

5 MATERIAL CARBONÁCEO TRIDIMENSIONAL SUPERHIDROFÓBICO COMPUESTO Y SU MÉTODO DE PREPARACIÓN

CAMPO DE LA TECNOLOGÍA

La presente invención se encuentra enmarcada en el campo de los materiales carbonáceos
10 compuestos, materiales tridimensionales hidrofóbicos.

ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE

La presente invención hace referencia a materiales porosos tridimensionales hidrofóbicos
y altamente lipofílicos que son empleados para remover hidrocarburos en matrices acuosas
15 de manera selectiva. El desarrollo de materiales absorbentes con selectividad y
especificidad hacia los hidrocarburos consiste en un nicho de investigación relacionado con
la protección del medio ambiente y el desarrollo de tecnologías para reducir el impacto de
los derrames y la contaminación de cuerpos de agua.

En la presente invención, se describe como característica principal del material, la
20 “hidrofobicidad” la cual está definida como la mojabilidad que tiene un material y se
relaciona con la capacidad que tiene el mismo de ser permeado o repeler el agua. La
hidrofobicidad o capacidad de repeler el agua se define bajo la interacción del líquido (agua)
con la superficie del material la cual se indica de acuerdo al ángulo de contacto tangencial
a la curvatura de la gota cuando esta se encuentra sobre el material. Una superficie
25 hidrofílica, por ejemplo, consiste en un material en el cual su ángulo de contacto es inferior
a los 90 ° e indica una alta probabilidad de que el material sea permeado o mojado por el
agua. Por el contrario, un material que exhibe un ángulo de contacto mayor a 90 °, presenta
una menor probabilidad de ser permeado por el agua y por lo general, tiende a repeler. A
medida que el valor del ángulo de contacto aumenta, el material se hace más hidrofóbico
30 hasta valores que superan los 140 ° donde se habla de carácter súper hidrofóbico.

Durante los últimos años, la funcionalización de membranas, materiales porosos,
nanopartículas, polímeros y espumas, ha tenido un papel crucial en la búsqueda de
materiales hidrofóbicos que contribuyan a la mitigación del impacto ambiental generado por
las aguas contaminadas con hidrocarburo. Las espumas hidrofóbicas, por sus propiedades
35 de elasticidad, área superficial, porosidad y baja densidad, son atractivas para este tipo de
aplicaciones y se pueden obtener por tres vías ampliamente exploradas; 1) síntesis de las
espumas empleando monómeros hidrofóbicos, 2) síntesis de las espumas mediante la
funcionalización de plantillas como melamina o poliuretano y agentes hidrofobizantes y 3)
por tratamiento térmico de espumas recubiertas con fuentes de carbono a temperaturas
40 >500 °C en atmósferas controladas con gas inerte como Nitrógeno o Argón.

En ésta última aproximación, la plantilla polimérica debe presentar resistencia a la
temperatura conservando la red tridimensional original, siendo la melamina y el poliuretano,

- 5 los polímeros más aptos y utilizados por su bajo costo. Estudios recientes han demostrado que la incorporación de fuentes de carbono como lignina, asfaltos carbonizados, óxidos de grafeno, entre otros, promueven la superhidrofobicidad en plantillas poliméricas cuando son sometidos a impregnación por “dip-coating” o “inmersión” en solución de fuente de carbono con posterior tratamiento térmico a temperaturas por encima de los 500 °C.
- 10 En 1986, un reporte realizado por Kumasaka y colaboradores “Kumasaka, S., Tada, S., Katsuki, K., Nagamine, R., & Taniguchi, H. (1986). **U.S. Patent No. 4,610,922**. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office”, demuestra que la incorporación de corrientes pesadas del petróleo, naturalmente hidrofóbicas, confieren hidrofobicidad a una plantilla polimérica tridimensional de poliuretano mediante el anclaje químico. Los autores del
- 15 producto tecnológico mencionan además, problemas serios con la hidrofobicidad y flexibilidad del material, que se pierde con el uso del mismo.

En 2018, Zhao y colaboradores “Zhao, P., Wang, L., Ren, R., Han, L., Bi, F., Zhang, Z. & Weifeng, G. (2018). Facile fabrication of asphaltene-derived graphene-polyurethane sponges for efficient and selective oil-water separation. Journal of Dispersion Science and

20 Technology, 39(7), 977-981”, reportaron la síntesis de un material tridimensional hidrofóbico con carácter grafénico basado en poliuretano como plantilla polimérica y asfaltenos como fuente de carbono, obtenido a temperaturas cercanas a los 800 °C en atmósfera de nitrógeno. Este material resultante puede capturar hidrocarburo superficial en agua, exhibiendo valores de absorción de hasta 100 veces su propio peso (100 g/ gramo de

25 material).

