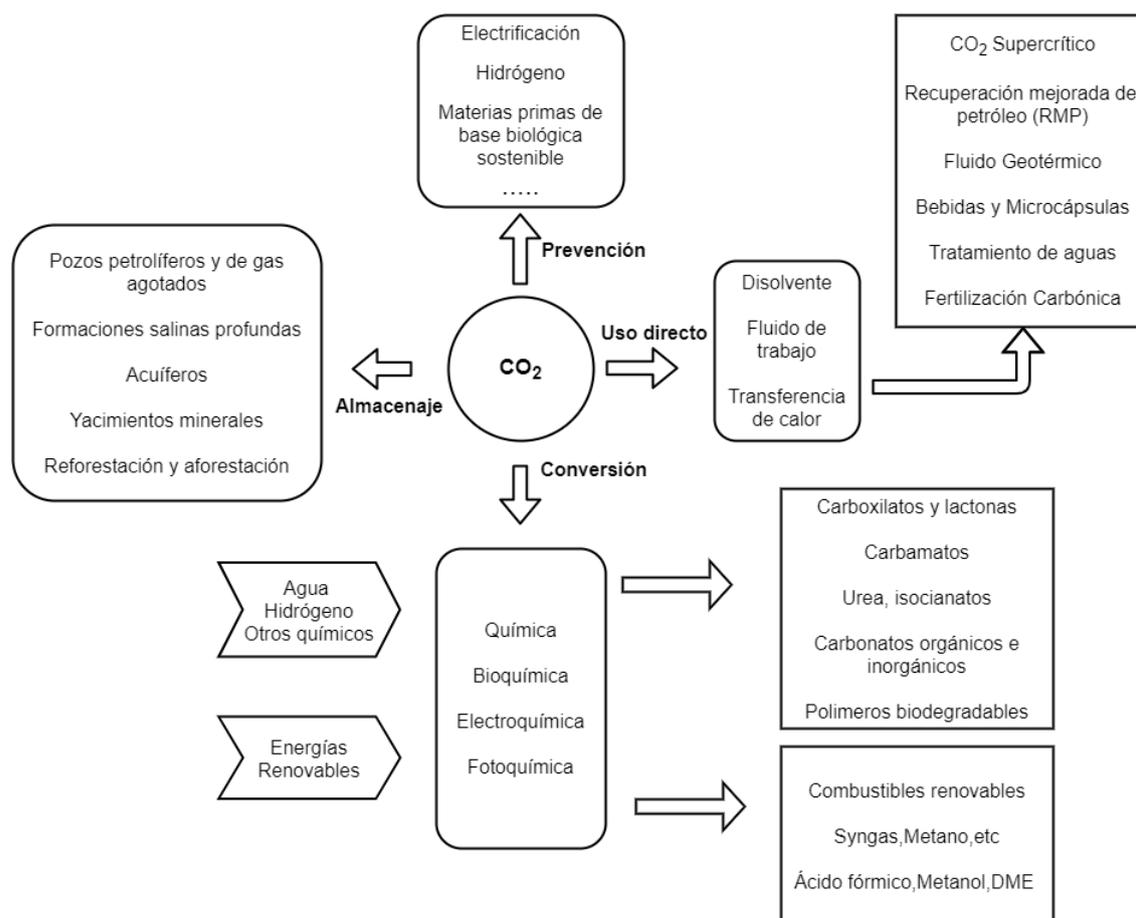


Figura 1.2.- Vías disponibles para reducir las emisiones atmosféricas de CO_2 (Jarvis y Samsatli, 2018).

La obtención de policarbonatos alifáticos (PCAs) a partir de CO_2 y éteres cíclicos (o epóxidos) constituye uno de los procesos de mayor éxito en lo que se refiere a la utilización de CO_2 como bloque de construcción C_1 en síntesis orgánica. Conlleva amplias ventajas, no sólo desde el punto de vista ambiental, sino también desde una perspectiva económica. En 2014, Von der Assen y Bardow (2014) demostraron que la producción de polioles con un contenido en CO_2 del 20% causa una reducción de entre el 11% y el 19% en las emisiones de CO_2eq con respecto a los procesos convencionales. Además, fue capaz de reducir el consumo de fuentes fósiles entre un 13 y un 16%. En 2016, Fernández-Dacosta y cols. (2017) estudiaron el impacto de la captura del CO_2 producido en la unidad de hidrógeno de una refinería y su utilización en la producción de polioliol policarbonatos basados en CO_2 . El resultado fue una reducción del impacto ambiental en torno al 23%. Además, el coste de producción de dichos polioliol policarbonatos se comparó con el de polioles convencionales obtenidos a partir de fuentes fósiles, obteniendo una reducción en el coste, en el caso de los primeros, de hasta el 16%. Por estos motivos, existen, en la actualidad, diversas empresas de la industria química y petroquímica, entre las que se encuentran gigantes como Covestro AG o Aramco, que ya se encuentran comercializando estos PCAs (Vilcinskas, 2020). No obstante, esta tecnología se engloba dentro del marco de tecnologías emergentes de utilización de CO_2 (Figura 1.3) y aún requiere de esfuerzos de investigación para dar el último salto. En este sentido, el catalizador empleado tiene un gran impacto sobre la economía de esta tecnología, y se trata todavía de un tema en desarrollo. A fecha de hoy, no existe un sistema catalítico capaz de preparar PCAs con alta actividad y selectividad, a escala industrial, y que pueda ser distribuido sin tratamiento adicional (Luinstra, 2008).

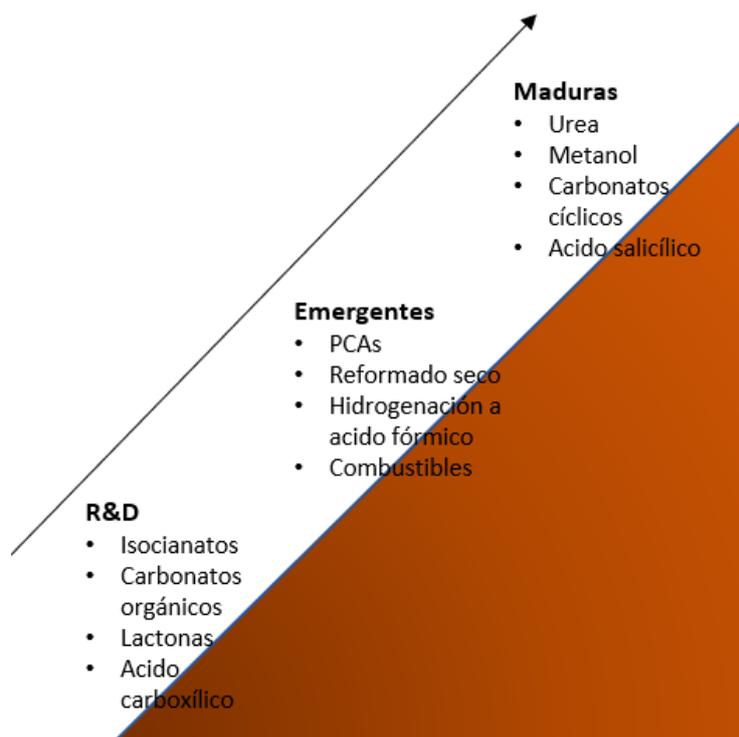


Figura 1.3.- Estado de desarrollo de diferentes tecnologías de utilización de CO₂. Adaptado a partir de Alper y Orhan (2017).

1.2 PROBLEMÁTICA DE LOS PLÁSTICOS

Los plásticos tienen un bajo coste, son livianos, fuertes, duraderos y resistentes a la corrosión, con altas propiedades de aislamiento térmico y eléctrico (Andrady y Neal, 2009). La diversidad de polímeros y la versatilidad de sus propiedades para fabricar una amplia gama de productos los convierte en uno de los productos químicos más producidos en el mundo y un material sin el cual no se podría entender la vida hoy día.

La producción global de polímeros se ha disparado, especialmente en las últimas décadas, pasando de un volumen de producción de 2 Mt anuales en el año 1950, a alrededor de 368 Mt en el presente (PlasticsEurope, 2020). En un estudio dirigido por Geyer y cols. (2017), se pudo estimar que hasta la fecha se habían producido 8300 Mt de plásticos vírgenes, dejando consigo alrededor de 6300 Mt de residuos plásticos. De continuar con las tendencias actuales de producción y gestión de residuos, se estima que aproximadamente 12000 Mt de residuos plásticos se enviarán a vertederos o se desecharán en el entorno natural para 2050. Como consecuencia de esta vasta producción de plásticos, Thompson y cols. (2009) predijeron que la cantidad de plásticos generados en los primeros 10 años del siglo XXI se acercaría al total que se ha generado en todo el siglo anterior. Greenpeace (2021) sostiene que el uso del plástico es insostenible y conlleva una constante amenaza para los ecosistemas. Cada año, los mares y océanos son receptores de hasta 12 Mt de desechos, contaminando por completo los hábitats y perjudicando gravemente la supervivencia de sus especies. Sin embargo, el plástico también afecta a la actividad humana, ya que representa una fracción cada vez más importante de los residuos sólidos urbanos (RSU) en cuestiones de peso y volumen. En Europa, se debate mucho cómo gestionar esta clase de residuos del modo más eficiente, ya que durante mucho tiempo han estado bajo escrutinio ambiental. Sin embargo, es necesaria más información, en particular sobre su destino al final de su vida (Rigamonti y cols., 2014).

La mayor parte de los plásticos proviene de fuentes fósiles. Se estima que alrededor del 6% del petróleo extraído a nivel mundial se emplea en la manufactura de materiales poliméricos (Zhu y cols., 2016). Tan solo los plásticos más conocidos, como el polietileno de baja y alta densidad (LDPE, HDPE), el polipropileno (PP), el politereftalato de etileno (PET), el poliestireno (PS) o el policloruro de vinilo (PVC), comprenden el 70% de la producción mundial de plásticos (Rabnawaz y cols., 2017). Por estos motivos, se buscan fuentes de producción de polímeros alternativas (Figura 1.4).

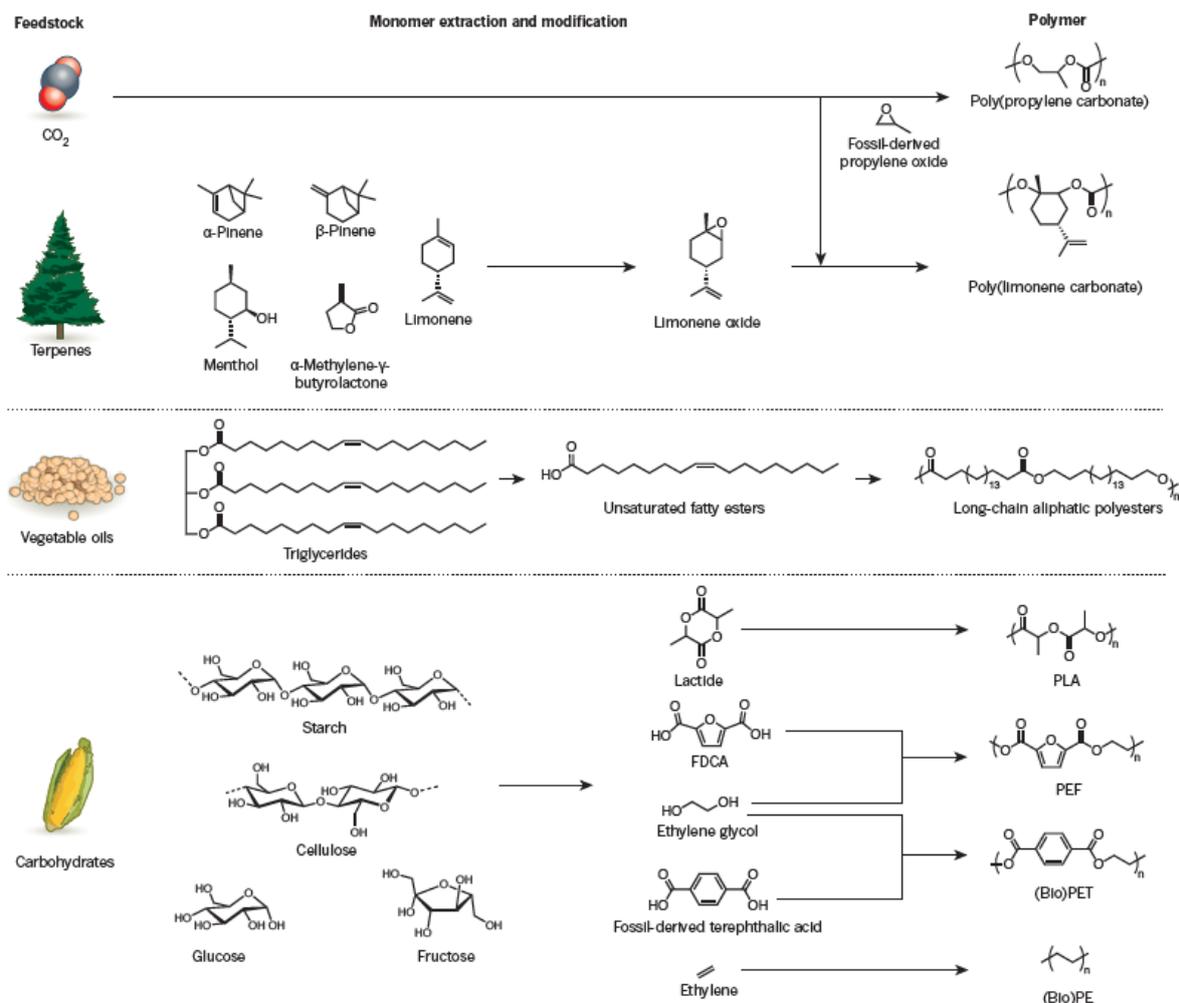


Figura 1.4.- Rutas para la obtención de biopolímeros desde fuentes alternativas al petróleo (Zhu y cols., 2016).

Por otro lado, debido a la creciente preocupación por la falta de reutilización de la mayoría de los plásticos de consumo y su posterior eliminación después de la vida útil, también se esperan alternativas en términos de no acumulación en el medio ambiente. La mayor parte de los plásticos derivados del petróleo son de carácter no biodegradable. Como contrapartida, la mayor parte de los biopolímeros, es decir, polímeros procedentes de la biomasa, son biodegradables. Actualmente, la producción global de bioplásticos alcanza las 2,4 Mt año⁻¹ y se espera que para el 2026 haya crecido hasta las 7,6 Mt año⁻¹ (European Bioplastics, 2021). Se ha avanzado en el desarrollo de estos materiales biodegradables para así obtener características parecidas a las de los polímeros derivados del petróleo (Song y cols., 2009). A escala mundial, el potencial máximo de sustitución técnica total de plásticos y fibras de base biológica que reemplazan a los de origen petroquímico se estima en 240 Mt, o el 90% del consumo total de plásticos y fibras

en 2007. Sin embargo, se necesita mejorar, en términos de eficiencia y coste, los procesos de transformación, además de obtener polímeros sostenibles con propiedades mejores o tan buenas como los tradicionales (Shen y cols., 2009). Asimismo, no debe existir competencia de estos polímeros con la producción alimentaria, ya que la mayoría de los plásticos biodegradables a partir de biomasa se basan en vegetales utilizados en la industria alimentaria, como el maíz o el azúcar de caña. Por tanto, es necesario apostar por otros tipos de biomasa, como la lignocelulósica procedente de la materia seca vegetal o terpenos, constituyentes de aceites esenciales. Alternativamente, otra buena elección son las fuentes no vegetales, como los polímeros basados en CO₂.

1.3 POLÍMEROS BASADOS EN CO₂

1.3.1 Síntesis de polímeros 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 sistema catalítico, tal y como se puede observar en la Figura 1.5.

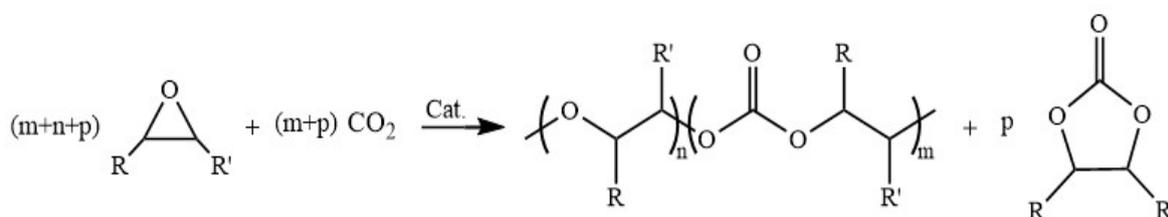


Figura 1.5.- Reacción general de copolimerización entre epóxidos y CO₂.

Los productos obtenidos de esta reacción pueden ser diferentes dependiendo del sistema catalítico y las condiciones de operación empleadas en cada caso. Para $n=0$, se generan PCAs; en cambio, cuando $n \neq 0$, se obtienen enlaces éter en la estructura del polímero, dando como producto final un polietercarbonato (PEC). Además, cuando $p \neq 0$ se originan carbonatos cíclicos como subproductos de una reacción secundaria.

Para la copolimerización de CO₂ se pueden usar diferentes epóxidos, dando lugar a distintos polímeros con propiedades muy diferentes (Inoue y cols., 1969). Algunos de los epóxidos mayormente utilizados en la industria son el óxido de etileno, el óxido de propileno (OP), el óxido de ciclohexeno y el óxido de estireno. Debido a su disponibilidad y coste, así como por las características del polímero resultante, el OP es el epóxido más empleado para la síntesis de polímeros basados en CO₂ (Alferov y cols., 2019). En la Figura 1.6, se puede observar la reacción de copolimerización del CO₂ con el OP para generar dos posibles productos: el copolímero de poli(carbonato de propileno) (PPC), como producto principal de reacción, y un carbonato cíclico, que en este caso es el carbonato de propileno (CP), como subproducto.

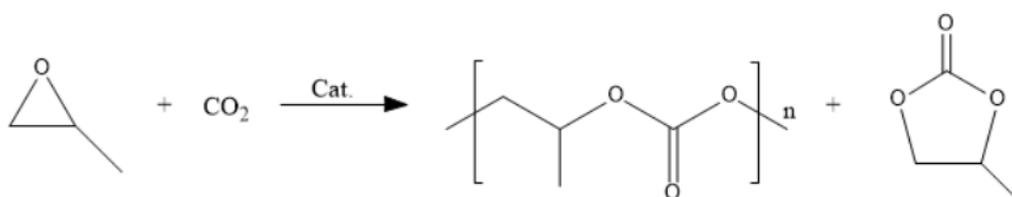


Figura 1.6.- Reacción de copolimerización de OP y CO₂.

1.3.1.1 Mecanismo de reacción

El mecanismo de reacción de la copolimerización entre el CO_2 y el OP consiste en un tipo de polimerización por adición iónica, que sigue un mecanismo de coordinación-inserción común para todos los catalizadores y cuyas fases se pueden observar en la Figura 1.7.

