

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 487**

51 Int. Cl.:

**C08B 37/16** (2006.01)

**C08K 7/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.10.2014 PCT/EP2014/072142**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.04.2015 WO15055729**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2014 E 14799356 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 3060584**

54 Título: **Proceso para la preparación de un material de carbono microporoso y su uso como producto de absorción**

30 Prioridad:

**15.10.2013 IT TO20130831**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**26.01.2018**

73 Titular/es:

**ROQUETTE ITALIA S.P.A. (100.0%)**

**Via Serravalle 26**

**15063 Cassano Spinola, IT**

72 Inventor/es:

**TROTTA, FRANCESCO;**

**CALDERA, FABRIZIO;**

**ZANETTI, MARCO;**

**ANCESCHI, ANASTASIA y**

**MAGNACCA, GIULIANA**

74 Agente/Representante:

**RUO , Alessandro**

ES 2 651 487 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Proceso para la preparación de un material de carbono microporoso y su uso como producto de absorción

5 **Campo de la invención**

[0001] La presente invención se refiere a un material de carbono poroso y su uso como producto de absorción.

10 **Antecedentes de la invención**

[0002] Los materiales de carbono activado porosos son productos prometedores en los campos de la catálisis y de los supercondensadores. Estos también se usan en la absorción y el almacenamiento del dióxido de carbono y en la retirada de contaminantes, tales como arsénico del agua.

15 [0003] Se conocen muchos materiales porosos basados en carbono con diferentes estructuras y morfologías y altas áreas superficiales. Estos materiales son muy convenientes ya que son baratos y muestran alta estabilidad térmica y alta conductividad eléctrica.

20 [0004] Existen tres tipos de materiales porosos: 1) materiales microporosos que tienen poros de un tamaño de diámetro inferior a 2 nm; 2) materiales mesoporosos que tienen poros con un tamaño de diámetro en el intervalo de 2 a 50 nm; 3) materiales macroporosos que tienen poros con un tamaño de diámetro superior a 50 nm.

25 [0005] Tales materiales porosos se producen generalmente mediante pirólisis de biomásas, tales como setas, maíz, materiales lignocelulósicos, escamas de peces y almidón. Estos materiales son prometedores como supercondensadores o como materiales absorbentes sólidos para CO<sub>2</sub>.

[0006] Con vistas al interés generado por estos productos porosos, se han estudiado y usado los métodos de síntesis.

30 [0007] En la bibliografía (J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, Recent progress in the synthesis of porous carbon materials, Adv. Mater., 2006, 2073-2094), se describen los siguientes métodos de síntesis: 1) activación química y física y su combinación; 2) activación catalítica de precursores carbonosos por medio de sales metálicas u organometales; 3) carbonización de un polímero de aerogel en condiciones de secado supercríticas; 4) carbonización de mezclas poliméricas de polímeros pirolizables y carbonizables; 5) pirólisis de biomasa. Estas técnicas de síntesis permiten que se produzcan materiales mesoporosos.

[0008] Los materiales microporosos se obtienen por medio de matrices (J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, Recent progress in the synthesis of porous carbon materials, Adv. Mater., 2006, 2073-2094) o mediante pirólisis de biomasa.