Los mismos autores en el año 2019 “Zhao, P., Yao, Q., Zhou, G., Yan, X., Li, S., Dou, X., & Yang, M. (2019). Green preparation of nonflammable carbonized asphalt-melamine sponges as recyclable oil absorbents. Materials Chemistry and Physics, 226, 235-243” demostraron que la incorporación de un asfalto a plantillas poliméricas de melamina y su

30 posterior tratamiento térmico conducen a la formación de espumas hidrofóbicas con capacidad de absorción de hasta 100 g/ gramo de material para hidrocarburos. Los autores reportan rompimiento de la red tridimensional por el tratamiento térmico (500 °C) lo que representa una desventaja para aplicaciones en las cuales el material tridimensional está sujeto a compresión mecánica y alta presión.

35

En concordancia con los reportes mencionados anteriormente, existe un esfuerzo actual para buscar nuevos materiales carbonáceos tridimensionales altamente hidrofóbicos que contribuyan a la mitigación de derrames y a la remoción de hidrocarburos en matrices acuosas, que incorporen materiales de bajo costo como plantillas poliméricas y residuos

40 industriales como fuente de carbono. La característica fundamental y el reto tecnológico de los materiales es que sean costo-efectivos, flexibles y reciclables con el fin de garantizar la extensión de su uso y no generar pasivos ambientales.

5 DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Análisis termogravimétrico del proceso de elaboración de un material carbonáceo tridimensional superhidrofóbico obtenido a 200-1000 °C. Los perfiles de degradación térmica, muestran el proceso de degradación y ruptura generadas por las altas temperaturas y que conllevan a la formación de moléculas altamente condensadas.

- 10 **Figura 2.** Ángulos de contacto y superhidrofobicidad de un material carbonáceo tridimensional superhidrofóbico obtenido a 200-1000 °C. Las fotografías de ángulo de contacto revelan una superhidrofobicidad de un material carbonáceo tridimensional superhidrofóbico con valores que superan los 150 °.

- 15 **Figura 3.** Vista magnificada (estructura tridimensional de un material carbonáceo tridimensional superhidrofóbico obtenido a 200-1000 °C) – SEM-EDX. Se muestra una región específica del material tridimensional donde se aprecia la estructura de los poros, los tamaños de nodo, el ancho de la fibra y la presencia de micropartículas nodales ricas en carbono.

- 20 **Figura 4.** Espectros Infrarrojo (FT-IR) de un material carbonáceo tridimensional superhidrofóbico obtenido a 200-1000 °C. Se describe el perfil de infrarrojo del material tridimensional carbonáceo que evidencia los grupos funcionales presentes en el material y que son responsables de su alta hidrofobicidad.

- 25 **Figura 5.** Espectros Raman de un material carbonáceo tridimensional superhidrofóbico obtenido a 200-1000 °C. El análisis Raman muestra la alta conjugación de las moléculas que constituyen el material tridimensional carbonáceo con una similitud a materiales grafenoides.

- 30 **Figura 6.** Perfil de espectroscopía de fotoelectrón de rayos X (XPS) de un material carbonáceo tridimensional superhidrofóbico obtenido a 200-1000 °C. El espectro XPS exhibe una contribución significativa de dobles enlaces carbono-carbono y carbono nitrógeno, indicando la presencia de moléculas poliaromáticas condensadas altamente hidrofóbicas.

Figura 7. Cinética de absorción de un material carbonáceo tridimensional superhidrofóbico obtenido a 300-1000 °C. Curvas de cinética de absorción del material carbonáceo tridimensional para disolventes orgánicos e hidrocarburos.

35

DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA INVENCION

- 40 El material al que se hace referencia en la presente invención corresponde a una estructura carbonácea tridimensional, obtenida a partir de una fuente de carbono rica en compuestos aromáticos y una matriz polimérica tridimensional, donde éste último componente cumple las veces de plantilla. En la presente invención la plantilla polimérica está constituida por un polímero resistente a la temperatura, rico en nitrógeno, oxígeno y carbono. En la presente

5 invención la plantilla polimérica puede estar constituida por átomos como carbono, nitrógeno, azufre, boro, silicio, cloro, fluor, y que sea resistente a temperaturas en un rango de 200 a 1200 °C.

En la presente invención la fuente de carbono puede ser un derivado aromático rico en carbono, un fondo demex, coque de refinería, coque sintético, un producto de oxidación de la fuente rica en carbono mencionada anteriormente, una fuente natural de carbono, o moléculas puras de carácter aromático. En la presente invención la fuente de carbono puede estar constituida por 1 o "200.000" moléculas aromáticas diferentes en un porcentaje entre 0.1-99.9% y puede contener un componente volátil entre 0.1-99.9% de la fracción total.