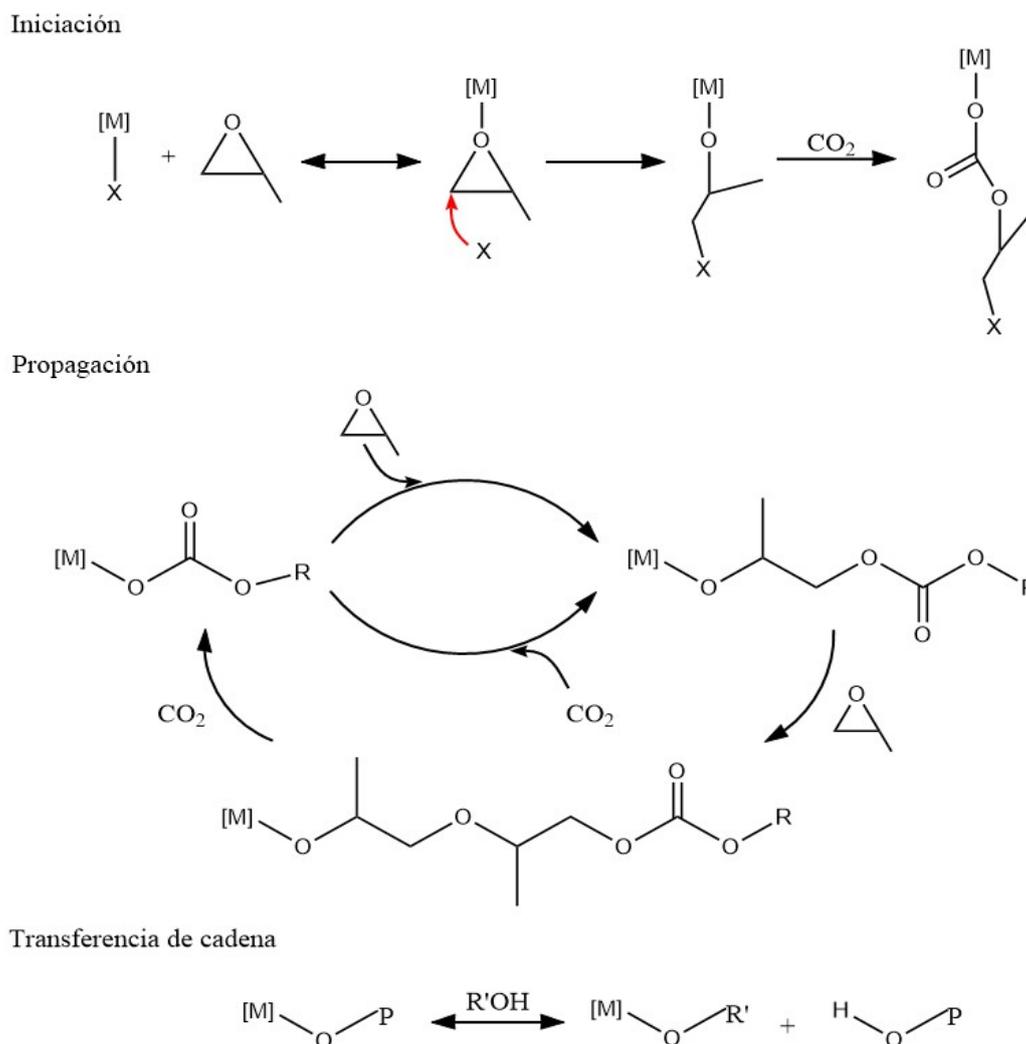


Figura 1.7.- Mecanismo de la reacción de copolimerización inmortal entre el CO_2 y el OP (Kember y cols., 2011). [M]= Centro metálico; X= Ligando.

El proceso de polimerización se inicia con la coordinación de una molécula de epóxido en un centro metálico, facilitando el ataque nucleófilo al epóxido por parte de una base de Lewis, que puede ser un ligando o un agente independiente que se inserta como co-catalizador, originando, por tanto, la apertura del anillo (Paul y cols., 2015). El ligando puede estar coordinado al mismo centro activo que el OP o a un segundo centro, lo que genera dos posibles mecanismos: monometálico o bimetálico. Tras ello, se genera un alcóxido intermedio sobre el que se inserta el CO_2 , produciendo un carbonato metálico (Klaus y cols., 2011), que actuará como nucleófilo para la siguiente incorporación de una nueva unidad de epóxido. Así, se genera un ciclo de polimerización, en el cual se agrega de modo alterno el CO_2 y el epóxido, dando lugar a la etapa de propagación (Kember y cols., 2011). También, se pueden dar enlaces tipo éter en la cadena de polímero. Para ello, un alcóxido metálico debe atacar a una molécula de epóxido, en lugar de producirse la inserción de CO_2 .

En presencia de compuestos próticos, tales como alcoholes, aminas o agua, pueden producirse reacciones de transferencia de cadena reversibles durante la copolimerización. Las reacciones de transferencia de cadena producen una disminución en el peso molecular del polímero. Cuando estas reacciones se producen con agua adventicia, provocan un ensanchamiento en la distribución de pesos moleculares del polímero (Darensbourg, 2019). No obstante, cuando estas reacciones se producen con un agente de transferencia de cadena añadido en cantidades importantes, el peso molecular y la polidispersidad del polímero disminuyen notablemente. Además, durante las reacciones de transferencia de cadena se generan cadenas poliméricas con grupos terminales hidroxilo, los conocidos como polioles. Por tanto, es posible controlar ciertas características, como la selectividad o el grupo final que se encuentra en la cadena polimérica, mediante la variación de las concentraciones y la selección del agente de transferencia de cadena (Trott y cols., 2016).

Simultáneamente a la propagación, se pueden formar carbonatos cíclicos debido a la producción de reacciones secundarias denominadas “backbiting”. Estas reacciones se establecen cuando un grupo funcional alcóxido y un carbonato de la cadena se combinan entre sí y liberan moléculas de carbonatos cíclicos. 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” (Darensbourg y Holtcamp, 1996).

1.3.1.2 Catalizadores

El rendimiento de la reacción de copolimerización anteriormente descrita depende en última instancia de la selección del catalizador (Darensbourg y Yeung, 2014). Los requisitos fundamentales que debe desempeñar un buen catalizador son: i) tener un alto rendimiento para la producción de copolímeros sustancialmente alternantes que implique una formación de subproductos mínima, ii) tener una productividad elevada de forma que no queden restos del catalizador tras la reacción que obliguen a una posterior etapa de purificación, iii) ser capaz de ejercer un cierto control sobre el peso molecular y la microestructura y iv) no ser tóxicos (Luinstra, 2008). Los catalizadores utilizados, 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, y se encuentran, en un principio, unidos a ligandos formando alcóxidos, carboxilatos, haluros o cualquier otro compuesto iónico. El centro metálico activo del catalizador puede ser Al, Cr, Co, Mg, Li, Zn, Cu o Cd (Coates y Moore, 2004), siendo los más comúnmente empleados el Zn(II), el Co(III) y el Cr(III) (Trott y cols., 2016).

Los catalizadores homogéneos se pueden clasificar en dos tipos: i) sistemas bicomponentes, formados por un complejo metálico que se utiliza junto a un co-catalizador que actúa como base de Lewis y ii) catalizadores monocomponentes, en los que la especie que actúa como base de Lewis forma parte de la propia estructura del catalizador. La mayoría de los catalizadores homogéneos opera en condiciones de presión de CO₂ de moderadas a altas y son, a diferencia de los catalizadores heterogéneos, capaces de producir copolímeros completamente alternantes (Trott y cols., 2016). Distintas investigaciones han demostrado que, además de tener una gran actividad y selectividad para la reacción de copolimerización de CO₂, los catalizadores homogéneos permiten un mayor control sobre la estereoselectividad, viendo cómo la microestructura afecta directamente a las propiedades del polímero (Coates y Moore, 2004). Sin embargo, algunas de las desventajas de los catalizadores homogéneos son la incorporación de reactivos costosos, procedimientos de síntesis complejos, naturaleza pirofórica, problemas de separación, o sensibilidad al aire y la humedad (Sebastian y Srinivas, 2017).

Los sistemas catalíticos heterogéneos más empleados son la combinación de dietilzinc con un compuesto de hidrógeno activo (carboxilatos, H₂O, alcoholes, 1-alquinos, amoniaco, etc.), carboxilatos de zinc, complejos bimetalicos de cianuro (DMC, por sus siglas en inglés), y catalizadores basados en tierras raras (Qin y Wang, 2010). Estos catalizadores heterogéneos poseen ventajas tan prometedoras como ser poco costosos, ser fáciles de sintetizar o poseer una buena reproducibilidad. Incluso se puede recuperar el catalizador del producto y reutilizarse para posteriores aplicaciones. De entre todos los catalizadores heterogéneos, los que más destacan son el glutarato de zinc y los compuestos DMC. El glutarato de zinc consigue PCAs completamente alternantes, aunque es muy poco activo (Luinstra, 2008). Los complejos DMC, en cambio, son muy activos, pero dan lugar a bajo contenido en CO₂ y producen elevados contenidos de carbonatos cíclicos como subproductos (Qin y Wang, 2010). Además, los complejos DMC requieren de presiones de operación elevadas para poder incorporar cantidades apreciables de CO₂ a la cadena polimérica (Trott y cols., 2016).

1.3.2 Propiedades y aplicaciones

Los polímeros funcionales basados en CO₂ representan una alternativa verde, biodegradable y biocompatible si se comparan con los polímeros convencionales basados en petróleo (Xu y cols., 2018). Los PCAs, a diferencia de los policarbonatos clásicos, que presentan grupos aromáticos en sus cadenas, tienen los grupos éster expuestos en su cadena, lo que les hace fácilmente accesible a enzimas y/o células bacterianas que provocan su degradación completa (Artham y Doble, 2008). Del mismo modo que otros polímeros, las propiedades que se les atribuye a los policarbonatos alifáticos dependen de la columna vertebral y de las cadenas laterales. Algunas de las características comunes que ofrecen esta clase de polímeros son su termoplasticidad y su transparencia causada por su amorfismo (Thorat y cols., 2003), así como una gran ductilidad y resistencia al impacto. Con el desarrollo de las técnicas de copolimerización basadas en el CO₂, es posible procesar con relativa facilidad PCAs a un coste relativamente bajo a escala industrial (Xu y cols., 2014). Las aplicaciones en las que es común emplear estos copolímeros son los campos de la ingeniería, la biotecnología, la medicina, la electrónica y las baterías (Muthuraj y Mekonnen, 2018).

Entre los polímeros basados en CO₂, uno de los que más destaca es el policarbonato de propileno. Dicho polímero ha demostrado ser totalmente biodegradable y biocompatible (Luinstra y Borchardt, 2012), tiene un excelente rendimiento como barrera al oxígeno y al vapor de agua y tiene un comportamiento elástico hasta 30 MPa (Xu y cols., 2018) con un módulo de Young relativamente elevado, pudiendo variar en el rango de 200-1400 MPa (Cao y Wang 2021). Sin embargo, estos polímeros son muy susceptibles a hidrolizarse y destacan por su baja estabilidad térmica (temperatura de transición vítrea (T_g) entre 35 y 42°C), lo que supone restricciones para su posterior aplicación, y débil resistencia a la fractura (Muthuraj y Mekonnen, 2018). Como es común en el caso de los polímeros amorfos, estas propiedades mejoran con el peso molecular (Wang y cols., 2005). Del mismo modo, la cantidad de enlaces éster afecta críticamente a las propiedades mecánicas y térmicas del PPC (Gao, 2012).

Así, en función del peso molecular y la cantidad de enlaces éster, se pueden distinguir dos regímenes de aplicación para el PPC. Por un lado, se tienen polioles de bajo peso molecular con un elevado contenido en grupos éster y, por otro lado, se tienen PPC de elevado peso molecular con un bajo o nulo contenido en grupos éster. Los primeros se emplean para la síntesis de poliuretanos (PUR), siendo esta industria de producción un mercado en auge debido a su gran oferta para aplicaciones de aislamiento térmico, como espumas, elastómeros, adhesivos y recubrimientos superficiales (Li y cols., 2022), aunque es preferible que no tengan un gran contenido en CO₂ porque si no su viscosidad y T_g estarán fuera de los estándares de mercado

para los polioles (Varghese y cols., 2013). En cambio, los segundos se pueden destinar a aplicaciones de materiales biomédicos, ya que no son tóxicos durante su proceso de degradación, resultando ser estos biomateriales muy útiles debido a la biocompatibilidad y funcionalidad de los PPC. Asimismo, el envasado es otra aplicación ideal para PPC de alto peso molecular, porque no sólo se pueden obtener envases biodegradables, sino que también estos PPC tienen unas excelentes propiedades barrera, evitando la penetración de diferentes tipos de gas dentro del envase (Ye y cols., 2019).

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

Los complejos bimetálicos de cianuro (DMC) conocidos también con otros nombres, como cianometalatos (Imanishi y cols., 1999) o análogos del azul de Prusia (Piernas Muñoz y Castillo Martínez, 2018), son una clase de polímeros de coordinación inorgánicos que resultan de la unión de dos átomos metálicos conectados a través de grupos puente de cianuro. Su fórmula general es $M^I_a[M^{II}(CN)_b]_c \cdot xH_2O \cdot yL$, siendo M^I y M^{II} metales de transición que representan los cationes externo e interno, respectivamente, y (L) un agente complejante (AC) orgánico soluble en agua (Huang y cols., 2003). El número de coordinación y la geometría de los aniones cianometalato y de los cationes de metales de transición externos definen la estructura cristalina del DMC. De acuerdo con esto, la estructura reticular que se forma puede ser de una, dos o tres dimensiones, ofreciendo un amplio abanico de aplicaciones (Penche y cols., 2021), siendo algunas de las más importantes la catálisis. Los complejos DMC son exclusivamente catalizadores ácidos de Lewis; esto es, no cuentan con centros ácidos de Brønsted ni con centros básicos en la superficie. Dichos centros ácidos de Lewis se relacionan con metales M^I expuestos cuya esfera de coordinación no está del todo completa. Por tanto, estos centros actúan únicamente como aceptores de electrones. Cabe destacar que los metales M^{II} que forman parte del bloque molecular tan solo cumplen una función estructural y, por tanto, no forman parte a priori del proceso catalítico.

Las principales ventajas de los catalizadores DMC frente a sus competidores son su bajo coste, facilidad de preparación y facilidad de eliminación del medio de reacción (gracias a su naturaleza heterogénea). Además, no es necesario el uso de promotores. Los primeros estudios en torno a estos materiales delataron al complejo DMC basado en Zn y Co como metales M^I y M^{II} , respectivamente, como el de mayor actividad para la reacción de copolimerización entre CO₂ y epóxidos (Chen y cols., 2004). Su productividad es tan grande, de hasta 60 kg/g_{cat}, que la purificación posterior del polímero se hace innecesaria (Li y cols., 2011). Además, el catalizador Zn-Co DMC muestra insensibilidad al aire, la humedad e, incluso, a compuestos activos con contenido de hidrógeno. Esto permite emplear este complejo para llevar a cabo reacciones de copolimerización controlada (Hofmann y cols., 2016), ocasionando polioles de bajo peso molecular y estrecha polidispersidad (Wojdeł y cols., 2007). Sin embargo, la polimerización catalizada por el compuesto Zn-Co DMC no está exenta de inconvenientes, ya que se producen polímeros de bajo peso molecular (Qin y Wang, 2010) y con una baja tasa de fijación de CO₂ en la estructura (Dong y cols., 2012), por lo que se requiere de presiones de operación altas para incorporar una mayor cantidad de este gas al esqueleto del polímero. Por otro lado, el complejo Zn-Co DMC proporciona significativas cantidades no deseadas de carbonatos cíclicos como subproducto que deben ser eliminadas, ya que afectan seriamente a las propiedades mecánicas y térmicas del polímero resultante (Sebastian y Srinivas, 2014). Asimismo, este catalizador tiene un tiempo de inducción que obliga a una etapa de activación previa que normalmente se produce a altas temperaturas y puede prolongarse durante horas cuando se lleva a cabo en presencia de agentes de transferencia de cadena (CTA) (Stahl y Luinstra, 2020).

El complejo Zn-Co DMC se obtiene normalmente a partir de una reacción de precipitación entre disoluciones acuosas de una sal de Zn(II) (ZnX_2) soluble en agua y una sal de potasio del cianuro de cobalto ($K_3[Co(CN)_6]$). Cuando este complejo está destinado a fines catalíticos, es necesario realizar algún cambio en el procedimiento de síntesis con el objetivo de aumentar su actividad catalítica. En la práctica, se usa un exceso de la sal precursora del zinc junto con un AC. Estas modificaciones provocan cambios importantes en las propiedades fisicoquímicas del complejo Zn-Co DMC. El grado de cristalinidad se reduce severamente (Zhang y cols., 2007) y se forman partículas de menor tamaño (Lee y cols., 2009). También aparece una nueva fase cristalina sin orden de largo alcance o completamente amorfa. Todo esto se traduce en un aumento del número de defectos en la red cristalina, lo que a su vez deriva en un aumento de la densidad y accesibilidad de los centros activos. Además, el entorno de coordinación de los centros activos de Zn(II) se ve sustancialmente alterado.

Se ha demostrado que el método de síntesis tiene un gran impacto sobre la actividad catalítica (Huang y cols., 2003). Se sabe que el exceso de las sales precursoras (Zhang y cols., 2007), su naturaleza (Kim y cols., 2006) y la naturaleza del AC (Lee y cols., 2009) afectan críticamente al comportamiento catalítico del complejo Zn-Co DMC. Los ACs pueden ser de distintos grupos: alcoholes, aldehídos, éteres, amidas, nitrilos y sulfuros. El que ha dado lugar a los mejores resultados, siendo hoy día el más utilizado, es el terc-butanol (TBA) (Yoon y cols., 2011). Se han hecho estudios acerca del efecto de la relación de exceso de la sal precursora sobre el rendimiento catalítico del complejo Zn-Co DMC en la homopolimerización de OP (Zhang y cols., 2007) y en su copolimerización con CO_2 (Pinilla-de Dios y cols., 2017). Los resultados indican que cuando mayor es la relación de preparación Zn/Co, mayor es la actividad del complejo. También existen varios trabajos que estudian el papel de la naturaleza de la sal precursora de zinc. La particularidad de estos estudios reside en que ofrecen resultados contradictorios. Kim y cols. (2006) sintetizaron tres catalizadores Zn-Co DMC probando tres sales ZnX_2 ($X = Cl, Br, I$) y los probaron en la copolimerización de CO_2 y OP. Los resultados indicaron que la actividad aumenta conforme disminuye la electronegatividad de haluro (X), mientras que la incorporación de CO_2 disminuyó en el siguiente orden: $Br > I > Cl$. En este trabajo, Kim y cols. (2006) no reportaron datos acerca de la cantidad de CP formado. Más tarde, Dharman y cols. (2008) reportaron una disminución en la actividad de la reacción de copolimerización de CO_2 y OP conforme disminuía la electronegatividad del haluro ($Cl > Br > I$) empleado en la sal precursora de zinc. La incorporación de CO_2 varió en el orden: $Cl \approx I > Br$. Tampoco se reportó la cantidad de CP formado en la reacción. Por último, Langanke y cols. (2014) publicaron unos resultados según los cuales la cantidad de CO_2 incorporada en el polímero aumentaba con la electronegatividad del haluro empleado en la síntesis, mientras que la formación de CP disminuía. Langanke y cols. (2014) no reportaron datos de actividad.