40 [0009] En M. M. Bruno, G. A. Planes, M. C. Miras, C. A. Barbero, E. P. Tejera, J. L. Rodriguez, Synthetic porous carbon as support of platinum nanoparticles for fuel celled electrodes, Molecular Crystal and Liquid, 2010, se describe un material de carbono poroso a partir de la pirólisis de resina. Específicamente, se preparó una solución de tensoactivo catiónico, formaldehído, resorcinol, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y agua desionizada, se agitó y se calentó hasta que se logró la temperatura de Kraft del tensoactivo. Después de calentarse durante 24 horas a 70 °C (presión atmosférica), se obtuvo un polímero de color marrón. Después de secarse, se carbonizó el polímero a 800 °C. El área superficial específica de BET fue de aproximadamente 500 m<sup>2</sup>/g en la temperatura sometida a ensayo. Se obtuvo otro material poroso mediante pirólisis de los polisiloxanos: se reticuló el polimetil(fenil)siloxano a 250 °C durante 4 horas en el aire. El polvo recogido se pirolizó a 1.250-1.450 °C al vacío. Posteriormente, se lixiviaron las muestras pirolizadas mediante una solución de ácido fluorhídrico (HF) (40 % en volumen) a temperatura ambiente durante 1 h en agitación y se retiraron por enjuague con agua destilada para retirar el residuo HF. Después se secó a 110 °C. El tratamiento de lixiviación se repitió 5 veces para preparar materiales carbonosos porosos hasta que no hubo una pérdida de peso clara. El material poroso obtenido mostró un diámetro de poro en el intervalo de 2-3,2 nm en el intervalo de temperatura sometida a ensayo y un área superficial específica de BET en el intervalo de 650-1.150 m<sup>2</sup>/g en el intervalo de temperatura sometida a ensayo (L. Duan, Q. Ma, Z. Chen, The production of high surface area porous carbonaceous materials from polysiloxane, NEW CARBON MATERIALS, 2013, 235-240).

55 [0010] K. T. Cho et al. (K. T. Cho, S. B. Lee, J. W. Lee, Facile synthesis of electrocapacitive nitrogen-doped graphitic porous carbon, J. Phys. Chem., 2014, 9357-9367) usaron poliacrilonitrilo como precursor. Este precursor se oxidó a una temperatura de 290 °C durante una hora mediante calentamiento a una velocidad de 2 °C/min. Después del tratamiento térmico, la masa se molió y se mezcló con KOH. La mezcla se calentó hasta 700-800 °C durante 1 o 2 horas en flujo de argón. El carbono poroso obtenido de este modo, después de lavarse con HCl y enjuagarse con agua desionizada, se secó en estufa al vacío a 120 °C. El material poroso obtenido de este modo mostró una distribución de tamaño de poro entre 0,5 y 5 nm con un área superficial por encima de 3.000 m<sup>2</sup>/g. Puesto que la distribución de tamaño de poro se encuentra entre 5 y 50 Å, este material resultó que fue tanto microporoso como mesoporoso.

[0011] Muchos materiales de carbono porosos que se derivan de biomásas mostraron altos rendimientos en muchas aplicaciones, tales como en la absorción de CO<sub>2</sub> y en la retirada de contaminantes, por ejemplo, arsénico en el agua.

5 [0012] Algunos materiales porosos se obtuvieron mediante el hidrochar, es decir, a partir de la carbonización hidrotérmica de *Salix psammophila*. El material poroso obtenido de este modo se activó después en nitrógeno mediante diferentes temperaturas durante cuatro horas a 4 °C/min. Después del análisis de FTIR, el material resultó que tuvo una estructura de condensado con un área SS de BET de 300 m<sup>2</sup>/g y que tuvo microporos, mesoporos y macroporos.

10 [0013] Wang et al. (H. C. Wang, B. L. Li, J. T. Li, X. B. Bian, J. Li, B. Zhang, Z. X. Wan, Direct synthesis of mesoporous from carbonization of hydroxypropyl-β-cyclodextrin/silica composite and its catalytic performance, Applied Surface Science, 2011, 4325-4330) usaron β-ciclodextrina de hidroxipropilo, que es un compuesto muy caro para sintetizar un material mesoporoso, mediante la preparación de un material compuesto con sílice.  
15 Específicamente, la β-ciclodextrina de hidroxipropilo se disuelve en agua y después se añade tetrahidroxisilano (TEOS). Después se deja reposar la masa durante tres días con la retirada continua de etanol y después se calienta a 100 °C durante 12 horas. Después, el sólido final se filtra y se seca a 40 °C. El material obtenido de este modo y que consiste en HPCD/sílice se carboniza después a 900 °C en nitrógeno. Después de la carbonización, el material se somete a tratamiento con ácido fluorhídrico con el fin de retirar la sílice. Después del tratamiento térmico inicial,  
20 se obtuvieron áreas SS de BET de entre 500 y 1.200 m<sup>2</sup>/g. El volumen de los poros del material poroso fue entre 0,11 y 1,22 cm<sup>3</sup>/g, el volumen total de los microporos fue entre 0,022 y 0,239 cm<sup>3</sup>/g.