15 El material carbonáceo tridimensional al que hace referencia la presente invención se obtiene a través de un proceso de impregnación por inmersión. En la presente invención el proceso de impregnación se puede realizar mediante generación de vapor de la fuente de carbono, impregnación por spray de la fuente de carbono o impregnación por flujo de la solución a través de la plantilla polimérica tridimensional. En la presente invención el material carbonáceo tridimensional después del tratamiento de impregnación, se somete a un tratamiento térmico a temperaturas entre los 30°C y 1200 °C, a diferentes rampas de calentamiento y flujo de gas inerte como Nitrógeno, Helio, Argón, Hidrógeno, una mezcla que contenga al menos uno de los gases anteriormente mencionados, o en atmósferas con oxígeno. El material carbonaceo al que hace referencia la presente invención tiene alta porosidad (30-99.9%) y exhibe un carácter hidrofóbico moderado o superhidrofóbico con ángulos de contacto en un rango de 90-180 °.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

30 Fuentes de carbono

La fuente de carbono a la que hace referencia la presente invención puede provenir de un crudo extrapesado, pesado, medio o liviano. La fuente de carbono puede constituir un coque de refinería, un fondo Demex, un coque sintético, un derivado oxidado de cualquiera de las fuentes de carbono previamente mencionadas, un derivado tratado químicamente de las fuentes de carbono previamente mencionadas (e.g. tratado químicamente mediante el uso de cloro, ozono, bromo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, peróxido de hidrógeno, ácido acético, ácido fórmico, radical TEMPO, agua, ácidos azufrados, ácidos fosforados, ácidos base carbono, ácido fluorhídrico, tratamiento con radicales libres, fotooxidación, oxidación con nanopartículas de TiO₂, de óxido de hierro, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, óxidos de antimonio, óxidos de arsénico, bases carbónicas, agentes oxidantes de metales alcalinos o alcalinotérreos, agentes oxidantes de metales de transición, agentes oxidantes de elementos de los grupos

5 13-18), una fracción pura de moléculas altamente aromáticas o una fracción de refinería rica en moléculas aromáticas (fondos de Unidades de destilación al vacío).

En la presente invención la fuente de carbono puede estar constituida por moléculas con diversos átomos distribuidos como; $C_{1...n}$, $H_{0...n}$, $N_{0...n}$, $S_{0...n}$, $O_{0...n}$, $X_{0...n}$, donde X = halógenos, fósforo, boro, arsénico, silicio, selenio, metales de transición como vanadio,
 10 níquel, hierro, zinc, plata, oro, titanio, cobre, cromo, manganeso, metales alcalinos o metales alcalinotérreos.

En la presente invención la fuente de carbono puede provenir de una materia prima que presentes moléculas aromáticas o moléculas aromáticas oxidadas en un rango de 0.1-99%. En la presente invención la fuente de carbono se usa después de purificación con
 15 disolventes y puede contener otros componentes como una fracción volátil constituida por hidrocarburos de cadena corta o media, residuos de disolvente de lavado, residuos de moléculas altamente azufradas, agua, alcoholes de 1 a 10 átomos de carbono, moléculas oxigenadas de bajo peso molecular compuestas de 1 a 30 átomos de carbono, solventes halogenados (F, Cl, Br, I) de 1 a 40 átomos de carbono. En la presente invención la fracción
 20 no constituyente de la fuente de carbono puede constituir en un porcentaje que varía entre 0.1-99.9% de la composición total.

En la presente invención, la fuente de carbono consiste en una fracción pesada rica en aromáticos obtenida a partir del petróleo. En la presente invención, la fracción pesada rica en aromáticos está conformada por moléculas aromáticas con 1...100 anillos aromáticos
 25 tipo benceno, piridina, pirazina, piperazina, pirimidina, pirrol, tiofeno, cata-condensados o peri-condensados que pueden contener o no, grupos polares de una distribución de pesos moleculares entre 50 y 20000 g/mol. La porción de moléculas que constituyen la fuente de carbono, contienen un número significativo y diverso de grupos polares e.g. NO, NO₂, SO, SO₂, SO₃H, C=O, C-OH, COOH, COOC, C-O-C, C-N-C, C=N-C.

30

Plantilla polimérica

En la presente invención la plantilla polimérica está constituida por un polímero resistente a la temperatura, rico en nitrógeno, oxígeno y carbono. En la presente invención la plantilla polimérica puede estar constituida por átomos como carbono, azufre, boro, silicio, cloro,
 35 fluor, bromo, fósforo, iones metálicos como plata, zinc, sodio, calcio, titanio, litio, metales alcalinos, alcalinotérreos, grupos funcionales que contienen nitrógeno, o una combinación de los componentes previamente mencionados y que la plantilla polimérica resultante sea resistente a temperaturas en un rango de 200 a 1200 °C. En la presente invención, la plantilla polimérica tiene una porosidad entre el 10 y el 99.9% y está conformada por una
 40 red tridimensional compuesta por nodos y fibras, siendo el nodo el punto donde convergen las fibras del material para crear las cavidades que dan origen a la porosidad y baja densidad del material. En la presente invención, las cavidades formadas por las fibras y nodos pueden variar en su tamaño entre 1 nm – 10 mm, las fibras tienen diámetros en un