En nuestro grupo de investigación se ha estudiado también la actividad catalítica de diferentes complejos Zn-Co DMC sintetizados empleado las sales precursoras $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnI_2 , $Zn(CH_3COO)_2$, $Zn(SO_4)$, $Zn(NO_3)_2$. Los catalizadores se sintetizaron empleando una relación Zn/Co de síntesis de 6 y TBA como AC. Su actividad catalítica se probó en la copolimerización de CO_2 y OP a $90\text{ }^\circ\text{C}$ y 20 bar durante 8 h (Tabla 1.1). Los catalizadores más activos fueron los basados en haluros. Sin embargo, aquellos catalizadores que fueron más activos fueron precisamente aquellos que incorporaron menos CO_2 .

Tabla 1.1.- Resultados de la copolimerización de CO₂ y OP en presencia de catalizador Zn-Co DMC sintetizado empleando diferentes sales precursoras, con una relación Zn/Co=6.

X⁻	X_{OP}, %	F_{UC}, % (mol/mol)	W_{CP}, % (m/m)	M_n (g/mol)	PDI
NO ₃ ⁻	<1	15,6	0,1	39985	1,1
SO ₄ ²⁻	<1	18,2	-	2363	2,2
CH ₃ COO ⁻	1	29,1	26,2	53688	1,0
Cl ⁻	95	8,7	2,0	22972	1,4
Br ⁻	32	25,4	6,1	47636	1,1
I ⁻	93	8,5	5,2	36857	1,1

2. OBJETIVOS

Durante las últimas décadas, el consumo de polímeros convencionales, así como las emisiones de CO₂, se han visto desbocados. Por tanto, se pone el foco tanto en la búsqueda de remedios para la insostenible generación de residuos plásticos como en la reducción del consumo de combustibles fósiles. Un remedio para mitigar los efectos adversos de estos fenómenos es la síntesis de PCAs biodegradables a partir de CO₂ y epóxidos. Esta tecnología ofrece un gran potencial medioambiental, facilitando la obtención de polímeros biodegradables, disminuyendo las emisiones de CO₂ y reduciendo la utilización de monómeros procedentes del petróleo. A pesar de que esta técnica aún no esté completamente desarrollada, es muy probable que se comience a aplicar a gran escala debido a los grandes beneficios que ofrece.

El complejo DMC compuesto por Zn(II) y Co(III) destaca por ser uno de los catalizadores más prometedores para la síntesis de PCAs a gran escala, siendo hoy en día utilizado industrialmente. No obstante, se ha confirmado cómo su comportamiento catalítico depende de diversos factores que pueden condicionar su aplicabilidad. Se han reportado diversos estudios en la bibliografía que constatan la relevancia de la relación de síntesis entre los metales Zn/Co, la utilización y naturaleza del AC y la naturaleza del precursor ZnX₂ en las propiedades del catalizador. Generalmente, para un catalizador Zn-Co DMC de alta actividad se emplea ZnCl₂ como sal precursora de zinc, con una relación Zn/Co de síntesis superior a 6, y TBA como AC.

El uso de sales precursoras de zinc alternativas al ZnCl₂ apenas ha sido reportado, con estudios muy básicos, que no estudian las propiedades fisicoquímicas del catalizador resultante, e incluso contradictorios a la hora de comparar el rendimiento catalítico.

En trabajos precedentes llevados a cabo en estos laboratorios, se estudió el efecto que producen diversas sales de ZnX₂ (X= SO₄²⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻, Br⁻, I⁻) sobre las propiedades fisicoquímicas y el comportamiento catalítico del complejo Zn-Co DMC. Los catalizadores se prepararon empleando una relación Zn/Co= 6 en presencia de TBA. Se obtuvieron resultados muy prometedores para los aniones CH₃COO⁻, NO₃⁻, o Br⁻, en términos de incorporación de CO₂ y peso molecular, pese a obtener una baja actividad. Dado que, para el clásico catalizador Zn-Co DMC sintetizado empleando ZnCl₂, se sabe que a medida que se aumenta la relación Zn/Co de síntesis aumenta la actividad catalítica, se planteó repetir el mismo estudio empleando una relación de síntesis Zn/Co=12. En base a ello, los objetivos del presente trabajo son los siguientes:

- Sintetizar una serie de catalizadores Zn-Co DMC empleando diversas sales precursoras de Zn(II) (ZnSO₄, Zn(NO₃)₂, Zn(CH₃COO)₂, ZnCl₂, ZnBr₂, ZnI₂) con una relación de síntesis Zn/Co=12 en presencia de TBA como AC.
- Estudiar en detalles las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores resultantes.
- Probar dichos catalizadores en la reacción de copolimerización entre OP y CO₂.
- Relacionar las propiedades fisicoquímicas de los complejos Zn-Co DMC obtenidos con sus rendimientos catalíticos.

3. METODOLOGÍA

3.1 MATERIALES Y REACTIVOS

El precursor utilizado fue el $K_3[Co(CN)_6]$ (95%), y como precursores del metal M^I se emplearon las sales de zinc siguientes: $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnI_2 , $Zn(CH_3COO)_2$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. El agente complejante utilizado para la síntesis de los catalizadores fue el TBA, con una pureza de 99,5%. Para la copolimerización, se utilizó OP (99,5 %) y CO_2 (99,99%). No fueron necesarios procesos de purificación previos para ninguno de los componentes.

3.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES DMC

Los seis catalizadores DMC que se han preparado, a partir de las sales citadas en el apartado anterior, son los siguientes: ZnCo-Cl, ZnCo-Br, ZnCo-I, ZnCo-Ac, ZnCo- NO_3 , ZnCo- SO_4 . Todos ellos se sintetizaron siguiendo el mismo proceso de síntesis en el que únicamente varió la utilización de la sal precursora de zinc. El procedimiento se detalla a continuación.

1. Se prepara una disolución acuosa 0,16 M del precursor del ion $[Co(CN)_6]^{3-}$ (Disolución 1).
2. Se prepara una disolución acuosa 1,6 M del precursor del Zn^{2+} con un contenido en AC de 1/3 en volumen con respecto al agua (Disolución 2).
3. Ambas disoluciones se mantienen bajo intensa agitación durante unos minutos, para asegurar su completa homogeneización. La Disolución 2 se calienta a 30 °C.
4. Mediante una bomba peristáltica, se traspa la Disolución 1 a la Disolución 2 con una velocidad de 5 mL/min, manteniendo la agitación.
5. Nada más terminar de transferir la totalidad de la disolución, se homogeneiza la suspensión formada durante 20 minutos para después eliminar las aguas madre mediante centrifugación (4200 rpm durante 30 minutos).
6. El sólido recuperado se resuspende en 80 mL de una mezcla AC/ H_2O de 1/1 en volumen durante 20 minutos, y se vuelve a separar mediante centrifugación.
7. Se repite el último paso, incrementando la relación AC/ H_2O a 3/1 en volumen.
8. Finalmente, el sólido se suspende en 80 mL de AC puro (100%) durante 20 minutos bajo intensa agitación, para volverlo a separar por última vez, mediante centrifugación.
9. El sólido obtenido de la última separación se seca a vacío en el rotavapor a 50 °C hasta peso uniforme.
10. Para concluir, se tamiza el sólido obtenido.

3.3 REACCIÓN 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 3.1). Además, 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.

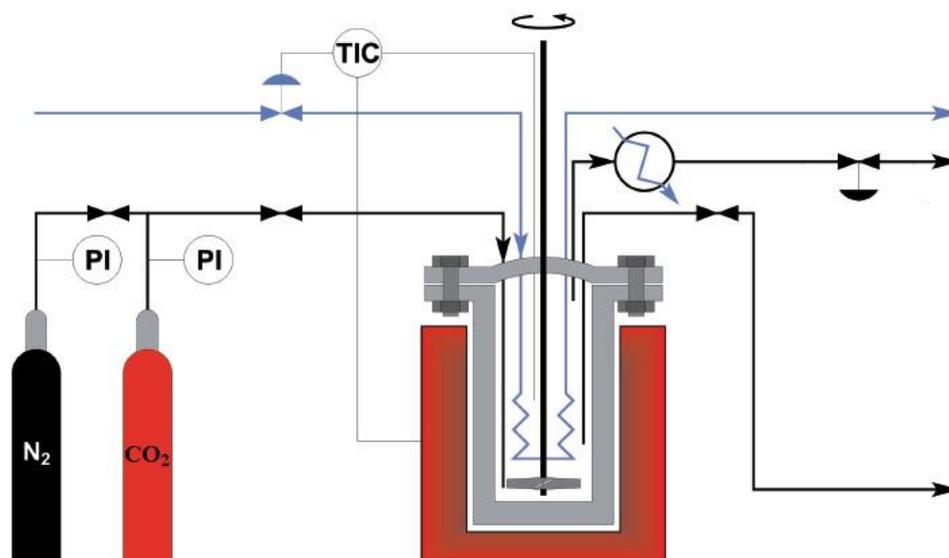


Figura 3.1.- Esquema del equipo utilizado para la reacción de copolimerización.

El equipo consta de una línea de entrada de CO₂ y otra de N₂ para inertizar el reactor durante el pre-tratamiento. Ambas líneas cuentan con un filtro de retención de partículas y una válvula anti-retorno para evitar el retroceso del gas. La línea de salida de gases dispone de un condensador para retener los productos de reacción pesados antes de ser liberados a la atmósfera mediante una válvula manual. La temperatura en el interior del reactor se controla mediante un termopar insertado en una vaina. El equipo cuenta con un serpentín por el que circula agua para poder controlar la temperatura en el interior del reactor. Además, se dispone de un transductor de presión para la medida de la presión en el interior.

Todas las reacciones de copolimerización se han llevado a cabo en las mismas condiciones de operación: 20 bar y 90 °C durante 8 h. La carga de catalizador empleada fue de 250 mg/kg OP y se alimentaron 50 mL de OP. Por otro lado, la presión de operación se mantuvo constante durante la reacción mediante la adición continua de CO₂ a medida que se agotaban los reactivos.

A continuación, se describe el método experimental adoptado para la reacción de copolimerización entre el CO₂ y el OP:

1. Se llena el reactor con la cantidad correspondiente de catalizador y se sella.
2. Para eliminar toda traza de agua que pueda quedar en el reactor y deshidratar el catalizador, se purga con N₂ y se calienta a 90 °C bajo condiciones de presión reducida.
3. Concluido el pre-tratamiento, se deja enfriar el reactor a temperatura ambiente y se procede a la alimentación del OP.
4. Se añaden 10 bar de CO₂ para mantener el OP en fase líquida y se calienta el reactor.
5. Una vez se alcanza la temperatura de reacción, se añade CO₂ extra hasta alcanzar los 20 bar (t=0).

6. Cuando se concluye el tiempo de reacción, se retira la calefacción, se despresuriza el reactor y se sumerge en un baño de hielo para frenar la reacción.
7. El exceso de catalizador DMC se retira mediante filtración.
8. Una vez terminada la reacción, despresurizado y enfriado el reactor, se toma una muestra que se seca en vacío a 40 °C hasta peso constante, para eliminar los restos de OP. La conversión se mide a partir de la pérdida de peso.

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.4.1 Análisis Elemental

El análisis elemental es una técnica de caracterización que proporciona la composición elemental de contenido en C, H, N, S y O presentes en una muestra tanto sólida como líquida. Puede proporcionar tanto información cualitativa sobre cuáles son los componentes presentes, como cuantitativa, ofreciendo sus valores. Puede aplicarse a muestras de carácter inorgánico y orgánico, aunque tiene un mayor enfoque en éstas últimas. El modo de operación se basa en la oxidación completa e instantánea del compuesto o muestra a analizar mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura próxima a los 1000 °C. Los gases resultantes de la combustión (CO₂, H₂O, N₂ y SO₂) se separan mediante técnicas cromatográficas y se miden y procesan teniendo en cuenta el peso de la muestra.

Los experimentos de análisis elemental fueron llevados a cabo por los técnicos de los servicios generales de investigación (SGIker) de la UPV/EHU empleando un equipo Euro EA 3000 Elemental Analyzer de la casa Eurovector. El instrumento se calibró para CHN con un estándar de acetanilida. El análisis de los datos se realizó con el software Callidus®.

3.4.2 Adsorción Física de N₂

La adsorción física de gases, también conocida como fisorción, es una técnica no invasiva en la que los gases se adsorben en el material en cuestión, sin producirse una reacción química. Esta técnica analiza las propiedades texturales, tales como la superficie específica y el volumen o tamaño de poros, mediante la relación que se establece entre un gas (adsorbato) y el sólido (adsorbente). Este proceso puede darse con distintos gases no polares, siendo el más utilizado el nitrógeno (N₂) a su temperatura de ebullición normal (77 K). Este gas entra en contacto con la superficie del sólido previamente desgasificado, generándose fuerzas predominantes del tipo Van der Waals. El equilibrio que se establece entre las moléculas de N₂ que forman la monocapa sobre el sólido depende de la temperatura y presión del gas. Con ello, la relación que se da entre las moléculas adsorbidas y la presión, a temperatura constante, se expresa mediante isotermas de adsorción, que son distintas para cada material. Dependiendo de la geometría de los espacios porosos (Silin y Kneafsey, 2012), la IUPAC clasifica las isotermas de adsorción en 6 tipos diferentes, pudiendo, a su vez, clasificarse también en tres rangos según su diámetro: microporosas para diámetros < 2 nm, mesoporosas entre 2-50 nm y macroporosas > 50 nm.

En 1938, Brunauer, Emmett y Teller desarrollaron el conocido método BET, el cual consiste en la caracterización de superficies por adsorción de gases. La teoría BET mide la cantidad de gas adsorbido en el material poroso en función de la presión del gas, y determina, así, la superficie específica y la textura porosa del material. Por tanto, para describir la distribución de tamaños de los poros que tiene un material o para obtener el volumen de la monocapa (V_M) se puede hacer a través de la ecuación de BET linealizada:

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

donde P es la presión de equilibrio del adsorbato (N_2 en este caso), V es el volumen de gas adsorbido a la presión P , P_0 es la presión de saturación a la temperatura de adsorción, V_M es el volumen de gas adsorbido en la monocapa y C es la constante BET, dependiente de los calores de adsorción de las capas.

Una vez conocida la cantidad de gas adsorbido en la monocapa y el área que tiene una molécula de adsorbato, la superficie específica (S_{BET}) del sólido se puede calcular a través de la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = V_M \frac{N_A}{V_{mol}} A_m \quad (2)$$

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

No obstante, la base teórica del método BET no es aplicable a materiales sólidos microporosos ya que las bases en las que se sustenta no son aplicables a ellos, pudiendo causar errores en el cálculo del área específica de esta clase de materiales. Lo que ocurre cuando se aplica este método a estos materiales microporosos es que al representar gráficamente los valores de $P/[V(P_0-P)]$ frente a P/P_0 , surgen múltiples regiones lineales, haciendo que se establezcan valores diferentes de S_{BET} según el tramo escogido para calcularlo. Por tanto, Rouquerol y cols. (2007) pudieron solventar este inconveniente en la aplicación del método BET para los materiales microporosos mediante el seguimiento de dos simples criterios:

- i. La parte recta seleccionada debe tener una intersección positiva con el eje de ordenadas (C no puede ser negativo).
- ii. El término $V(P_0-P)$ debe aumentar de manera continua junto con la presión relativa P/P_0 .

El término V_M se relaciona con la suma de las moléculas de adsorbato retenidas en los microporos y las moléculas que forman la monocapa en la superficie externa ($V_{M,out}$), por lo que, para obtener el volumen de los microporos, se debe restar el volumen de la monocapa en la zona no microporosa a V_M . Para obtener el valor de $V_{M,out}$, se aplica el método t-plot, desarrollado por Lippens y De Boer (1965). Este método consiste en la representación gráfica del volumen de gas adsorbido (N_2) frente al espesor estadístico (t) de una capa absorbida en una superficie no porosa para cada valor P/P_0 , obteniendo t (en nm) mediante la ecuación de Harkins-Jura (1944):

$$t = \left(\frac{13,99}{0,034 - \log(P/P_0)} \right)^{1/2} \quad (3)$$

Para los materiales sólidos microporosos, la sección lineal de la curva t-plot muestra una intersección positiva con el eje de ordenadas, lo que representa el volumen de los microporos. En cambio, el área externa se refleja en la pendiente de la línea recta. Con este método, se ha podido determinar el área y volumen de los microporos.

Los experimentos de fisisorción de N₂ a 77 K se llevaron a cabo en un equipo ASAP 2020 de Micromeritics. Con el objetivo de liberar los poros de moléculas de agua y/o TBA, todas las muestras se evacuaron a 150 °C durante 10 h previamente a su análisis.

3.4.3 Análisis Termogravimétrico con Espectroscopía de Masas

El análisis termogravimétrico (TG) mide la pérdida o ganancia de masa de una muestra en función de la temperatura. Esta técnica de caracterización se realiza mediante el calentamiento de la muestra a analizar en un ambiente controlado. Con este análisis, se obtiene un termograma, que son las curvas características del análisis termogravimétrico, que ofrece información sobre la variación de masa con el cambio de la temperatura, aunque también puede ofrecer otras curvas denominadas curvas de análisis termogravimétrico diferencial (DTG). Estas curvas se obtienen de la velocidad de pérdida o ganancia de masa y los intervalos de temperatura en que se produce y, mediante su representación, se pueden observar en las curvas unos picos de pérdida de masa que se asocia a la pérdida de compuestos volátiles y a la descomposición del propio polímero.

Asimismo, es frecuente el uso de TG con la espectrometría de masas (MS), que es una técnica analítica de iones que identifica el tipo de compuesto según sea sólido, líquido o gas. La MS permite medir su masa molecular y obtiene información estructural pudiendo, además, ofrecer información cuantitativa sobre su concentración. Para realizar este proceso, es necesaria la ionización de las moléculas para obtener especies iónicas gaseosas, previa vaporización. A continuación, los iones resultantes se aceleran para su separación o análisis en base a la relación entre su masa y su carga. Al utilizar estos dos métodos de manera conjunta, se mejora la caracterización del material, ya que permite una mayor comprensión de los procesos térmicos, con la identificación de los productos gaseosos y la determinación de sus concentraciones con el tiempo.