[0014] Un material poroso de carbono es valioso y encuentra fácilmente aplicaciones si este muestra una dispersión de diámetro estrecho de los poros y si esta característica es reproducible.

25 [0015] Los materiales porosos de carbono descritos anteriormente encuentran aplicaciones en muchos campos, específicamente cuando estos muestran características físicas específicas y reproducibles, tales como tamaños constantes de los poros o el área SS de BET constante.

30 [0016] El objeto de la presente invención es, por tanto, proporcionar un material de carbono que tenga características físicas específicas.

### Sumario de la invención

35 [0017] Con vistas a encontrar materiales de carbono adicionales, los inventores de la presente invención hallaron sorprendentemente que la pirólisis de compuestos de polihidroxi específicos permite que se obtenga un material microporoso de carbono.

40 [0018] Específicamente, la invención se refiere a un proceso para la preparación de un material de carbono microporoso que comprende las siguientes etapas:

- i) proporcionar un polímero reticulado obtenible mediante la reacción de A1) una maltodextrina que se deriva de almidón que comprende amilosa en el intervalo del 25 al 50 % expresado en peso seco con respecto al peso seco del almidón o A2) una ciclodextrina con un dianhídrido aromático orgánico en una relación de masas de la maltodextrina o la ciclodextrina con respecto al dianhídrido aromático orgánico en el intervalo de 1:0,50 a 1:2;
- ii) pirolizar en un intervalo de 700 a 900 °C con una rampa de calentamiento en el intervalo de 5 °C/min a 30 °C/min en un flujo de gas inerte; y
- iii) enfriar el residuo obtenido.

50 [0019] El material de carbono microporoso obtenible mediante el proceso de la invención consiste en microporos que tienen una distribución de tamaño de poro en el intervalo de 6 a 16 Å.

[0020] En la presente invención, la relación de la maltodextrina o la ciclodextrina con respecto al dianhídrido aromático orgánico se expresa en relación de masas, pero también puede expresarse en relación molar entre los moles de los productos iniciales. La relación también puede expresarse en relación de la unidad de glucosa condensada en el polímero reticulado final. En este último, la relación molar de masas de la unidad de la glucosa está destinada a ser 162,145 g/mol. La relación de masas de la maltodextrina o la ciclodextrina con respecto al dianhídrido aromático orgánico se encuentra en el intervalo de 1:0,50 a 1:2, preferentemente de 1:0,60 a 1:1.

60 [0021] El dianhídrido aromático orgánico de la Etapa i) se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en dianhídrido piromelítico, NTCDA (dianhídrido 1,4,5,8-naftalen-tetracarboxílico), dianhídrido 3',4,4'-bifeniltetracarboxílico, dianhídrido benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxílico, anhídrido 4,4'-(hexafluoroisopropilideno)diftálico. Más preferentemente, el dianhídrido aromático orgánico es dianhídrido piromelítico.

65 [0022] En una primera realización ventajosa de la invención, el material de carbono microporoso es obtenible mediante un polímero reticulado obtenible mediante la reacción de una maltodextrina que se deriva de almidón que

comprende amilosa en el intervalo del 25 al 50 % expresado en peso seco con respecto al peso seco del almidón y el dianhídrido aromático orgánico en una relación de masas de la maltodextrina con respecto al dianhídrido aromático orgánico en el intervalo de 1:0,50 a 1:2, preferentemente de 1:0,60 a 1:1. Más preferentemente, la relación de masas es aproximadamente 1:0,77. El material microporoso final después de la Etapa iii) consiste en microporos que tienen una distribución de tamaño de poro de aproximadamente 7-12 Å.

**[0023]** La ciclodextrina de la Etapa i) A2) puede ser una  $\alpha$ -ciclodextrina,  $\beta$ -ciclodextrina,  $\gamma$ -ciclodextrina o sus derivados.