5 rango de 1 nm a 10 mm. En la presente invención, la plantilla polimérica consiste en un material flexible de tipo polimérico constituido por carbono, oxígeno y nitrógeno que se comprime en rangos entre 0 – 1000 psi. En la presente invención la plantilla polimérica puede contener metales (e.g. titanio, oro, platino, plata, hierro, metales alcalinotérreos, alcalinos, níquel, vanadio, cromo, cobre, tungsteno, cobalto) en concentraciones entre el 0 y el 99.9% en peso. En la presente invención la plantilla tridimensional polimérica puede ser reemplazada por material tridimensional poroso de tipo metálico (e.g. titanio, oro, platino, plata, hierro, metales alcalinotérreos, alcalinos, níquel, vanadio, cromo, cobre, tungsteno, cobalto), o natural (e.g. quitosano, celulosa, lignina, hemicelulosa) que presente densidad entre 0.0001 g/cm³ hasta 10 g/cm³, porosidad entre 0.1 y 99.99%, que resista a la temperatura en un rango entre 100 y 1200 °C y que no se descomponga en temperaturas entre 200 y 800 °C.

Proceso de elaboración

En la presente invención, el método de preparación del material carbonáceo tridimensional hidrofóbico consiste en dos etapas generales; una etapa de impregnación de la plantilla polimérica tridimensional con la fuente de carbono y una etapa de tratamiento térmico que conduce a la formación del material hidrofóbico.

- *Etapas de impregnación de la plantilla*

En la presente invención, la etapa de impregnación de la plantilla por inmersión, consiste inicialmente en que la fuente de carbono se disuelve en un solvente aromático como el tolueno, sin embargo solventes como xileno, mezcla de xilenos, nafta media, nafta pesada, diclorobenceno, nitrobenceno, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dicloroetileno, diclorometano, gasolina, diésel, gasóleo, cloroformo, diclorometano, acetona, n-vinilpirrolidina, n-vinilpirrolidona, etanol, metanol, isopropanol, propanol, dioxano, tetrahidrofurano, agua, butanol, benzofenona, etanolamina, formaldehído, acetofenona, polietilenglicol, o una mezcla que contenga uno o hasta 30 solventes, incluyendo los previamente mencionados pueden ser utilizados para solubilizar la fuente de carbono con resultados semejantes sin afectar significativamente las propiedades fisicoquímicas de los componentes. En la presente invención, también es factible la impregnación mediante una mezcla de solvente orgánico:agua en proporciones que varían entre el 0% y 100% o 100% y 0%. En la presente invención la mezcla de solvente orgánico y agua puede contener surfactante para favorecer la dispersión de la fuente de carbono en una proporción que varía entre el 0.0001 y 50% de la composición final. En la presente invención el material surfactante puede ser de tipo aniónico, catiónico o neutro.

5 En la presente invención, una vez la solución de fuente de carbono ha sido preparada se prosigue a la etapa de la generación de una película de la fuente de carbono sobre la plantilla polimérica a través de un proceso de impregnación mediante la técnica de “inmersión en solución y consiste en;

- 10 a. limpiar la matriz polimérica con disolvente en una proporción volumétrica 1:1-200; es decir por cada unidad de volumen de la plantilla polimérica, se puede lavar con un volumen equivalente entre 1 y 200 veces (e.g. agua, acetona, ácidos minerales inorgánicos, ácidos orgánicos, bases orgánicas, bases de metales alcalinos o alcalinotérreos),
- 15 b. secar la matriz polimérica en un horno a temperatura entre 50 y 1000 °C, a través de vacío a presiones entre 700 y 10 mbar, o en cabina de extracción a condición medioambiental (15 – 35 °C),
- c. impregnación por inmersión del material en la solución que contiene la fuente de carbono, periodo de impregnación entre 1 minuto y 24 horas durante el cual la matriz polimérica entra en contacto con la solución que contiene la fuente de carbono,
- 20 d. extracción de la matriz polimérica y eliminación del exceso de solución por decantación a gravedad,
- e. secado de la matriz polimérica impregnada en horno a temperaturas entre los 30 – 200 °C o con ayuda de sistema de vacío o en cabina extractora a condiciones medioambientales (15 – 35 °C).

25

En la presente invención, la plantilla polimérica se trata alternativamente empleando polímeros como polietilenglicol, polietilenimina, politiofeno, polioles, poliestireno, polipropileno, agentes de transferencia de fase como sales cuaternarias de amonio, ácidos de Lewis basados en boro, bases de Lewis nitrogenadas de carácter orgánico como también sales del ion piridinio, con el objetivo de incrementar la interacción entre el sustrato y la fuente de carbono.