Los experimentos TG-MS se realizaron en N₂ (50 mL min⁻¹) empleando un equipo SETSYS Evolution de la marca Setaram acoplado a un espectrómetro de masas PR-20 EGA de la casa Hidden Analytical.

3.4.4 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (XRD) permite identificar la estructura cristalina de los catalizadores. Con esta técnica, los rayos X, al tener longitudes de onda muy cortas, pueden penetrar en los materiales sólidos cristalinos y ser difractados por sus átomos en diferentes direcciones. Cuando inciden en el material con un ángulo θ determinado, una parte es dispersada por la capa de átomos de la superficie y la otra parte penetra en la segunda capa, donde se repite el mismo proceso para una tercera capa y sucesivas. La dispersión que se produce desde los centros regularmente espaciados del cristal se acumula y resulta en la difracción del haz. La Ley de Bragg describe de manera matemática las condiciones necesarias para que se produzca la difracción entre los planos de átomos en un cristal.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

donde n es un número entero que indica el orden de reflexión, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia interplanar de la red cristalina y θ es el ángulo resultante del rayo incidente y el plano de dispersión.

Cada material posee un difractograma único, en el cual se representan los picos correspondientes a las reflexiones de los átomos en la estructura cristalina de la muestra y su intensidad y posición. Esta exclusividad se debe a la organización repetitiva de los átomos en la estructura del cristal. Así, con esta disposición atómica, se determinan las longitudes de onda y las direcciones de los rayos X difractados, haciendo posible la elaboración de un patrón de difracción único. El difractograma se representa como un gráfico que muestra la relación entre la intensidad de la difracción del rayo X con la variación del ángulo θ de incidencia.

Los análisis se realizan en los SGIker de la UPV/EHU. Las condiciones de medida establecidas son un barrido angular comprendido en el intervalo de 5 a 40° para 2θ con un tamaño de paso de 0,02° en 2θ . Al igual que en FRX, se estudia el catalizador en forma de polvo y se obtienen los datos mediante el difractómetro Philips X'pert PRO empleando una radiación $K\alpha$ del cobre ($\lambda=1,541874 \text{ \AA}$).

3.4.5 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es un tipo de espectroscopía que utiliza rayos infrarrojos y que, mediante la aplicación de la transformada de Fourier como método matemático, puede identificar y analizar los componentes químicos presentes en una muestra, así como su concentración.

En esta técnica de caracterización, la muestra debe someterse a radiación infrarroja que, al incidir sobre la misma, provoca una interacción con los enlaces intermoleculares y crea vibraciones. En este proceso, la luz incidente se separa en dos haces iguales con dirección a dos espejos diferentes, uno en la misma trayectoria del haz original y otro dispuesto de manera perpendicular. De este modo, se utiliza un detector IR para recolectar los datos espectrales cuando se toman muestras, pudiendo medir la interferencia entre los dos haces de luz. Por tanto, las bandas referidas a los grupos funcionales de las sustancias que se analizan están presentes en los espectros del sistema y muestran una relación entre las distintas intensidades de frecuencia de la radiación infrarroja (mostrando un nivel vibracional distinto) y los distintos compuestos o especies químicas presentes en la sustancia en estudio.

El uso de la transformada de Fourier beneficia al proceso, pudiendo registrar la información espectral completa para todas las longitudes de onda individuales, de forma simultánea, convirtiendo la señal infrarroja en señal eléctrica y representándola gráficamente en forma de espectro infrarrojo. El método FTIR muestra dos principales ventajas si se compara con el convencional: la mejor resolución de sus espectros y su mayor sensibilidad, debida al mayor flujo del haz de luz hasta el detector y a la mejor relación señal/ruido, debida a que se promedian interferogramas.

Los espectros FTIR se obtuvieron en los servicios generales de investigación (SGIker) de la UPV/EHU, empleando un espectrómetro Jasco 4200, a 4 scans por segundo y a una resolución de 4 cm^{-1} . Las muestras se prepararon en forma de pastilla circular, a partir de la combinación del catalizador con KBr en proporción 1/100 en masa. Para ello, la mezcla se molió y prensó en una peletizadora (Specac).

3.4.6 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica molecular que utiliza el efecto Raman para el estudio de la estructura y composición de materiales. El efecto Raman es el fenómeno de dispersión de la luz que acontece cuando se produce un cambio en la frecuencia de la luz incidente causada

por la vibración de las moléculas en un material. Esta técnica utiliza un haz de luz láser con el objetivo de que los fotones incidan sobre las moléculas del material, creando interacciones con la nube de electrones de los enlaces de ésta. Así, se produce una excitación sobre las moléculas y se crean desplazamientos de energía. Con esto, se produce la dispersión Raman específica, que puede ser analizada para obtener información sobre la estructura molecular.

Esta técnica no destructiva se realiza directamente sobre el material en estudio para la caracterización estructural del catalizador Zn-Co DMC. El análisis de espectroscopía Raman se realizó en los servicios generales de investigación (SGIker) de la UPV/EHU, empleando un espectrómetro Renishaw Invia, usando una fuente laser de argón de 514 nm. Las muestras se analizaron en forma de polvo.

3.4.7 Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica que utiliza un microscopio electrónico mediante el cual se puede visualizar la superficie de una muestra en alta resolución. Para esta técnica, se requiere de la generación de un haz de electrones para barrer la superficie de la muestra e iluminarla y, mediante diversos sensores, recolectar las señales que se producen de la interacción de los electrones con la superficie, ofreciendo información de su topografía. Así, se hace posible la reconstrucción de una imagen tridimensional de la superficie sin necesidad de un haz de luz.

Las imágenes SEM fueron tomadas por los servicios SGIker de la UPV/EHU con ayuda de un microscopio Hitachi S4800 operando a un voltaje de 10 kV. Las muestras se montaron en discos de aluminio utilizando cinta de carbono de doble cara y se recubrieron con una capa ultrafina de oro.

3.4.8 Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica de caracterización que permite la visualización de la estructura interna de distintos materiales. Para llevar a cabo esta técnica, se utiliza un microscopio electrónico de transmisión, el cual se beneficia de los fenómenos físico-atómicos que se establecen cuando se envía un haz de electrones con una aceleración dada haciendo que colisione a través de una muestra ultrafina. Los electrones que colisionan con el material se dispersan selectivamente, de manera que, o se desvían de manera brusca, o atraviesan la estructura. Así, mediante la focalización y modulado de las lentes, la información necesaria se registra y se produce una imagen final sobre un dispositivo de carga acoplada (CCD). La información obtenida es una imagen registrada en una escala de grises que corresponden con el grado de dispersión de los electrones incidentes.

El TEM proporciona una visión detallada de la morfología de la muestra de catalizador, pudiendo ofrecer aumentos de hasta un millón de veces el tamaño real y garantizando una muy alta resolución. Las imágenes TEM fueron tomadas en los servicios SGIker de la UPV/EHU, empleando un microscopio electrónico JEOL JEM-1440 Plus equipado con filamentos de wolframio y operando a 1000 kV. Las muestras se dispersaron en agua con ayuda de ultrasonidos, para luego soportar las gotas sobre películas de carbono soportadas en rejillas de cobre.

3.4.9 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica muy útil para la caracterización de superficies sólidas hasta una profundidad de entre 2 y 5 nm. En ella, se crea una respuesta espectral de la superficie de la muestra gracias al uso de un haz de rayos X. Para llevar a cabo esta técnica, se excitan los niveles internos de electrones de la muestra con el haz de rayos de alta energía, lo que hace que se produzca una emisión de fotoelectrones con una energía concreta para dar lugar al espectro de energía. A partir de él, se pueden identificar y cuantificar los elementos que componen la superficie del material, así como extraer información sobre su estado químico.

Los espectros XPS se llevaron a cabo en los laboratorios de los servicios de investigación SGIker de la UPV/EHU. Se empleó un sistema SPECS acoplado al analizador Phoibos 150 1D y una fuente de radiación monocromática DLD (Delay-line detector).

3.4.10 Resonancia Magnética Nuclear

La resonancia magnética nuclear (NMR) es un método espectrométrico que se utiliza para definir las estructuras químicas de los polímeros. Esta poderosa herramienta puede identificar isómeros específicos de posición y estereoisómeros (Robertson y cols., 2006). Además, el análisis NMR es no destructivo y los resultados son tanto cuantitativos como cualitativos, ideales para determinar la composición de compuestos orgánicos a través de la intensidad de los picos (Chen y cols., 2004).

Al situar un núcleo atómico en un campo magnético, su momento magnético se alinea con el campo. La energía necesaria para invertir este alineamiento es dependiente del campo magnético y, en menor medida, del entorno del núcleo. La inversión es un proceso resonante que se produce bajo condiciones específicas, en la que los niveles de energía de transición de los átomos en la molécula se expresan en términos de radiación electromagnética. Por ello, el NMR se fundamenta en la relación que se establece en la variación de magnetización con la frecuencia. Las frecuencias resonantes se utilizan para determinar la estructura molecular y pueden proporcionar información sobre los tipos de carbono y su disposición en la molécula (Cheremisinoff, 1996). Comúnmente se usa para examinar núcleos como ^1H y ^{13}C , ya que son los núcleos que responden mejor a la técnica al ser complementarios entre sí. La ^1H -NMR permite deducir la estructura del esqueleto carbonado a través de los entornos magnéticos de los átomos de hidrógeno, mientras que ^{13}C -NMR se utiliza para determinar el entorno magnético de los átomos de carbono (Duque-Ingunza, 2012).

En este trabajo, se emplea el ^1H -NMR para caracterizar la estructura de los policarbonatos sintetizados además de calcular los parámetros de rendimiento de la reacción de copolimerización. Los análisis se realizaron en SGIker de la UPV/EHU, utilizando el espectrómetro Bruker AV-500 que opera a 500 MHz con cloroformo deuterado (CDCl_3) como disolvente.

3.4.11 Cromatografía de Permeación de Gel

La cromatografía de permeación de gel (GPC) es una técnica de separación analítica que clasifica a las moléculas que componen los polímeros polidispersos en función su peso molecular. Previa calibración, se procede con la técnica inyectando una muestra líquida que se hace pasar a través de un gel rígido poroso localizado en el fondo de la columna cromatográfica. Esta separación se consigue por la diferente interacción de las macromoléculas a través de los

poros del gel. Por un lado, habrá partículas pequeñas que puedan acoplarse fácilmente a los poros del gel con un mayor tiempo de retención pero, por otro lado, habrá otras partículas mayores con más dificultad a encajar y por tanto con menor tiempo de retención. Con el detector de flujo se determina la concentración del polímero a medida que pasa por la columna, pudiéndose relacionar la concentración con el peso molecular.

La GPC requiere del cálculo del valor de peso molecular promedio referido a la cantidad de moléculas (Ec. 5) y referido al tamaño de las mismas (Ec. 6).

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (5)$$

donde N_i representa el número de moléculas y M_i el peso molecular.

$$\bar{M}_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i} \quad (6)$$

La polidispersidad (PDI) de los polímeros hace referencia a los términos anteriores ya que se define como la distribución de tamaños o pesos moleculares de un conjunto de moléculas de una misma muestra. A continuación, se expresa esta relación:

$$PDI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (7)$$

Los análisis de los productos se han llevado a cabo en un cromatógrafo de permeación en gel de la casa Waters. El sistema HPLC Waters Breeze consta de columnas Styragel HR-1 y HR-4, una bomba HPLC binaria 515, un automuestreador Waters 717plus y un detector de índice de refracción Waters 2414. El disolvente utilizado es tetrahidrofurano (THF) y las condiciones de operación 1 mL min^{-1} y 35°C .

4. RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

La estructura que adoptan los complejos DMC viene determinada por el número de coordinación y la geometría que adoptan tanto el anión cianometalato como el metal M^{II} . Normalmente, tanto el anión hexacianocobaltato(III) ($[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$) como el catión $\text{Zn}(\text{II})$ adoptan una geometría octaédrica (Peeters y cols., 2013). Esta estructura se caracteriza por tener seis átomos o agrupaciones de átomos dispuestos alrededor del ion central de una manera ordenada y simétrica. Cuando el complejo Zn-Co DMC se sintetiza en ausencia de agentes complejantes y exceso de la sal precursora de zinc, éste adopta una estructura cristalina cúbica de grupo espacial (Fm-3m). Al emplear exceso de la sal precursora (generalmente ZnCl_2) y TBA como agente complejante en la síntesis, surge una segunda fase monoclinica (grupo espacial P-1) de orden de corto alcance. En esta fase, el Zn adopta una coordinación tetraédrica y su estructura está formada por láminas DMC unidas unas a otras, bien por AC, bien por anión de la sal precursora (NO_3^- , SO_4^{2-} , Ac, etc.), como se puede observar en la Figura 4.1.

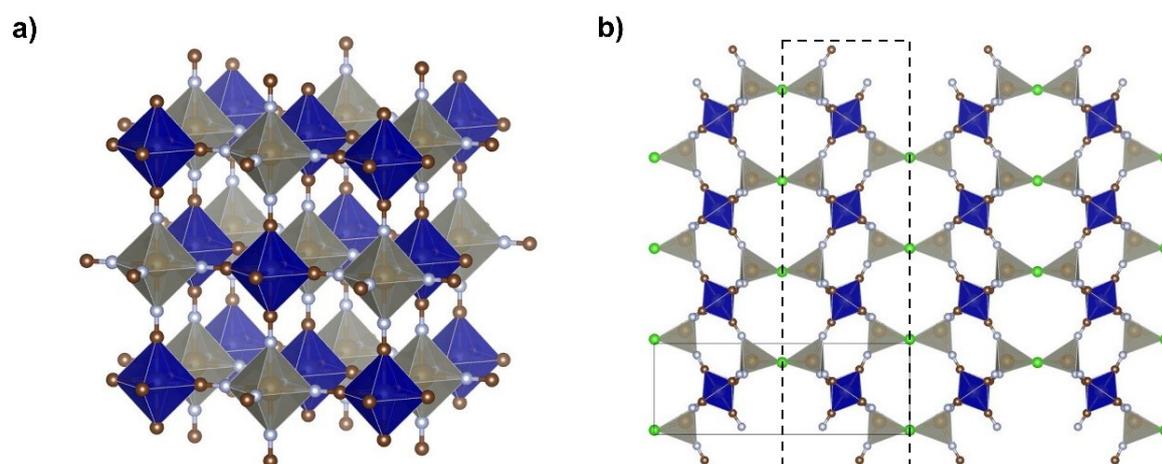


Figura 4.1.- Estructura cristalina de **a)** la fase cúbica y **b)** la fase monoclinica del complejo Zn-Co DMC. La línea punteada señala una de las láminas DMC de la fase monoclinica. Los elementos Co, Zn, C, N y Cl están representados por los colores azul, gris oscuro, marrón, gris claro y verde, respectivamente. Los poliedros muestran el entorno de coordinación de los átomos de zinc y de cobalto.

Es frecuente relacionar el grado de cristalinidad y la heterogeneidad de fases (cúbica/monoclinica) con la actividad catalítica de los complejos DMC (Sebastian y Srinivas, 2015). Por ello, mediante técnicas XRD se han estudiado las características de la estructura cristalina de los distintos catalizadores sintetizados. En los espectros de difracción de la Figura 4.2, se muestran picos característicos de la fase cúbica (■), situados, en 2θ , en $14,9^\circ$, $17,3^\circ$, $24,5^\circ$, $34,8^\circ$ y $39,2^\circ$, aproximadamente. Con relación a los picos de la fase monoclinica (◆), todos ellos son anchos, lo que evidencia un bajo grado de cristalinidad, señal de que el TBA y el anión procedente de la sal de Zn han sido incorporados en la estructura. Solamente se exceptúa el pico localizado a $23,7^\circ$, que corresponde con el plano cristalográfico (110), mostrando que la estructura tiene un orden de largo alcance en la dirección a favor de los planos pero no en la dirección de apilamiento. Como se puede observar, la proporción de fase monoclinica de baja cristalinidad es notoria en los complejos DMC sintetizados con sales de haluro (ZnCl_2 , ZnBr_2 y ZnI_2). Por el contrario, esto no es así en los ZnCo-Ac, ZnCo- SO_4 y

ZnCo-NO₃. De hecho, el ZnCo-NO₃ es completamente cúbico, de acuerdo con su estructura cristalina.

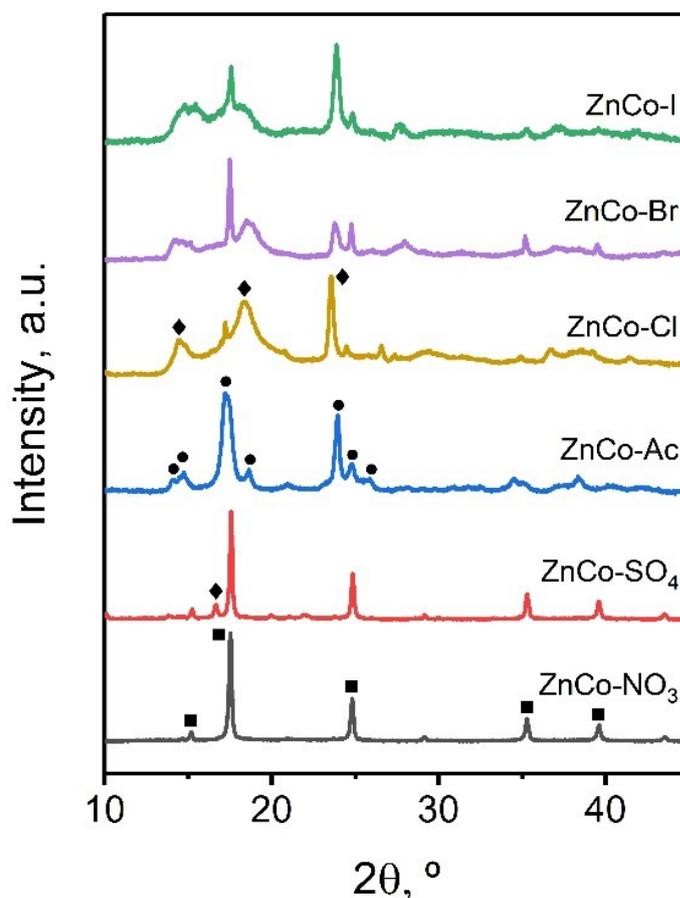


Figura 4.2.- Espectros XRD de los catalizadores. Fase cúbica (■), fase monoclinica P-1 (◆), monoclinica P_{21/m} (●).

La estructura del catalizador ZnCo-Ac es distinta a las anteriores. Este complejo consta de una fase monoclinica de grupo espacial P_{21/m} (Márquez y cols., 2019). Esta fase cristalina está formada por láminas DMC con carga positiva que se conectan entre sí unas a otras mediante aniones de acetato. En cada lámina, el catión Zn(II) adopta una geometría de coordinación tetraédrica, mientras que el anión hexacianocobaltato(III) mantiene su geometría octaédrica. Cabe destacar, también, que en su difractograma se observa un ensanchamiento en los picos que indica un bajo grado de cristalinidad.