En la presente invención la plantilla polimérica se trata alternativamente mediante un tratamiento térmico primario, previo a la etapa de impregnación por inmersión sin afectar significativamente las propiedades mecánicas y fisicoquímicas del material resultante. En la presente invención, el tratamiento térmico previo a la etapa de recubrimiento por inmersión puede incrementar la interacción entre la plantilla polimérica y la fuente de carbono aromático. En la presente invención, el tratamiento térmico previo a la etapa de inmersión de la plantilla polimérica, se puede realizar a temperaturas entre 100 – 800 °C.

40

El proceso de impregnación por inmersión al que se hace referencia en la presente invención, conduce a la formación de un material compuesto del tipo “plantilla polimérica – fuente de carbono”, que es flexible (1-1000 psi de compresión), se puede tensar (1-1000 psi de elongamiento). El proceso de impregnación por inmersión al que se hace referencia

5 en la presente invención conduce a la formación de una capa de fuente de carbono que puede variar entre 1 nm y 2 mm de espesor.

- *Etapas de tratamiento térmico*

10 El material tridimensional carbonáceo e hidrofóbico al que hace referencia la presente invención, se obtiene después de realizar un tratamiento térmico de la plantilla polimérica recubierta con la fuente de carbono. El tratamiento térmico que se realiza durante la elaboración del material tridimensional de la presente invención, ocurre a través de una rampa de calentamiento en un horno equipado con flujo de gas inerte la cual comprende; elevación de la temperatura en una atmósfera inerte a un flujo entre 1.0 - 10000 mL/min, desde la temperatura ambiente hasta una temperatura entre 150 - 350 °C a una razón de 0.01 - 400 °C/min, una isoterma a dicha temperatura durante un periodo en el rango de 0-500 minutos con el fin de eliminar humedad y residuos de disolvente. Posterior a la isoterma, la plantilla polimérica recubierta de la fuente de carbono se somete a una rampa de calentamiento a una razón de 0.01-200 °C/min hasta alcanzar la temperatura final de 20 tratamiento entre 200-1500 °C, temperatura a la cual se procede con una isoterma durante un periodo comprendido entre 0 y 48 horas.

En la presente invención las etapas realizadas durante el tratamiento térmico se llevan a cabo en atmósfera inerte de nitrógeno (N₂), sin embargo gases inertes como el helio (He), argón (Ar), Xenon (Xe), dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO) o hidrógeno (H₂) pueden ser empleados para dicho fin, en su forma pura o una mezcla de uno hasta 25 diez tipos diferentes de gases inertes, en proporciones iguales, o entre el 1 y el 50% de cada uno de ellos en la composición final, a flujos que oscilan entre 1.0 y 10000 mL/min y que dependen estrictamente de la dimensión del experimento. En la presente invención, el En la presente invención, el tratamiento térmico que conduce a la formación del material 30 tridimensional hidrofóbico se realiza en un horno de equipado con una cámara de calcinación de un volumen entre 10 cm³ hasta 100 m³, equipado con sistemas de inserción de gas inerte y con la capacidad de alcanzar temperaturas en un rango establecido de 100 a 1800 °C.

- 35 • *Características del material carbonáceo tridimensional superhidrofóbico*

El material carbonáceo tridimensional al que hace referencia la presente invención exhibe una porosidad entre el 1 y el 99.9%. La densidad del material carbonáceo tridimensional que se relaciona en la presente invención está en un rango de 0.0001 g/cm³ hasta 10 g/cm³. En la presente invención, la densidad del material carbonáceo tridimensional y la porosidad 40 en un sistema de celda abierta, conlleva a una gran afinidad hacia los hidrocarburos. El material carbonáceo tridimensional que se relaciona en la presente invención exhibe valores de ángulo de contacto entre 50 y 170 °.

5

El material carbonáceo tridimensional superhidrofóbico que resulta de dos etapas principales; la primera de impregnación y la segunda de tratamiento térmico, tiene una capacidad máxima de absorción de hidrocarburos entre 1 y 400 g.g⁻¹. El material carbonáceo tridimensional superhidrofóbico al que hace referencia la presente invención,
10 absorbe hidrocarburo contaminante. El material también es afín a solventes orgánicos como xileno, mezcla de xilenos, nafta media, nafta pesada, diclorobenceno, diclorobenceno, nitrobenzeno, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dicloroetileno, diclorometano, gasolina, diésel, gasóleo, cloroformo, diclorometano, acetona, n-vinilpirrolidina, n-vinilpirrolidona, etanol, metanol, dioxano, tetrahidrofurano, butanol, benzofenona, etanolamina,
15 formaldehído, acetofenona.