La microestructura de los catalizadores sintetizados se estudió en mayor detalle mediante espectroscopía FTIR (Figura 4.3). Los espectros de IR de los hexacianocobaltatos están compuestos por tres bandas vibracionales correspondientes a la unidad octaédrica ([Co(CN)₆]³⁻): $\nu(\text{CN})$, $\delta(\text{Co-CN})$, y $\nu(\text{Co-C})$; y los movimientos de las moléculas de agua, $\nu(\text{OH})$ y $\delta(\text{HOH})$. La posición de la banda $\nu(\text{CN})$ ofrece información fundamental sobre la naturaleza química de los complejos DMC. El ion cianuro libre muestra esta banda a 2080 cm⁻¹. Al coordinarse con el cobalto para dar lugar al anión hexacianocobaltato, en el que las cadenas de cianuro son de carácter terminal (N≡C-Co), la frecuencia de la banda $\nu(\text{CN})$ aumenta hasta 2119 cm⁻¹ (Sebastian y Srinivas, 2014). Al coordinarse con un segundo metal a través de su átomo de N, la frecuencia de la banda $\nu(\text{CN})$ a menudo vira hacia valores mayores. En la Figura

4.3.b se puede observar como la frecuencia de la banda de todos los compuestos sintetizados es superior a la esperada para su precursor monodentado. Por tanto, se puede concluir que todos los compuestos tienen un carácter bidentado. En otras palabras, los grupos cianuro que forman los compuestos sintetizados actúan como puentes de unión entre los metales Zn(II) y Co(III) ($\text{Zn-N}\equiv\text{C-Co}$). Sin embargo, ésta no es la única información que se puede extraer de la banda $\nu(\text{CN})$. Como se puede observar en la Figura 4.3.b, se identifican dos picos dentro de la región $\nu(\text{CN})$, uno a 2177 cm^{-1} y otro a 2194 cm^{-1} . El pico a 2177 cm^{-1} corresponde con el de la fase cúbica (Fm-3m) en la que tanto el Zn(II) como el Co(III) presentan un número de coordinación de seis. El pico a 2194 cm^{-1} se achaca a la fase monoclinica, donde el Zn(II) adopta un número de coordinación de cuatro. La disminución en el número de coordinación se traduce en un aumento en la electronegatividad del catión de Zn(II) lo que, a su vez, incrementa la donación de electrones desde el grupo cianuro al propio catión. Los electrones desapareados que dona el átomo de N tienen un carácter antienlazante con respecto a la unión $\text{C}\equiv\text{N}$. Por tanto, su extracción genera un aumento en la constante de fuerza $\text{C}\equiv\text{N}$ y aumenta la frecuencia a la que se manifiesta la banda $\nu(\text{CN})$ (Karlin, 1997). Esta teoría se ve reforzada por el hecho de que aquellos complejos con una mayor proporción de fase monoclinica tienen una mayor relación de intensidades I_{2194}/I_{2177} .

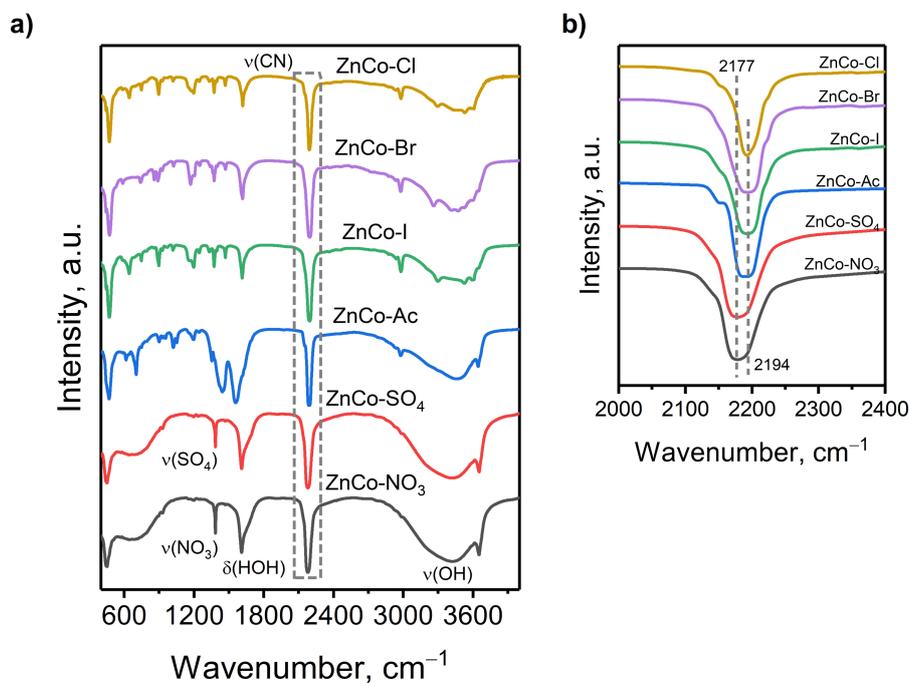


Figura 4.3.- Espectros FTIR **a)** completos y **b)** acotados a la región $\nu(\text{CN})$ de los catalizadores.

En cuanto a las bandas vibracionales correspondientes al agua, en la región $\nu(\text{OH})$ se distingue una banda afilada que se achaca a moléculas de agua coordinadas a átomos de Zn(II) superficiales y una banda ancha correspondiente a moléculas de agua unidas mediante enlaces de hidrógeno. La presencia de TBA se identifica por picos alrededor de 2900 cm^{-1} (estiramiento del CH), 1340 cm^{-1} (flexión del OH) y 1110 cm^{-1} (flexión del 3°-C-O), entre otros (Kipkemboi y cols., 2003). Estas bandas son especialmente visibles en las muestras ZnCo-Cl, ZnCo-Br y ZnCo-I, lo que pone de manifiesto el mayor contenido en TBA de estas muestras. Además, la presencia de múltiples nuevos picos en la región $\nu(\text{OH})$ indica la presencia de nuevos enlaces OH superficiales.

Por último, cabe destacar que las muestras sintetizadas empleando $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y ZnSO_4 muestran sendos picos afilados a 1385 cm^{-1} y 1392 cm^{-1} , respectivamente, que se asocian al estiramiento de los aniones NO_3^- y SO_4^{2-} . La presencia de estos picos confirma la presencia de estos aniones en la muestra final. De manera similar, el complejo sintetizado empleando como sal precursora de $\text{Zn}(\text{II})$ un acetato ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), muestra dos picos a 1442 cm^{-1} y 1557 cm^{-1} relacionados con el estiramiento simétrico $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$ y antisimétrico $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$ del grupo carboxilo.

La región $\nu(\text{CN})$ se estudió en mayor detalle mediante espectroscopía Raman, una técnica complementaria a FTIR que ha demostrado ofrecer mayor resolución a la hora de distinguir distintas bandas vibracionales achacadas al grupo cianuro (Kettle y cols., 2011). La Figura 4.4 muestra la región $\nu(\text{CN})$ de los espectros Raman de los catalizadores DMC sintetizados. Se distinguen hasta cuatro bandas Raman distintas. Aquellas que se manifiesta a 2185 cm^{-1} y 2206 cm^{-1} se relacionan con la fase cúbica, mientras que las bandas a 2198 cm^{-1} y 2221 cm^{-1} se atribuyen a la fase monoclinica (Sebastian y Srinivas, 2014). De nuevo, se puede ver cómo las muestras ZnCo-NO_3 y ZnCo-SO_4 están compuestas, en su mayoría, por la fase cúbica, mientras que el resto de los catalizadores están compuestos mayoritariamente de una fase monoclinica.

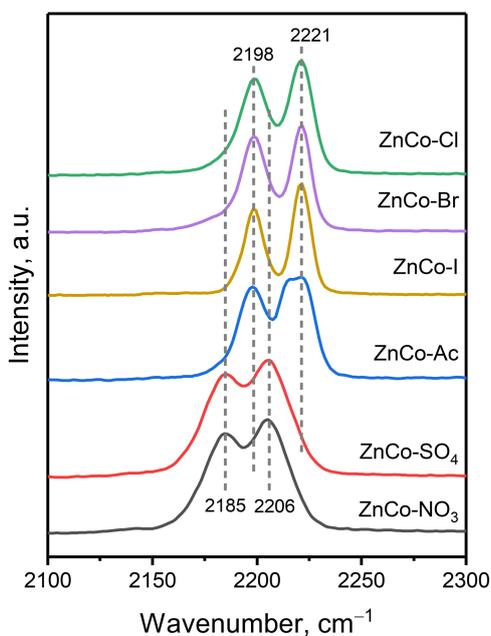


Figura 4.4.- Espectros Raman de los catalizadores.

La morfología de los complejos DMC sintetizados se estudió en mayor detalle mediante microscopía SEM (Figura 4.5) y TEM (Figura 4.6). En las imágenes se aprecia cómo las muestras ZnCo-NO_3 y ZnCo-SO_4 están formadas en su mayoría por partículas pseudocúbicas. Sin embargo, se observan partículas laminares discretas de gran tamaño ($3\text{-}1\text{ }\mu\text{m}$). El complejo ZnCo-Ac está formado por partículas laminares y partículas en forma de filamento, con una anisotropía de forma muy marcada. Ambas se caracterizan por un tamaño de partícula en el rango nanométrico. Las primeras se relacionan con la fase monoclinica P-1, que seguramente se forme por la incorporación de TBA. Las segundas corresponden a la fase monoclinica $\text{P}2_{1/m}$, en la que las láminas DMC se encuentran unidas unas a otras a partir de grupos acetato. En los complejos ZnCo-Cl , ZnCo-Br y ZnCo-I se distinguen partículas pseudocúbicas y/o sin forma, correspondientes a la fase cúbica, y partículas laminares de pequeño tamaño ($200\text{-}500\text{ nm}$),

correspondientes a la fase monoclinica. Por tanto, la heterogeneidad de fases de las muestras queda demostrada a partir de las técnicas de análisis microscópico de TEM y SEM.

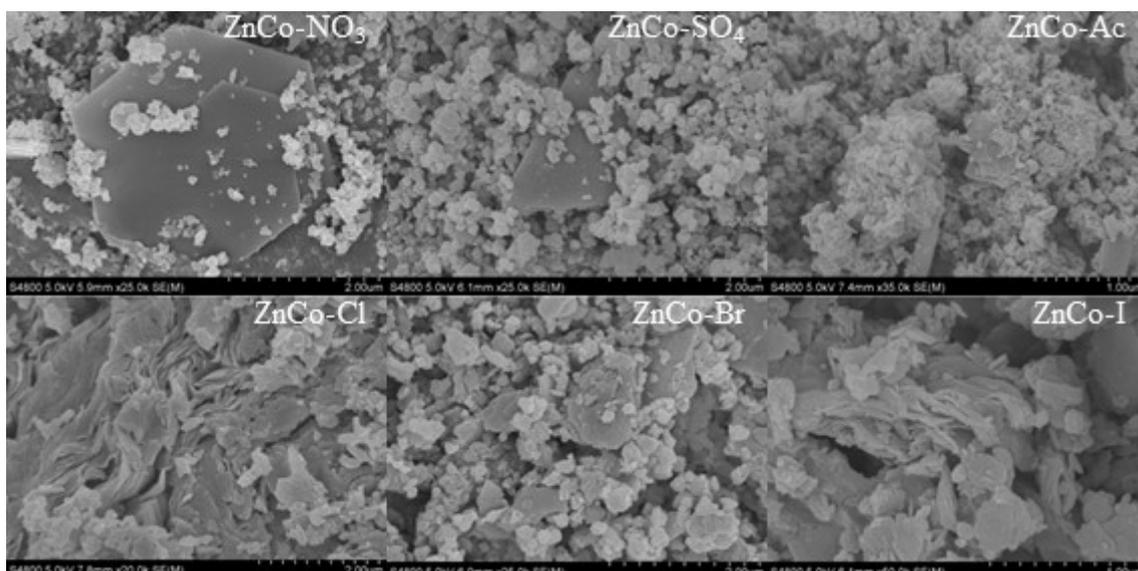


Figura 4.5.- Imágenes SEM de los catalizadores sintetizados.

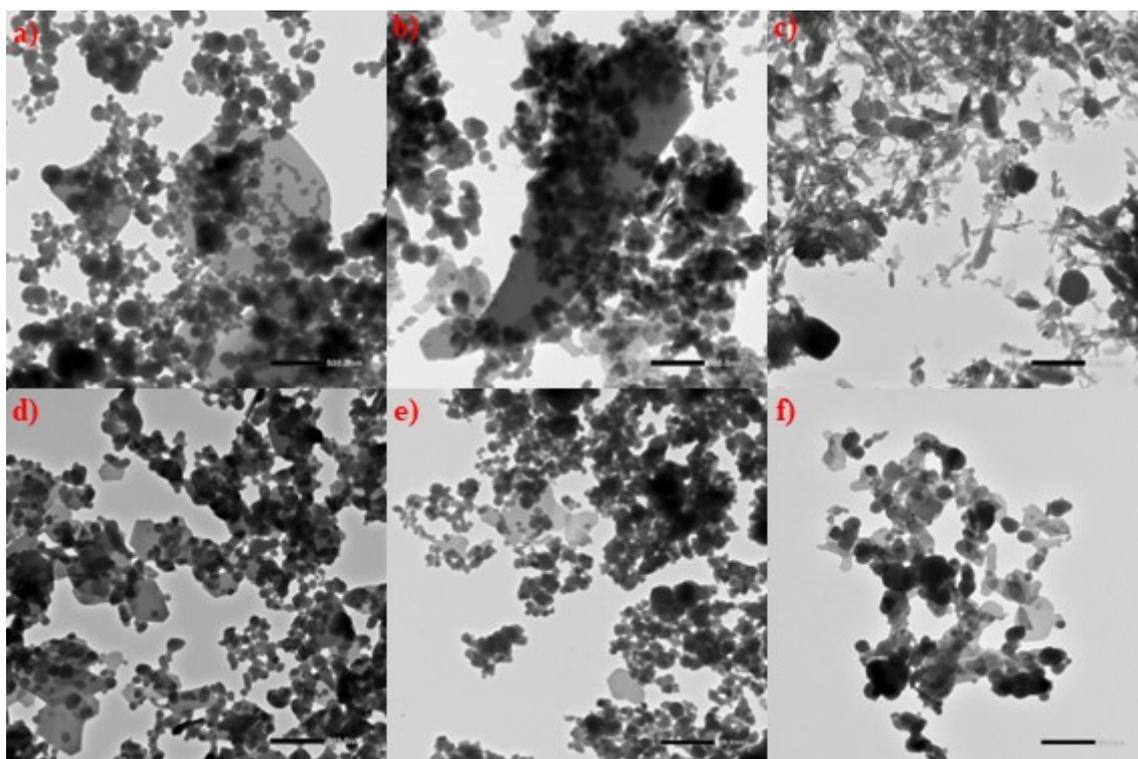


Figura 4.6.- Imágenes TEM de las muestras a) ZnCo-NO₃, b) ZnCo-SO₄, c) ZnCo-Ac, d) ZnCo-Cl, e) ZnCo-Br y f) ZnCo-I.

Las propiedades texturales de los complejos se analizaron mediante adsorción física de N₂. La Figura 4.7 muestra las isotermas de adsorción de los complejos sintetizados. Las muestras ZnCo-NO₃ y ZnCo-SO₄ muestran una isoterma del tipo I, característica de la superficie cúbica, que es de carácter microporoso. El pequeño ciclo de histéresis observado a elevados valores de presión parcial (P/P_0) se achaca a espacios intraparticulares. La muestra ZnCo-Ac, también

muestra un cierto grado de microporosidad, y el ciclo de histéresis se identifica como del tipo H3, que es típico de partículas laminares (Thommes y cols., 2015). Las muestras ZnCo-Cl, ZnCo-Br y ZnCo-I muestran una isoterma de adsorción del tipo I, con un ciclo de histéresis H4. Este tipo de isoterma es típico de estructuras con poros estrechos en forma de hendiduras (Sing y cols., 1985). Esto significa que es indicativo de una fase laminar, como es la fase monoclinica P-1. De hecho, el ciclo de histéresis es más visible en las muestras ZnCo-Cl y ZnCo-I que en la muestra ZnCo-Br, habiendo demostrado las primeras tener un mayor contenido en fase monoclinica, de acuerdo con las técnicas de XRD, FTIR y Raman.

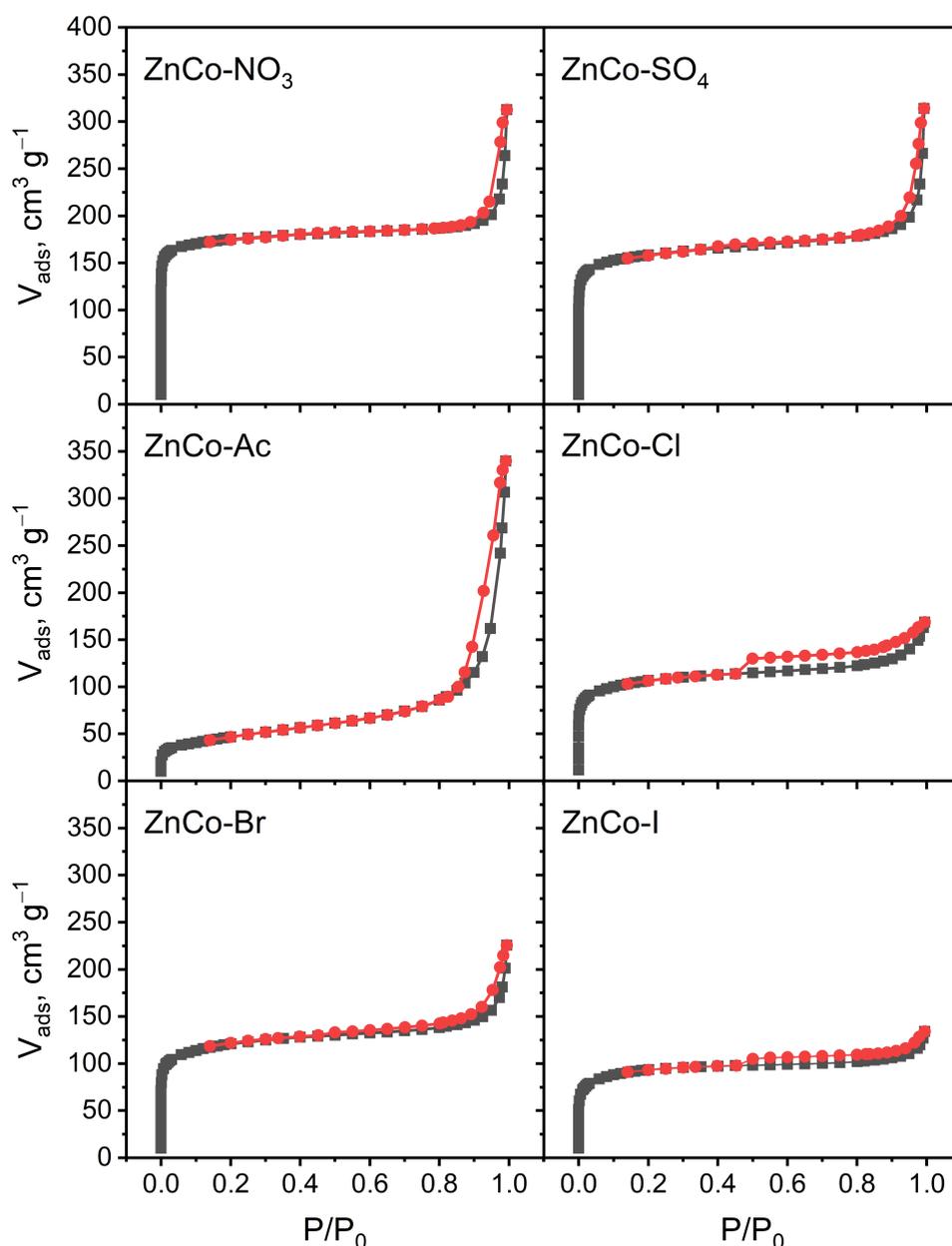


Figura 4.7.- Isothermas de adsorción física de N_2 de los catalizadores.

Todas las muestras tienen cierto grado de microporosidad, que es característico de los complejos ZnCo DMC. A raíz de esta microporosidad, la superficie específica se calculó a partir del método BET (Brunauer y cols., 1938), empleando las correcciones propuestas por Rouquerol y cols. (2007). La aportación de los microporos al volumen y superficie específica

se determinó por medio del método t-plot (Lippens y De Boer, 1965). Los resultados se adjuntan en la Tabla 4.1. Como se observa, la mayor parte la superficie específica de los catalizadores corresponde al interior de los microporos. Sin embargo, por problemas difusionales, ésta no es considerada área efectiva para la reacción de polimerización. El área real disponible es el área externa.

Tabla 4.1.- Propiedades texturales de los catalizadores.

Catalizador	S _{BET} , m ² g ⁻¹	S _{ext} ^a , m ² g ⁻¹	V _T ^b , cm ³ g ⁻¹	V _{micro} ^b , cm ³ g ⁻¹
ZnCo-NO ₃	606	44	0,307	0,232
ZnCo-SO ₄	687	23	0,311	0,267
ZnCo-Ac	165	92	0,250	0,035
ZnCo-Cl	271	17	0,146	0,108
ZnCo-Br	445	34	0,242	0,179
ZnCo-I	334	14	0,171	0,143

a: Determinado a partir del método t-plot (Lippens y De Boer, 1965).

b: Calculado a P/P₀ = 0,95.

El contenido en compuestos orgánicos volátiles de los catalizadores se determinó a partir de la técnica de TG-MS (Figura 4.8). Se observan tres rangos de pérdida de masa distintos. En el primero, el agua se pierde por debajo de los 100 °C (etapa I) mientras que, para los dos rangos restantes, es el TBA el que se pierde, entre 100 y 250 °C (etapa II) y entre 250 y 350 °C (etapa III). En el caso del catalizador ZnCo-Ac, entre 250 y 350°C, lo que se pierde es el grupo acetato (CH₃COO⁻), que se descompone en forma de CO₂ (m/z= 44) y C₂H₃O⁺ (m/z= 43), algo que es común a otros acetatos metálicos (Mansour y cols., 1990). Por encima de 350 °C se registró la descomposición de todos los complejos sintetizados (etapa IV).

En la Tabla 4.2 se registran las pérdidas de masa correspondientes a cada catalizador. La cantidad de TBA está relacionada con la cantidad de fase monoclinica, según los resultados obtenidos mediante XRD. Esto sugiere que el TBA cumple un papel clave en la formación de esta fase. Por ello, se cree que su función, junto con el Cl, es la de mantener las láminas DMC unidas. Asimismo, es importante mencionar que el TBA se pierde en forma de isobutileno (m/z = 41). Esto indica que los centros activos del catalizador catalizan la deshidratación del TBA hacia isobutileno. Por otro lado, la masa del TBA puro (m/z = 59, C₃H₇O⁺), no se encontró en concentración apreciable.

El contenido de TBA calculado a partir de la TG se verificó con el obtenido a partir del AE. Sabiendo que la relación C/N debe ser 1, se aplica la siguiente ecuación:

$$L_{AE} = \frac{C - \frac{M_C}{M_N} \cdot N}{C_{teórico}} \quad (8)$$

donde L_{AE} es la cantidad de ligando (TBA), C y N son el contenido en carbono y nitrógeno determinado a partir de AE; C_{teórico} es el contenido teórico de carbono en el TBA, de acuerdo con la fórmula (CH₃)₃CO; y M_C y M_N son los pesos atómicos del carbono y nitrógeno, respectivamente.

Los valores obtenidos son muy próximos entre sí (coeficiente de correlación de Pearson, r=0,983), lo que valida los resultados de ambas técnicas.

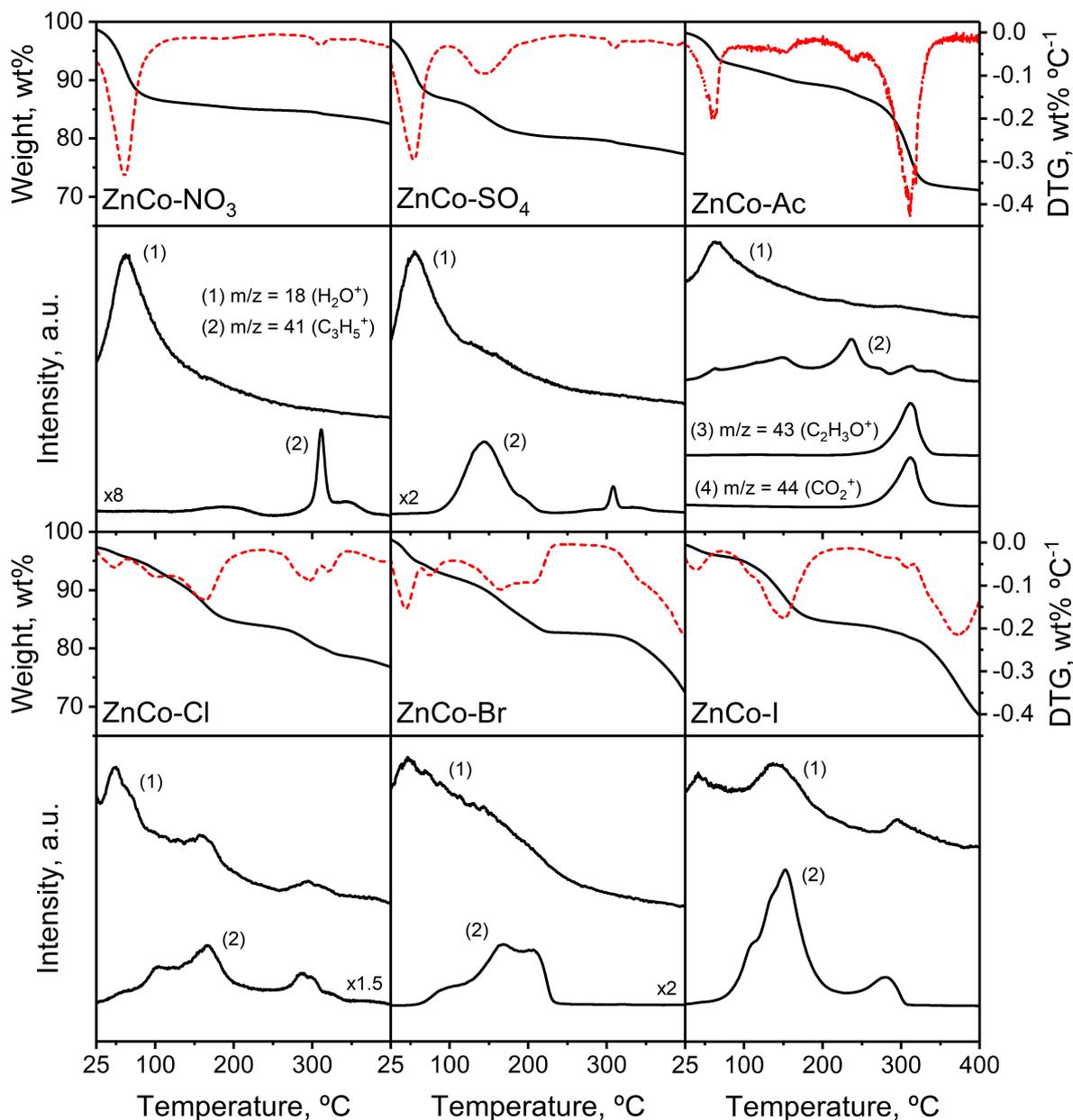


Figura 4.8.- TG-MS de los catalizadores DMC sintetizados.

También se ha caracterizado a los catalizadores Zn-Co DMC con la técnica XPS, obteniéndose la composición cualitativa (Figura 4.9) y cuantitativa Tabla 4.3 de los elementos presentes en la capa superficial del catalizador. Se observa un cierto contenido de Cl, Br y I en las muestras ZnCo-Cl, ZnCo-Br y ZnCo-I, lo que indica que estos aniones se encuentran en la superficie, coordinados a átomos de zinc, formando grupos terminales del tipo $\text{Co-C}\equiv\text{N-Zn-X}$, siendo X cualquiera de los haluros. A la fase cúbica se le asocia la fórmula molecular $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, mientras que a la monoclinica se le asocia la fórmula $\text{Zn}_2[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$). Por ello, el hecho de que la relación superficial Zn/Co sea mayor de 1,5 confirma que hay una combinación de fases en la estructura de los catalizadores. Al mismo tiempo, el hecho de que la relación C/N sea superior a 1 evidencia la presencia de TBA (o CH_3COO^- en el caso del complejo ZnCo-Ac) en la superficie de los catalizadores.

Tabla 4.2.- Resultados TG y contenido en compuestos orgánicos volátiles determinado a partir de esta técnica.

Catalizador	Pérdida de masa, %				m_{Rest} , %	$[H_2O]_{TG}$, %	$[L]_{TG}$, %	$[L]_{AE}$, %
	Etapa I	Etapa II	Etapa III	Etapa IV				
ZnCo-NO ₃	12,8	2,3	1,2	49,9	33,70	12,8	3,5	1,57
ZnCo-SO ₄	13,1	6,8	1,6	45,3	33,17	13,1	8,4	7,37
ZnCo-Ac	7,5	5,4	15,3	50,0	21,85	7,5	5,4	- *
ZnCo-Cl	6,0	10,3	5,2	50,4	28,04	6,0	15,5	12,32
ZnCo-Br	7,1	10,2	2,8	54,8	25,10	7,1	13,0	12,03
ZnCo-I	4,6	11,4	6,0	50,2	27,73	4,6	17,4	15,30

*No se determinó el contenido en el ligando orgánico [L] a partir de AE, dado que no es posible distinguir entre el contenido en C que pertenece al TBA y al ion acetato.

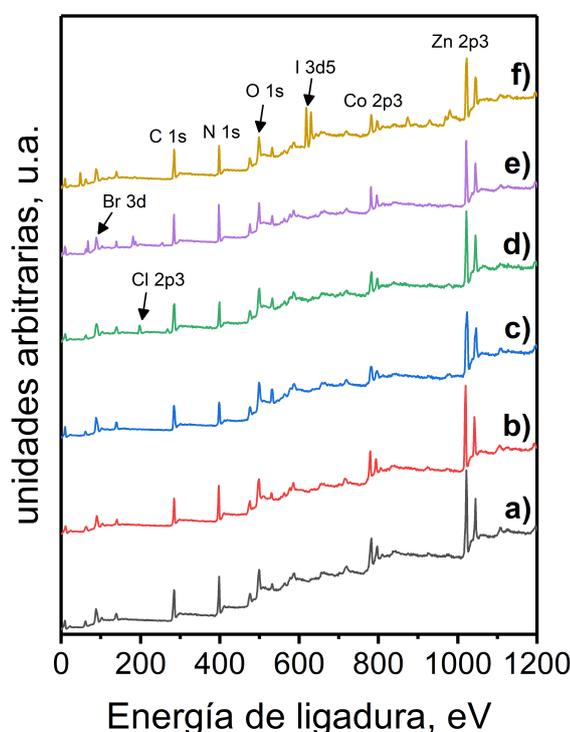


Figura 4.9.- Espectros XPS de a) ZnCo-NO₃, b) ZnCo-SO₄, c) ZnCo-Ac, d) ZnCo-Cl, e) ZnCo-Br, f) ZnCo-I.

Tabla 4.3.- Composición atómica superficial (%) de los catalizadores determinada a partir de XPS.

Catalizador	Zn	Co	Cl	Br	I	C	N	O	Zn/Co	C/N
ZnCo-NO ₃	8,7	5,1	-	-	-	47,6	33,8	4,8	1,73	1,41
ZnCo-SO ₄	9,0	5,2	-	-	-	46,7	34,3	4,8	1,73	1,36
ZnCo-Ac	10,8	3,9	-	-	-	46,0	26,1	13,2	2,77	1,77
ZnCo-Cl	8,2	3,7	6,0	-	-	48,3	26,3	7,5	2,22	1,84
ZnCo-Br	8,6	3,9	-	5,4	-	49,0	27,8	5,3	2,19	1,76
ZnCo-I	8,1	3,9	-	-	4,7	49,4	26,9	7,0	2,09	1,84

4.2 TEST DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

La estructura de los polímeros obtenidos se estudió mediante $^1\text{H-NMR}$. La Figura 4.10 muestra el espectro $^1\text{H-NMR}$ modelo de un PPC obtenido a partir de la copolimerización de CO_2 y OP en presencia de un catalizador DMC. En ella, se representan distintos picos relevantes. Se puede observar que los picos i y j , que se encuentran entre 4,8–5,2 ppm ($A_{5.0}$), y los picos f y g , entre 3,9–4,3 ppm ($A_{4.2}$), se corresponden, respectivamente, con los grupos CH y CH_2 del segmento carbonato. Los picos d y e , comprendidos entre 3,4–3,7 ppm ($A_{3.5}$), pertenecen, respectivamente, a los grupos CH y CH_2 del segmento éter. Por último, los picos b , situados entre 1,3–1,4 ($A_{1.35}$), se asignan al grupo CH_3 del segmento carbonato, y los de a , que se encuentran entre 1 – 1,3 ($A_{1.15}$), corresponden al grupo CH_3 del segmento éter. Por su parte, los picos correspondientes al subproducto de la reacción de copolimerización, el CP, se manifiesta entre 4,4–4,6 ($A_{4.5}$) y 1,4–1,6 ($A_{1.5}$). Adicionalmente, un protón correspondiente al grupo CH de CP se integra en el área comprendida entre 4,0–4,3 ppm.

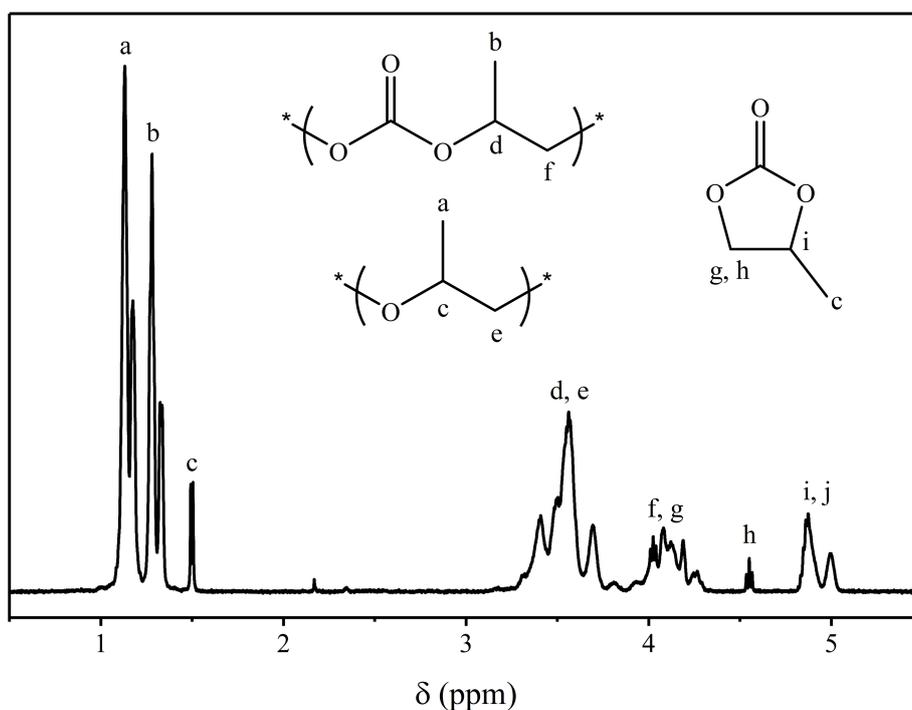


Figura 4.10. - Espectro de $^1\text{H-NMR}$ de un PCA tipo.

El porcentaje molar de unidades carbonato (F_{UC}) en el polímero y el porcentaje másico de carbonato de propileno (W_{CP}), que se genera como subproducto, en el producto final, se obtienen a partir del área de los picos $^1\text{H-NMR}$, según las fórmulas planteadas por Chen y cols. (2008):

$$F_{\text{UC}} = \frac{A_{5.0} + A_{4.2} + 2A_{4.5}}{(A_{5.0} + A_{4.2} \cdot 2 \cdot A_{4.5}) + A_{3.5}} \quad (9)$$

$$W_{PC} = \frac{102 \cdot A_{1.5}}{58 \cdot A_{1.15} + 102 \cdot (A_{1.35} + A_{1.5})} \quad (10)$$

donde 102 es el peso molecular de la unidad carbonato y 58 es el peso molecular de la unidad éter.

Obtenidos los valores de F_{UC} y W_{CP} , se puede calcular la selectividad del CO_2 (S_{CO_2}):

$$S_{CO_2}, \% = \frac{A_{1.35}}{(A_{1.5} + A_{1.35})} \cdot 100 \quad (11)$$

La conversión de OP (X_{OP}) se determinó por gravimetría (Ec. 12) a partir de una alícuota de la mezcla de reacción tomada inmediatamente después de abrir el reactor.

$$X_{OP}, \% = \frac{\text{mol OP alimentado} - \text{mol OP sin reaccionar}}{\text{mol OP alimentado}} \cdot 100 \quad (12)$$

Así bien, los resultados obtenidos a partir del test de actividad se muestran en la Tabla 4.4. Todos los catalizadores sintetizados fueron activos en la reacción de copolimerización entre el CO_2 y el OP. No obstante, la actividad catalítica de los complejos $ZnCo-SO_4$ y $ZnCo-NO_3$ fue tan baja tras 8 h ($X_{OP} < 5\%$) que los polímeros resultantes no fueron caracterizados.