La disposición geométrica del material en dispositivos diseñados para la remoción de contaminantes en matrices acuosas que consiste;

- 20 a. Cualquier disposición geométrica que permita la captura y remoción de contaminantes superficiales en matrices acuosas
- b. La disposición geométrica vertical que permite mediante mecanismo de succión continua, la remoción de hidrocarburo superficial en una matriz acuosa
- c. La disposición tubular del material carbonáceo tridimensional hidrofóbico para la remoción de contaminantes por flujo y contacto con lecho fijo
- 25 d. La geometría de la remoción de contaminantes por flujo y contacto por lecho fijo que puede consistir en cualquier arreglo geométrico que permita el flujo a través del material desde un punto a hasta un punto b

EJEMPLOS

Ejemplo 1: *síntesis de un material carbonáceo tridimensional a partir de una plantilla polimérica y una fuente de carbono aromático del petróleo.*

10 Preparación de precursores

Se describe en el siguiente ejemplo, la síntesis de un material carbonáceo tridimensional bajo el siguiente procedimiento: la plantilla polimérica se moldea en dimensiones de 3 cm x 3 cm x 4 cm, posteriormente se realiza lavado con acetona o cualquier solvente orgánico o peróxido de hidrógeno o agua (pH 0-14), durante un periodo de inmersión entre 0 y 200 horas. La plantilla tridimensional se extrae del solvente y se dispone a secado en un horno a una temperatura de 30-100 °C durante 0-200 horas. En un recipiente equipado con un agitador magnético se prepara una solución que contiene fuente de carbono a una concentración de 0.01 – 10%, en solvente orgánico. La solución resultante de fuente de carbono se agita por un periodo de 0-72 horas con el fin de homogenizar y disolver completamente la fuente de carbono.

Impregnación del material

La plantilla polimérica se sumerge dentro de la solución de fuente de carbono y se deja en reposo por un periodo de 0-30 minutos que garantiza la interacción química entre las moléculas que conforman las fibras de la plantilla polimérica y las moléculas que contiene la solución de fuente de carbono. Una vez cumplido el tiempo de inmersión la matriz polimérica se retira de la solución y se decanta por gravedad, este proceso se realiza manualmente y puede ser llevado a cabo empleando una centrífuga. La plantilla polimérica impregnada que resulta del proceso de inmersión se dispone en un horno a una temperatura de 30-120 °C y se deja secar en cabina de extracción por un periodo de 0-48 horas. Como resultado, la plantilla polimérica absorbe un 0-70% en peso de la fuente de carbono.

Tratamiento térmico

La plantilla polimérica impregnada con la fuente de carbono aromático se dispone sobre un recipiente y se introduce en un horno tubular de cuarzo equipado con una entrada de gas inerte (nitrógeno) a un flujo continuo de 50-500 mL/minuto. La plantilla polimérica se ubica en el centro del horno tubular donde se concentra el calor. El tratamiento térmico que se menciona en este ejemplo está compuesto de los siguientes segmentos: una rampa hasta 100-400 °C, una isoterma a ésta temperatura durante un periodo de 0-270 minutos que ayuda a eliminar impurezas, solventes y humedad, una rampa hasta los 200-1000 °C a una razón de 1-50 °C/minuto y una isoterma a dicha temperatura durante un periodo de 0-270

5 minutos, etapa donde ocurre parte de la descomposición de la matriz polimérica y el “thermal annealing” que conduce a la formación de la capa hidrofóbica sobre las fibras de la plantilla polimérica.

Características del material

10 Durante el proceso de tratamiento térmico, la plantilla polimérica y la fuente de carbono sufren un proceso de descomposición con desprendimiento de material que puede variar entre el 0-99%. En la figura 1, el perfil de degradación mediante análisis termogravimétrico para el material obtenido en el ejemplo 1, muestra una pérdida del 47% de la masa inicial que consiste en la degradación de la plantilla y el desprendimiento de volátiles de la fuente
15 de carbono. En la figura 1 (derecha), el perfil de degradación y análisis termogravimétrico siguiendo la norma astm 4530 muestra una pérdida de peso del 30% en la rampa hasta los 500 °C con posterior pérdida del 90% de la masa después de la exposición a oxígeno.

En la presente invención, el material carbonáceo tridimensional obtenido bajo el procedimiento del ejemplo 1, exhibe una alta hidrofobicidad. La hidrofobicidad de un
20 material se define como la capacidad de repeler agua o “efecto hoja de loto”, y su valor numérico se establece como el ángulo θ que se forma cuando la línea tangencial al borde de la gota corta el plano horizontal en cualquiera de los dos puntos de contacto de la gota. Por definición, los materiales que exhiban un ángulo de contacto inferior a los 90° son hidrofílicos, aquellos que tengan un ángulo de contacto entre 90-150° se consideran
25 hidrofóbicos y aquellos que exhiban ángulos de contacto por encima de los 150° se consideran superhidrofóbicos. En la presente invención, el material carbonáceo tridimensional superhidrofóbico que se obtiene en el ejemplo 1, presenta la propiedad de “superhidrofobicidad” con un ángulo de contacto de 149-165 ° (figura 2).