Tabla 4.4.- Resultados de la copolimerización de CO_2 y OP en presencia de los catalizadores $ZnCo-X$ sintetizados.

Catalizador	X_{OP} , %	F_{UC} , %(mol/mol)	W_{PC} , %(m/m)	S_{CO_2} , %	M_n^b (g/mol)	PDI ^b
ZnCo-Ac	12	31,2	7,1	87,0	27600	1,6
ZnCo-Cl	93	11,1	3,5	85,8	8700	2,1
ZnCo-Br	100	16,0	2,7	91,3	16300	1,8
ZnCo-I	95	10,2	4,4	80,6	9200	2,2

^a Condiciones de reacción: 50 mL OP, 10,4 mg catalizador, 90 °C, 20 bar de CO_2 , 8 h.

^b Calculados a partir de GPC.

A pesar del incremento en la relación de síntesis Zn/Co, los complejos $ZnCo-SO_4$ y $ZnCo-NO_3$ mantuvieron su baja actividad, lo que se relaciona con la ausencia de una cantidad apreciable de la fase laminar altamente activa. El complejo $ZnCo-Ac$ mostró una notable incorporación de CO_2 , una selectividad dentro del rango esperado para los catalizadores $ZnCo$ DMC y un elevado peso molecular del polímero obtenido. Su rendimiento catalítico se vio notablemente mejorado con respecto al complejo sintetizado anteriormente, empleando una relación de síntesis Zn/Co= 6. Con todo, la actividad catalítica se mantuvo muy por debajo de la de los complejos $ZnCo-Cl$, $ZnCo-Br$ y $ZnCo-I$. La incorporación de CO_2 varió en el orden $Br > Cl > I$. El rendimiento catalítico fue excelente en los tres casos. Los complejos $ZnCo-Br$ y $ZnCo-I$ muestran una mejora significativa de la actividad en comparación con los complejos sintetizados para una relación Zn/Co= 6. Esta mejora se achaca al aumento de la proporción de la fase cristalina monoclinica frente a fase cúbica.

El complejo $ZnCo-Br$ se erigió, de nuevo, como una alternativa favorable frente el clásico complejo $ZnCo-Cl$. Se requiere realizar un estudio para comparar en mayor profundidad la actividad catalítica de ambos catalizadores, para poder determinar el potencial real del complejo $ZnCo-Br$.

5. CONCLUSIONES

Durante el desarrollo de este proyecto, se han estudiado las propiedades fisicoquímicas de distintos catalizadores Zn-Co DMC, sintetizados empleando seis sales de Zn(II) diferentes bajo una relación Zn/Co= 12 y en presencia de TBA. Su rendimiento catalítico se ha puesto a prueba en la reacción de copolimerización de CO₂ y OP, llegando a establecer relaciones entre las propiedades fisicoquímicas de los complejos y su actividad catalítica.

La simetría y el grado de ordenamiento de la estructura cristalina ha demostrado ser totalmente dependiente de la naturaleza del precursor Zn(II) empleado para la síntesis. Los precursores ZnSO₄ y Zn(NO₃)₂ condujeron a la formación de la clásica fase cúbica Fm-3m de carácter microporoso, y que se caracteriza por un bajo rendimiento catalítico en la reacción de copolimerización de CO₂ y OP. Los precursores compuestos por haluros de zinc (ZnCl₂, ZnBr₂ y ZnI₂) dieron lugar a la generación de una segunda fase cristalina monoclinica, P-1, con un grado de ordenamiento de corto alcance. Por medio de las imágenes TEM y SEM, se observó el carácter laminar de la fase monoclinica. Además, los complejos que mostraron esta fase, de acuerdo con las distintas técnicas empleadas, mostraron un elevado contenido en TBA, que se presupone que forma parte de la estructura como puente de unión entre las láminas de DMC, además de acumularse en la superficie externa. A menudo, en la bibliografía se ha relacionado un elevado contenido en TBA con una elevada actividad para los catalizadores DMC. Por su parte, la muestra ZnCo-Ac, formada a partir de la sal Zn(CH₃COO)₂, estuvo formada por una fase monoclinica de grupo espacial P2_{1/m}, también de cierto carácter laminar. No obstante, las micrografías TEM y SEM demostraron que las partículas de esta muestra poseían una morfología en forma de bastoncillos o nanotubos.

Aunque todos los catalizadores estudiados mostraron actividad durante la copolimerización de CO₂ y OP, los complejos ZnCo-Br, ZnCo-Cl y ZnCo-I fueron dominantes en términos de actividad catalítica. Dicha elevada actividad catalítica se relaciona con la formación de la fase monoclinica de bajo grado de cristalinidad. Destacó el complejo ZnCo-Br que, además de presentar una elevada actividad, demostró tener una elevada capacidad de retención de CO₂, demostrando tener un alto potencial como alternativa al clásico ZnCo-Cl. Los catalizadores ZnCo-NO₃ y ZnCo-SO₄ mostraron una actividad insignificante ($X_{OP} < 5\%$), constatando la baja actividad catalítica de la fase cúbica Fm-3m. El complejo ZnCo-Ac mostró unos resultados prometedores en términos de incorporación de CO₂ y peso molecular del producto resultante. Sin embargo, su actividad catalítica fue baja, mostrando también la escasa actividad de la fase laminar monoclinica P2_{1/m}.

Con relación a los estudios precedentes a éste, en los que la relación de metales Zn/Co era inferior, los resultados obtenidos en este trabajo pueden afirmar que la actividad catalítica de los complejos ZnCo DMC ha mejorado, lo que se relaciona directamente con un incremento en la proporción de fase monoclinica P-1 con respecto a la fase cúbica. En cualquier caso, la tendencia sigue siendo la misma: los catalizadores sintetizados a partir de haluros de zinc son la mejor opción para la copolimerización de CO₂ y OP. No obstante, al contrario de lo promulgado en la bibliografía, el catalizador basado en ZnBr₂ demostró ser una alternativa ventajosa al complejo ZnCo-Cl, igualando a éste en términos de actividad, para una relación Zn/Co= 12 y mejorándolo en términos de incorporación de CO₂.

6. NOMENCLATURA

Letras griegas

λ Longitud de onda incidente, nm

θ Ángulo de incidencia de la radiación, °

Variables y constantes físicas

A_m Área de una molécula de adsorbato, nm²

C Constante BET

$C_{\text{teórico}}$ Contenido teórico de carbono en el TBA

d Distancia interplanar

F_{UC} Contenido molar en unidades de carbono, % (mol/mol)

L Cantidad de ligando (TBA), %

M_n Peso molecular, g mol⁻¹

N_A Número de Avogadro

n Orden de reflexión

P Presión de equilibrio, Pa

P_0 Presión de saturación del adsorbato, Pa

S_{BET} Superficie específica BET, m² g⁻¹

S_{CO_2} Selectividad respecto al CO₂, %

S_{ext} Superficie externa, m² g⁻¹

T_{deg} Temperatura de degradación

T_g Temperatura de transición vítrea

t Espesor estadístico de una película absorbida en una superficie no porosa

V Volumen de gas adsorbido

V_M Volumen de adsorbido en la monocapa

$V_{M,\text{out}}$ Volumen molecular de la monocapa

V_{micro} Volumen de los microporos, cm³ g⁻¹

V_{mol} Volumen molar del adsorbato

V_T	Volumen total de los poros por unidad de masa, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
v	Estiramiento del grupo carboxilo (COO)
W_{PC}	Porcentaje másico de PC, % (m/m)
X_{OP}	Conversión del OP, %

Abreviaturas y acrónimos

AC	Agente complejante
AE	Análisis elemental
CAC	Captura y Almacenamiento de CO_2
Cat.	Catalizador
CAUC	Captura, Almacenamiento y Utilización de CO_2
CCD	Dispositivo de carga acoplada
CO_2eq	Dióxido de carbono equivalente
CP	Carbonato de Propileno
CTA	Agentes de transferencia de cadena
CUC	Captura y Utilización de CO_2
DMC	Complejos bimetálicos de cianuro
DTG	Análisis termogravimétrico diferencial
EDS	Espectroscopía dispersiva de Rayos X
FRX	Fluorescencia Rayos X
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
GEI	Gases de Efecto Invernadero
GPC	Cromatografía de permeación de gel
$^1\text{H-RMN}$	Resonancia magnética nuclear de protón
HDPE	Polietileno de alta densidad
IPCC	Panel Intergubernamental del Cambio Climático
IR	Rayos infrarrojos

IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
LDPE	Poliétileno de baja densidad
MS	Espectroscopía de masas
NMR	Resonancia magnética nuclear
OP	Óxido de Propileno
PC	Polímero de coordinación
PCAs	PoliCarbonatos Alifáticos
PCG	Potencial de Calentamiento Global
PDI	Índice de polidispersidad
PEC	Poliéter carbonato
PET	Tereftalato de polietileno
PP	Polipropileno
PPC	Poli(Carbonato de Propileno)
PS	Poliestireno
PUR	Poliuretano
PVC	Policloruro de vinilo
RAE	Real Academia Española
RSU	Residuos Sólidos Urbanos
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TBA	Terc-butanol
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TG	Termogravimetría
THF	Tetrahidrofurano
TON	Número de ciclos de transformación, g/g _{cat}
XPS	Espectroscopia fotoeléctrica X
XRD	Difracción Rayos X

7. BIBLIOGRAFÍA

Acuerdo de París. Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, 2015. <https://unfccc.int/es/process-and-meetings/the-paris-agreement/el-acuerdo-de-paris>. Fecha de consulta: 06/12/2021.

Alferov, K., Wang, S., Li, T., Xiao, M., Guam, 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.

Almora-Barrios, N., Pogodin, S., Bellarosa, L., García-Melchor, M., Revilla-López, G., García-Ratés, M., Vázquez-García, A. B., Hernández-Ariznavarreta, P., López, N., 2015. Structure, activity, and deactivation mechanisms in double metal cyanide catalysts for the production of polyols. *ChemCatChem.*, 7, 928–935.

Alper, E., Orhan, O. Y., 2017. CO₂ utilization: developments in conversion processes. *Petroleum*, 3, 109–126.

Andrady, A. L., Neal, M. A., 2009. Applications and societal benefits of plastics. *Phil. Trans. R. Soc. B*, 364, 1977–1984.

Artham, T., Doble, M., 2008. Biodegradation of Aliphatic and aromatic polycarbonates. *Macromol. Biosci.*, 8, 14–24.

Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60(2), 309–319.

Cao, H., Wang, X., 2021. Carbon dioxide copolymers: emerging sustainable materials for versatile applications. *SusMat.*, 1, 88–104.

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., 2008. Copolymerization of carbon dioxide and epoxides with a novel effective Zn–Ni double-metal cyanide complex. *J. Appl. Polym. Sci.*, 107, 3871–3877.

Cheremisinoff, N. P., 1996. *Polymer characterization: laboratory techniques and analysis*. Noyes Publications. Westwood, USA.

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.

Darensbourg, D. J., 2019. Chain transfer agents utilized in epoxide and CO₂ copolymerization processes. *Green Chem.*, 21, 2214–2223.

Darensbourg, D. J., Holtcamp, M. W., 1996. Catalysts for the reactions of epoxides and carbon dioxide. *Coord. Chem. Rev.*, 153, 155–174.

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.

Dharman, M. M., Ahn, J. Y., Lee, M. K., Shim, H. L., Kim, K. H., Kim, I., Park, D. W., 2008. Moderate route for the utilization of CO₂-microwave induced copolymerization with cyclohexene oxide using highly efficient double metal cyanide complex catalysts based on Zn₃[Co(CN)₆]. *Green Chem.*, 10, 678–684.

Dong, Y., Wang, X., Zhao, X., Wang, F., 2012. Facile synthesis of poly(ether carbonate)s via copolymerization of CO₂ and propylene oxide under combinatorial catalyst of rare earth ternary complex and double metal cyanide complex. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 50, 362–370.

Duque-Ingunza, I., 2012. Reciclado químico de residuos de PET por glicólisis. Tesis Doctoral, UPV/EHU, Facultad de Ciencia y Tecnología, Departamento de Ingeniería Química, Leioa.

European Bioplastics, 2021. Bioplastics market data. <https://www.european-bioplastics.org/market/>. Fecha de consulta: 18/11/2022.

Fernández-Dacosta, C., Van der Spek, M., Hung, C. R., Oregionni, G. D., Skagestad, R., Parihar, P., Gokak, D. T., Strømman, A. H., Ramirez, 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.

Gao, F., Zhou, Q., Dong, Y., Qin, Y., Wang, X., Xiaojiang, Z., Fosong, W., 2012. Ether linkage in poly(1,2-propylene carbonate), a key structure factor to tune its performances. *J. Polym. Res.*, 19, 9877.

Geyer, R., Jambeck, J. R., Law, K. L., 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.*, 3(7), e1700782.

Greenpeace. Plásticos. <https://es.greenpeace.org/es/trabajamos-en/consumismo/plasticos/>. Fecha de consulta: 19/12/2021.

Harkins, W. D., Jura, G., 1944. Surfaces of solids. XIII. A vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid. *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1366–1373.

Hofmann, J., Gürtler, C., Grasser, S., Wolf, A., 2016. Process for the production of polyether carbonate polyols. Patent No US9315622B2. Washington DC: US Patent Office.

Huang, Y. J., Qi, G. R., Chen, L. S., 2003. Effects of morphology and composition on catalytic performance of double metal cyanide complex catalyst. *Appl. Catal. A: Gen.*, 240 (1-2), 263–271.

IEA, 2021. Carbon capture in 2021: off and running or another false start? IEA, Paris. McCulloch, S. (ed.). <https://www.iea.org/commentaries/carbon-capture-in-2021-off-and-running-or-another-false-start>. Fecha de consulta: 11/12/2021.

Imanishi, N., Morikawa, T., Kondo, J., Yamane, R., Takeda, Y., Yamamoto, O., Sakaebe, H., Tabuchi, M., 1999. Lithium intercalation behaviour of iron cyanometallates. *J. Power Source*, 81, 530–534.

Inoue, S., Koinuma, H., Tsuruta, T., 1969. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide with organometallic compounds. *Die Makromol. Chem.*, 130(1), 210–220.

IPCC, 2018. Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty. Intergovernmental Panel on Climate Change, Ginebra. Masson-Delmotte, V., P. Zhai, H.-O. Pörtner, et al. (eds.). In Press. https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2019/06/SR15_Full_Report_High_Res.pdf.

Fecha de consulta: 04/12/2021.

Jarvis, S.M., Samsatli, S., 2018. Technologies and infrastructures underpinning future CO₂ value chains: A comprehensive review and comparative analysis. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 85, 46–68.

Karlin, K. D., 1997. *Progress in inorganic chemistry*. Vol., 45. Hoboken: John Wiley & Sons.

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. *J. Raman Spectrosc.*, 42, 2006–2014.

Kim, I., Yi, M. J., Lee, K. J., Park, D. W., Kim, B. U., Ha, C. S., 2006. Aliphatic polycarbonate synthesis by copolymerization of carbon dioxide with epoxides over double metal cyanide catalysts prepared by using ZnX₂ (X=F, Cl, Br, I). *Catal. Today*, 111, 292–296.

Kipkemboi, P. K., Kiprono, P. C., Sanga, J. J., 2003. Vibrational spectra of t-butyl alcohol, t-butylamine and t-butyl alcohol + t-butylamine binary liquid mixtures. *Bull. Chem. Soc. Ehtiop.*, 17, 211–218.

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

Langanke, J., Wolf, A., Hofmann, J., Böhm, K., Subhani, M. A., Müller, T. E., Leitner, W., Gürtler, C., 2014. Carbon dioxide (CO₂) as sustainable feedstock for polyurethane production. *Green Chem.*, 16, 1865–1870.

Lee, I. K., Ha, J. Y., Cao, C., Park, D.-W., Ha, C.-S., Kim, I., 2009. Effect of complexing agents of double metal cyanide catalyst on the copolymerizations of cyclohexene oxide and carbon dioxide. *Catal. Today*, 148, 389–397.

Li, X., Meng, L., Zhang, Y., Qin, Z., Meng, L., Li, C., Liu, M., 2022. Research and application of polypropylene carbonate composite materials: a review. *Polymers*, 14, 2159.

Li, Z., Qin, Y., Zhao, X., Wang, F., Zhang, S., Wang, X., 2011. Synthesis and stabilization of high-molecular-weight poly(propylene carbonate) from ZnCo-based double metal cyanide catalyst. *Eur. Polym. J.*, 47(11), 2152–2157.

Lippens, B. C., De Boer, J. H., 1965. Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. *J. Catal.*, 4, 319–323.

Liu, Z., Deng, Z., Davis, S. J., Giron, C., Ciais, P., 2022. Monitoring global carbon emissions in 2021. *Nat. Rev. Earth Environ.*, 3, 217–219.

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.

Mansour, S. A. A., Hussein, G. A. M., Zaki, M. I., 1990. Decomposition of $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and creation of reactive solid surfaces – a spectrothermal investigation. *Reactivity of Solids*, 8, 197–208.

Márquez, C., Simonov, A., Wharmby, M. T., Van Goethem, C., Vankelecom, I., Bueken, B., Krajnc, A., Mali, G., De Vos, D., Baerdemaeker, T. D., 2019. Layered $\text{Zn}_2[\text{Co}(\text{CN})_6](\text{CH}_3\text{COO})$ double metal cyanide: a two-dimensional DMC phase with excellent catalytic performance. *Chem. Sci.*, 10, 4868–4875.

Muthuraj, R., Mekonnen, T., 2018. Recent progress in carbon dioxide (CO_2) as feedstock for sustainable materials development: co-polymers and polymer blends. *Polymer*, 145, 348–373.

Paul, S., Zhu, Y., Romain, C., Brooks, R., Saini, P. K., Williams, C. K., 2015. Ring-opening copolymerization (ROCOP): synthesis and properties of polyesters and polycarbonates. *Chem. Commun.*, 51(30), 6459–6479.

Peeters, A., Valvekens, R., 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.

Penche, G., González-Velasco, J. R., González-Marcos, M. P., 2021. Porous hexacyanometallate(III) complexes as catalysts in the ring-opening copolymerization of CO_2 and propylene oxide. *Catalysts*, 11(12), 1450.

Piernas Muñoz, M. J., Castillo Martínez, E., 2018. Prussian blue based batteries. Springer: Cham, Switzerland.

Pinilla-de Dios, M., Andrés-Iglesias, C., Fernández, A., Salmi, T., Galdámez, J. R., García-Serna, J., 2017. Effect of Zn/Co initial preparation ratio in the activity of double metal cyanide catalysts for propylene oxide and CO_2 copolymerization. *Eur. Polym. J.*, 88, 280–291.