En la figura 3, las imágenes magnificadas obtenidas a través de la técnica de microscopía
30 de barrido electrónico muestran que el material carbonáceo tridimensional superhidrofóbico obtenido en el ejemplo 1, exhibe tamaños de poro que oscilan entre las 1-500 micras, grosor de fibra de entre 1 nm – 100 μ m y micropartículas nodales de fuente de carbono entre 1 nm - 500 μ m. En la presente invención, las micropartículas que se forman en el nodo están constituidas por moléculas altamente aromáticas las cuales tienen por característica una
35 alta hidrofobicidad. En la presente invención estas moléculas aromáticas obedecen a un dominio tipo coque dopado con nitrógeno, evidenciado por el análisis elemental:

Elemento	Porcentaje
Carbono	50-80%
Nitrógeno	0-20%
Hidrógeno	0-10%
Azúfre, Oxígeno, otros elementos	0-10%

Tabla 1. Composición elemental del material carbonáceo tridimensional resultante del tratamiento térmico de la plantilla polimérica y la fuente de carbono.

5 En la presente invención, el dominio molecular tipo coque N-dopado del recubrimiento de las fibras y las partículas formadas en el material carbonáceo tridimensional hidrofóbico exhibe alta aromaticidad, evidenciado por las bandas de deformación C-H aromático que se observan en la región entre los 700-800 cm⁻¹ en el espectro infrarrojo (figura 4). En la presente invención el espectro de infrarrojo (Figura 4) exhibe señales correspondientes a

10 dobles enlace carbono-carbono (C=C) y a los enlaces C-H. El material carbonáceo tridimensional hidrofóbico al que hace referencia el ejemplo 1 de la presente invención, exhibe un dominio aromático evidenciado por la señales características en el espectro raman (figura 5), donde se aprecian señales correspondientes a anillos aromáticos fusionados y diámetros de núcleo aromático en un rango de 1.0 – 4 nm. El material

15 carbonáceo tridimensional hidrofóbico al que hace referencia el ejemplo 1, exhibe moléculas aromáticas superficiales ricas en carbono que obedecen a un dominio aromático evidenciado por las señales obtenidas en experimentos de espectroscopía de fotoelectrón de rayos X (figura 6).

En la presente invención, por las características químicas, fisicoquímicas, estructurales y

20 mecánicas del material carbonáceo tridimensional hidrofóbico que se deriva del ejemplo 1, donde; el material resultante es altamente hidrofóbico y lipofílico demostrando una afinidad a la captura de hidrocarburos y solventes orgánicos, grasas y aceites y contaminantes en general, puede ser empleado para la remoción efectiva de estos contaminantes en matrices acuosas como se discute en los ejemplos 4 y 5.

25 En la presente invención, el material carbonáceo tridimensional hidrofóbico presenta un conjunto de propiedades relevantes que se encuentran enunciadas en la tabla 2.

Propiedades del material carbonáceo tridimensional hidrofóbico	
Color	Negro
Densidad	0,001 – 0,99 g/cm ³
Porosidad	0-99.9%
Punto de fusión	100 – 1200 °
Temperatura de degradación	100 – 1500 °C
Hidrofobicidad (ángulo de contacto)	90 –180 °
Diámetro promedio de fibra	1 nanómetros – 1000 micrómetros
Diámetro promedio de poro	1 – 500 micrómetros
Capacidad media de absorción de hidrocarburo	1 – 300 g/g
Capacidad media de reúso	0 - 1000 ciclos
Bandas principales (espectroscopía infrarroja)	2850-3000 cm ⁻¹ (CH, CH2, Ar-H), 1800-1400 cm ⁻¹ (C=N, C=C).
Análisis composicional (elemental)	C: 50-80%, N: 0-20%, H: 0-10%, O, S, otros elementos: 0-10%
Geometría	Bloques de 0.1 - 20 cm x 0.1 - 30 cm x 0.1 - 30 cm, láminas de 0.20 - 10 m x 0.1 - 10 m x 0.1 - 30 cm

Tabla 2. Propiedades generales del material carbonáceo tridimensional hidrofóbico

5

Ejemplo 2: *síntesis de un material carbonáceo tridimensional a partir de una plantilla polimérica y una fuente de carbono aromático del petróleo a escala industrial.*

Preparación de precursores

- 10 Se describe en el siguiente ejemplo, la síntesis de un material carbonáceo tridimensional de escala industrial para la aplicación en sistemas de remoción de contaminantes en matrices acuosas bajo el siguiente procedimiento: la plantilla polimérica se moldea en dimensiones de 100 cm x 80 cm x 4 cm. La plantilla polimérica se dispone en un horno a una temperatura de 30 – 90 °C durante un periodo de 5-270 minutos. La plantilla
- 15 tridimensional se extrae del horno y se reposa hasta la temperatura ambiente. En un recipiente de capacidad entre 5-100 litros, equipado con un agitador magnético se prepara una solución que contiene fuente de carbono a una concentración de 0.01 – 30%, en solvente orgánico. La solución resultante de fuente de carbono se agita por un periodo de 0-72 horas con el fin de homogenizar y disolver completamente la fuente de carbono.

20

Impregnación del material

- La plantilla polimérica se sumerge dentro del recipiente que contiene la solución de fuente de carbono y se deja en reposo por un periodo de 0-60 minutos. Una vez cumplido el tiempo de inmersión la matriz polimérica se retira de la solución y se decanta sobre una reja
- 25 metálica equipada con recipiente inferior para remover el exceso de solución. La plantilla polimérica impregnada que resulta del proceso de inmersión se dispone en una cabina con extracción por un periodo de 0-48 horas. Como resultado, la plantilla polimérica absorbe entre el 10 y el 50% de su propio peso en fuente de carbono.

Tratamiento térmico

- 30 La plantilla polimérica impregnada con la fuente de carbono aromático y de dimensiones de 100 cm x 80 cm x 4 cm se dispone sobre una reja y se introduce en un horno de gran dimensión equipado con una entrada de gas inerte (nitrógeno) a un flujo continuo de 100-2000 mL/minuto. El tratamiento térmico que se menciona en este ejemplo se realiza de la siguiente manera: una rampa hasta una temperatura de 100-800 °C a una razón de 1-50
- 35 °C/minuto una isoterma a ésta temperatura durante un periodo de 0-540 minutos, etapa donde ocurre parte de la descomposición de la matriz polimérica y el “thermal annealing” que conduce a la formación de la capa hidrofóbica sobre las fibras de la plantilla polimérica.

Características del material

- 40 Durante el proceso de tratamiento térmico, la plantilla polimérica de dimensiones de 100 cm x 80 cm x 4 cm exhibió una reducción total del tamaño entre el 10 y el 50%. El material

5 carbonáceo tridimensional de escala industrial exhibió superhidrofobicidad con ángulos de
contacto de 120-160 °. El material carbonáceo tridimensional de escala industrial muestra
flexibilidad y recuperación de la estructura tridimensional después de aplicar una presión
equivalente a 1-20 psi. El material tridimensional de dimensión 100 cm x 80 cm x 4 cm al
que hace referencia el ejemplo 2 de la presente exhibe tamaños de poro que oscilan entre
10 las 10-500 micras, grosor de fibra de entre 20 nm – 150 μm y micropartículas nodales de
fuente de carbono entre 10 nm - 1000 μm. En la presente invención, el material
superhidrofóbico de gran dimensión tiene dopaje con nitrógeno con un porcentaje total de
contribución de 5-20%.

Elemento	Porcentaje
Carbono	50-80%
Nitrógeno	5-20%
Hidrógeno	0-10%
Azúfre, Oxígeno, otros elementos	0-10%

Tabla 3. Composición elemental del material carbonáceo tridimensional resultante del
tratamiento térmico de la plantilla polimérica de gran dimensión y la fuente de carbono.

Ejemplo 3: síntesis de un material carbonáceo tridimensional por impregnación post-
tratamiento térmico con la fuente de carbono.

Preparación de precursores:

Un material carbonáceo tridimensional obtenido de acuerdo al procedimiento establecido
en el ejemplo 1 se dispone en un horno de calentamiento a 20 – 100 °C grados por un
tiempo de 0 - 6 horas. En un recipiente equipado con un agitador magnético se prepara una
solución de fuente de carbono al 0.0001 – 99.9 % p/v de concentración en solvente
orgánico.

Impregnación del material:

El material carbonáceo tridimensional obtenido se sumerge dentro de la solución de la
fuente de carbono durante un periodo de 0 - 270 horas (la afinidad del material carbonáceo
hacia la solución de fuente de carbono es mayor por lo cual el tiempo de recubrimiento
puede ser menor cuando se compara con el material carbonáceo tridimensional obtenido
en el ejemplo 1). Una vez cumplido el tiempo de inmersión, el material carbonáceo
tridimensional hidrofóbico retira de la solución y se elimina el exceso de solución de fuente
de carbono. El material carbonáceo tridimensional impregnado que resulta de este
tratamiento se dispone en un horno y se seca a una temperatura de 20 – 200 °C durante
un periodo de 0- 72 horas.

Tratamiento térmico:

- 5 El material carbonáceo tridimensional re-impregnado con la fuente de carbono se dispone en un horno tubular cerámico equipado con una entrada de gas inerte (nitrógeno) a un flujo continuo de 0 - 1000 mL/minuto. El tratamiento térmico que se menciona en este ejemplo está compuesto de los siguientes segmentos: una rampa hasta los 0 - 200 °C a una razón de 0.01 - 100 °C/minuto y una isoterma a ésta temperatura durante un periodo de 0 – 72
- 10 horas que ayuda a eliminar residuos del disolvente, una rampa hasta los 200 - 1200 °C a una razón de 0.01 - 200 °C/minuto y una isoterma a dicha temperatura durante un periodo de 0 – 72 horas. Como resultado el material carbonáceo tridimensional exhibe mayor resistencia mecánica y alta hidrofobicidad con ángulo de contacto de 90 – 165 °.