PlasticsEurope, 2020. Plastics-the facts: an analysis of European plastics production, demand and waste data. https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/09/Plastics_the_facts-WEB-2020_versionJun21_final.pdf. Fecha de consulta: 19/12/2021.

Qin, Y., Wang, X., 2010. Carbon dioxide-based copolymers: environmental benefits of PPC, an industrially viable catalyst. *Biotechnol. J.*, 5(11), 1164–1180.

Rabnawaz, M., Wyman, I., Aura, R., Chen, S., 2017. A roadmap towards green packaging: the current status and future outlook for polyesters in the packaging industry. *Green Chem.*, 19, 4737–4753.

RAE (Real Academia Española), <https://dle.rae.es/dióxido>. Fecha de consulta: 09/12/2021.

Rafiee, A., Khalilpour, K. R., Milani, D., Panahi, M., 2018. Trends in CO₂ conversion and utilization: a review from process systems perspective. *J. Environ. Chem. Eng.*, 6, 5771–5794.

Rigamonti, L., Grosso, M., Møller, J., Martínez Sánchez, V., Magnani, S., Christensen, T. H., 2014. Environmental evaluation of plastic waste management scenarios. *Resour. Conserv. Recycl.*, 85, 42–53.

Ritchie, H., Roser, M., Rosado, P. Our world in data based on the Global Carbon Project, 2022. CO₂ and greenhouse gas emissions. <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>. Fecha de consulta: 17/11/2022.

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.*, (45), 5390–5395.

Rouquerol, J., Llewellyn, P., Rouquerol, F., 2007. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? *Stud. Surf. Sci. Catal.* 160, 49–56.

Sebastian, J., Srinivas, D., 2014. Effects of method of preparation on catalytic activity of Co–Zn double-metal cyanide catalysts for copolymerization of CO₂ and epoxide. *Appl. Catal. A: Gen.*, 482, 300–308.

Sebastian, J., Srinivas, D., 2015. Factors influencing catalytic activity of Co-Zn double-metal cyanide complexes for alternating polymerization of epoxides and CO₂. *Appl. Catal. A: Gen.*, 506, 163–172.

Sebastian, J., Srinivas, D., 2017. Double-metal cyanide catalyst design in CO₂/epoxide copolymerization. *Sustainable polymers from biomass*, Cap. 13. Tang, C., Ryu, C. Y. (Eds). Weinheim: Wiley-VCH.

Shen, L., Haufe, J., Patel, M., 2009. Product overview and market projection of emerging bio-based plastics. Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation. Países Bajos: Utrecht University. https://plasticer.de/docs/news/PROBIP2009_Final_June_2009.pdf. Fecha de consulta: 13/02/2023.

Silin, D., Kneafsey, T.J., 2012. Shale gas: nanometer-scale observations and well modelling. *J. Can. Pet. Technol.*, 51 (06), 464–475.

Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Commission on colloid and surface chemistry including catalysis). *Pure Appl. Chem.*, 57, 603–619.

Song, J. H., Murphy, R. J., Narayan, R., Davies, G. B., 2009. Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics. *Philos. Trans. R. Soc. B*, 364(1526), 2127–2139.

Stahl, S. F., Luinstra, G. A., 2020. DMC-mediated copolymerization of CO₂ and PO-mechanistic aspects derived from feed and polymer composition. *Catalysts*, 10(9), 1066.

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodríguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of

surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 87(9-10), 1051–1069.

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. *Philos. Trans. Royal Soc. B*, 364(1526), 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(5), 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.

Varghese, J. K., Park, D. S., Jeon, J. Y., Lee, B. Y., 2013. Double metal cyanide prepared using H₃Co(CN)₆ for high carbonate fraction and molecular weight control in carbon dioxide/propylene oxide copolymerization. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 51, 4811–4818.

Vilcinskas, K., 2020. Carbon dioxide-based polymers: turning carbon emissions into plastic. PRESCOUTER. <https://www.prescouter.com/2020/03/carbon-dioxide-based-polymers-turning-carbon-emissions-into-plastic/>. Fecha de consulta: 09/12/2021.

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(6), 3272–3280.

Wang, X. L., Li, R. K. Y., Cao, Y. X., Meng, Y. Z., 2005. Essential work of fracture analysis of poly(propylene carbonate) with varying molecular weight. *Polym. Test.*, 24(6), 699–703.

Wojdeł, J. C., Bromley, S. T., Illas, F., 2007. Development of realistic models for double metal cyanide catalyst active sites. *J. Mol. Model.*, 13(6-7), 751–756.

Xu, J., Feng, E., Song, J., 2014. Renaissance of aliphatic polycarbonates: new techniques and biomedical applications. *J. Appl. Polym. Sci.*, 131(5), 39822.

Xu, Y., Lin, L., Xiao, M., Wang, S., Smith, A. T., Sun, L., Meng, Y., 2018. Synthesis and properties of CO₂-based plastics: environmentally-friendly, energy-saving and biomedical polymeric materials. *Prog. Polym. Sci.*, 80, 163–182.

Ye, S., Wang, S., Lin, L., Xiao, M., 2019. CO₂ derived biodegradable polycarbonates: synthesis, modification and applications. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2(4), 143–160.

Yoon, J. H., Lee, I. K., Choi, H. Y., 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(3), 631–639.

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(2), 85–100.

Zhu, Y., Romain, C., Williams, C. K., 2016. Sustainable polymers from renewable resources. *Nature*, 540, 354–362.

8. ANEXOS

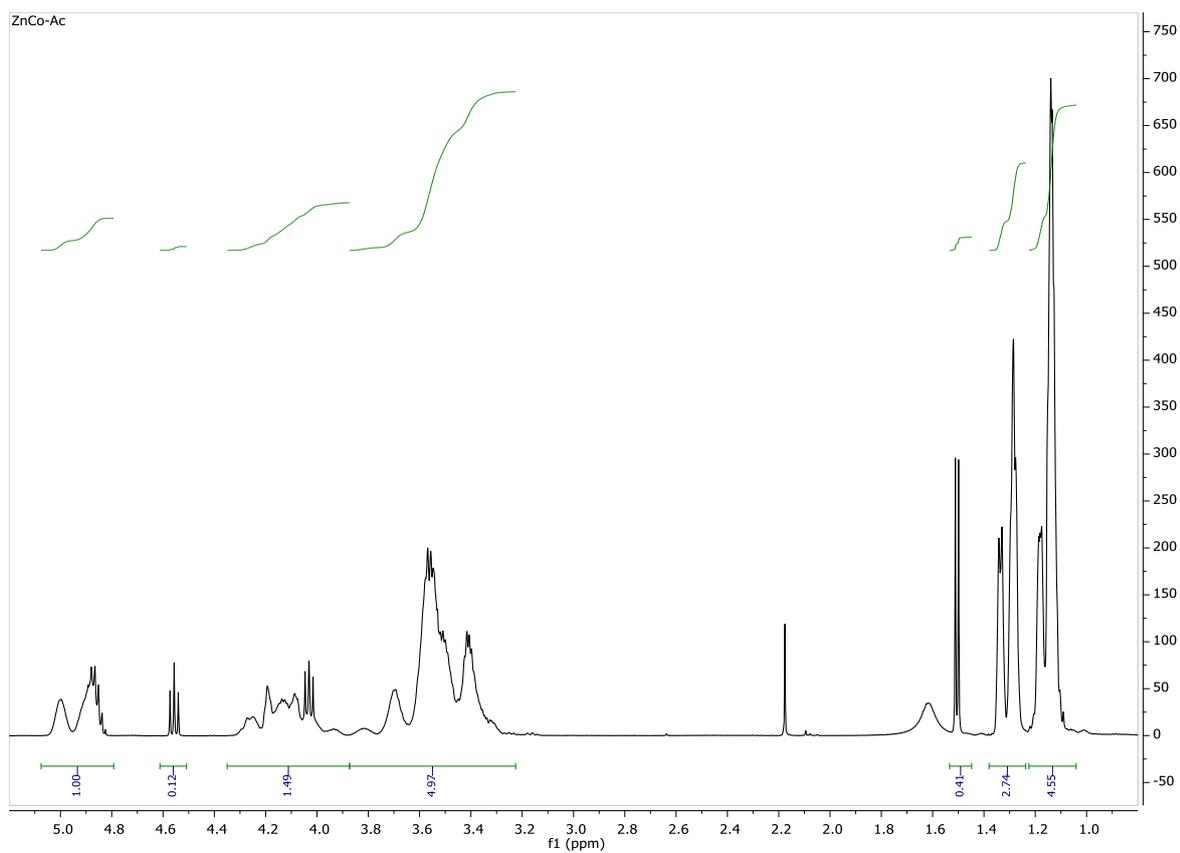


Figura AI.- Espectro $^1\text{H-NMR}$ resultante de la copolimerización de CO_2 y OP en presencia del complejo ZnCo-Ac.

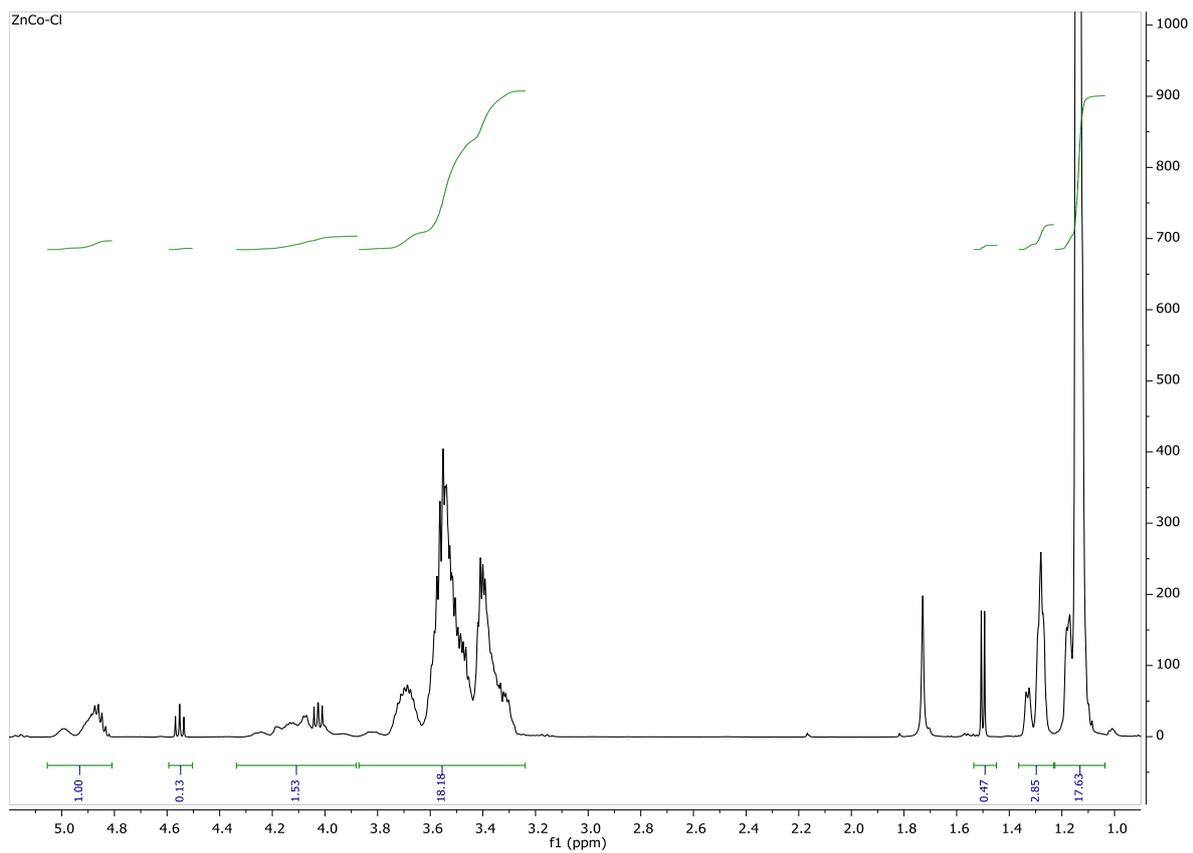


Figura AII.- Espectro $^1\text{H-NMR}$ resultante de la copolimerización de CO_2 y OP en presencia del complejo ZnCo-Cl .

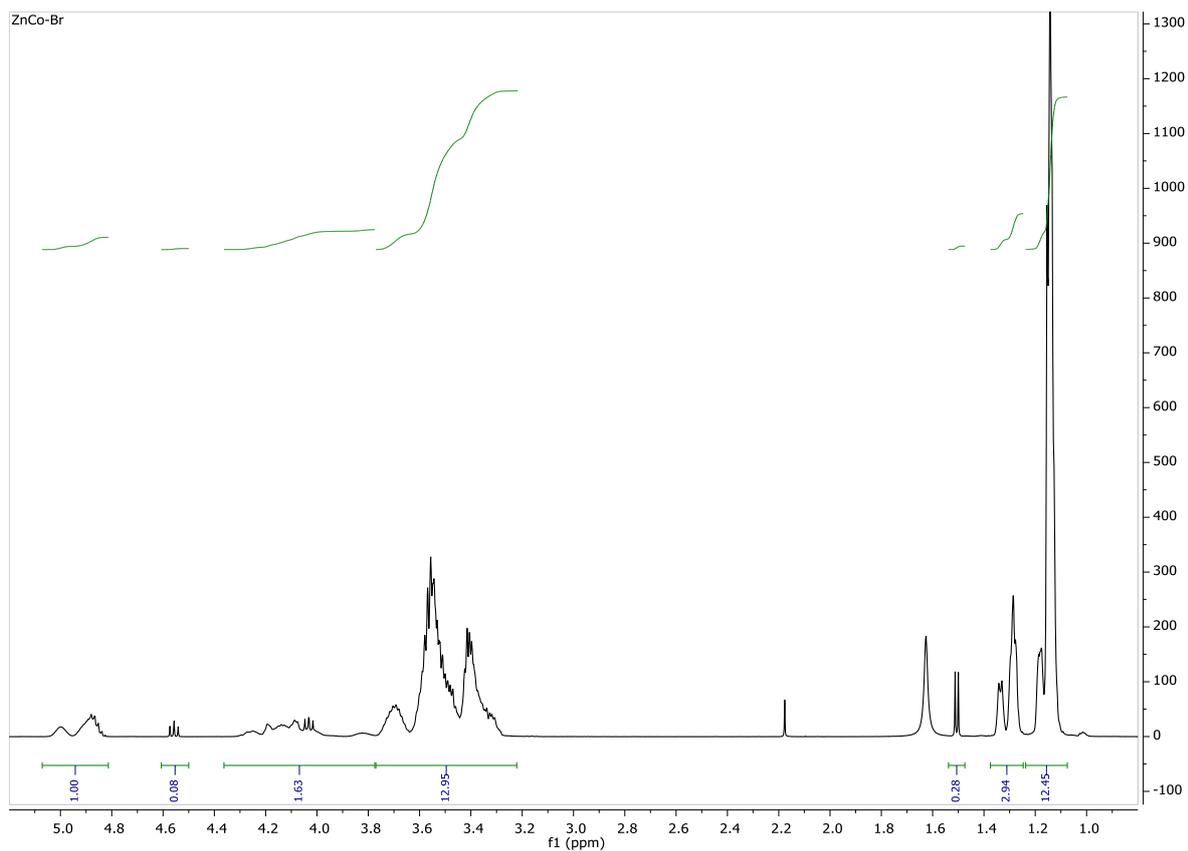


Figura AIII.- Espectro $^1\text{H-NMR}$ resultante de la copolimerización de CO_2 y OP en presencia del complejo ZnCo-Br.

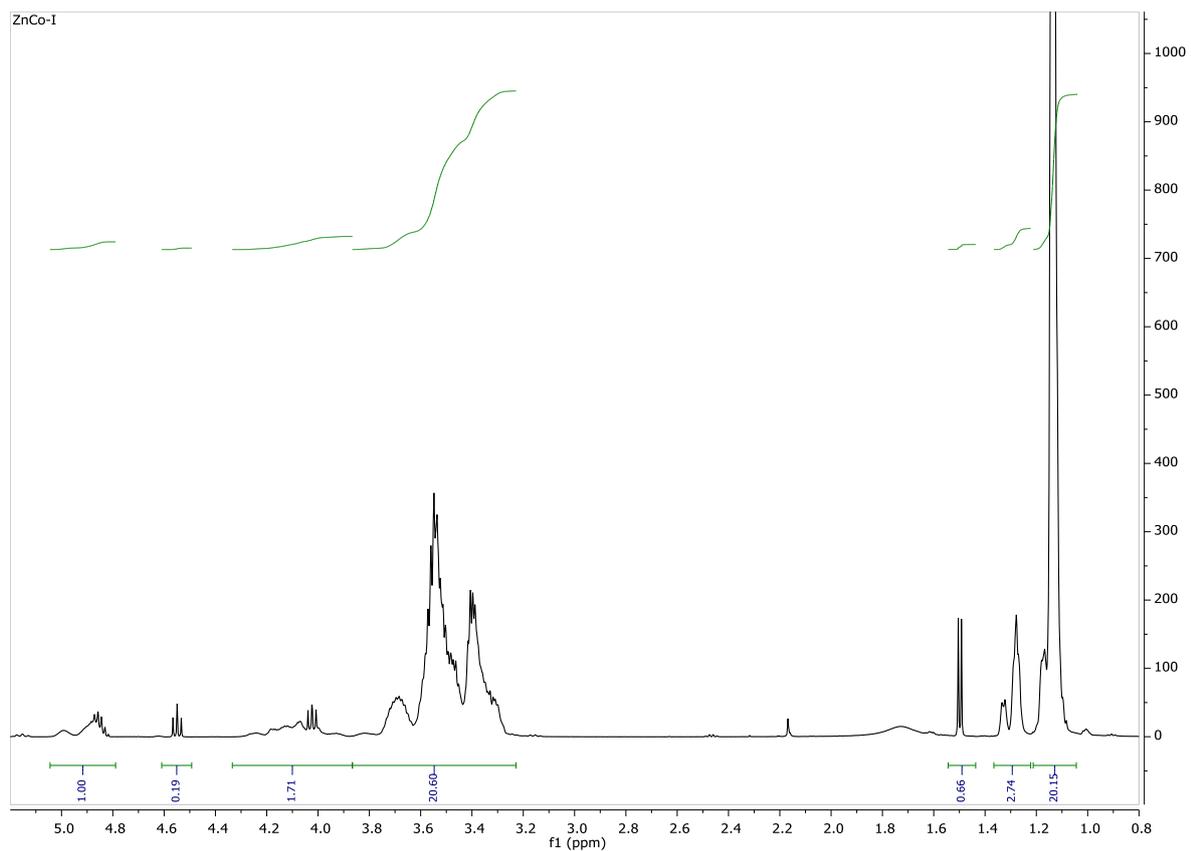


Figura AIV.- Espectro $^1\text{H-NMR}$ resultante de la copolimerización de CO_2 y OP en presencia del complejo ZnCo-I.