**[0024]** En una segunda realización ventajosa de la invención, el material de carbono microporoso es obtenible mediante un polímero reticulado obtenible mediante la reacción de  $\beta$ -ciclodextrina y el dianhídrido aromático orgánico en una relación de masas de la  $\beta$ -ciclodextrina con respecto al dianhídrido aromático orgánico en el intervalo de 1:0,50 a 1:2, preferentemente de 1:0,60 a 1:1. Más preferentemente, la relación de masas es aproximadamente 1:0,77. La relación molar de la  $\beta$ -ciclodextrina con respecto al dianhídrido aromático orgánico es de aproximadamente 1:4. El material microporoso final después de la Etapa ii) y iii) consiste en microporos que tienen una distribución de tamaño de poro de aproximadamente 6-16 Å.

**[0025]** En una tercera realización ventajosa de la invención, el material de carbono microporoso es obtenible mediante un polímero reticulado obtenible mediante la reacción de la  $\alpha$ -ciclodextrina y el dianhídrido aromático orgánico en una relación de masas de la  $\alpha$ -ciclodextrina con respecto al dianhídrido aromático orgánico en el intervalo de 1:0,50 a 1:2, preferentemente de 1:0,60 a 1:1. Más preferentemente, la relación de masas es de aproximadamente 1:0,90. La relación molar de la  $\alpha$ -ciclodextrina con respecto al dianhídrido aromático orgánico es de aproximadamente 1:4. El material microporoso final después de la Etapa ii) y iii) consiste en microporos que tienen una distribución de tamaño de poro de aproximadamente 7-15 Å.

**[0026]** En una cuarta realización ventajosa de la invención, el material de carbono microporoso es obtenible mediante un polímero reticulado obtenible mediante la reacción de la  $\gamma$ -ciclodextrina y el dianhídrido aromático orgánico en una relación de masas de la  $\gamma$ -ciclodextrina con respecto al dianhídrido aromático orgánico en el intervalo de 1:0,50 a 1:2, preferentemente de 1:0,60 a 1:1. Más preferentemente, la relación de masas es de aproximadamente 1:0,67. La relación molar de la  $\gamma$ -ciclodextrina con respecto al dianhídrido aromático orgánico es de aproximadamente 1:4. El material microporoso final después de la Etapa ii) y iii) consiste en microporos que tienen una distribución de tamaño de poro de aproximadamente 7-15 Å.

**[0027]** En todas las realizaciones de la invención, en la Etapa i) de la preparación del polímero reticulado, se usa preferentemente como catalizador una amina terciaria, más preferentemente, trietilamina.

**[0028]** El material de carbono microporoso de la invención muestra un área SS de BET alta. El material de carbono microporoso de la invención muestra una alta absorción de los gases y la solución de compuesto. Por lo tanto, el material de carbono microporoso encuentra aplicaciones como sistema de administración de fármacos que muestra una absorción óptima de la solución de fármaco y como material absorbente del CO<sub>2</sub>. De manera ventajosa y como resultará evidente a partir de la parte experimental de la presente invención, el material de carbono microporoso es capaz de absorber el CO<sub>2</sub> en cantidades más altas que el material activo de carbono conocido.

### Descripción de las figuras

#### **[0029]**

La Figura 1 muestra la modificación en el porcentaje en peso del material de carbono del Ejemplo 1 mediante la variación de la rampa de temperatura.

La Figura 2 muestra la modificación en el porcentaje en peso del material de carbono del Ejemplo 2 mediante la variación de la rampa de temperatura.

La Figura 3 muestra la modificación en el porcentaje en peso del material de carbono del Ejemplo 1 mediante la variación de la temperatura de pirólisis.

La Figura 4 muestra la modificación en el porcentaje en peso del material de carbono del Ejemplo 2 mediante la variación de la temperatura de pirólisis.

Las Figuras 5a y 5b muestran imágenes del microscopio óptico y del microscopio de SEM (ampliación de 200x) de los materiales de carbono del Ejemplo 1.

La Figura 5c muestra imágenes del microscopio de SEM del material de carbono del Ejemplo 1 con una ampliación de 20x.

La Figura 5d muestra una imagen del microscopio óptico del material de carbono del Ejemplo 2.

Las Figuras 5e y 5f muestra imágenes del microscopio de SEM del material de carbono del Ejemplo 2 con una ampliación de 350x y 500x, respectivamente.

La Figura 6 muestra una gráfica del volumen incremental de poro con respecto a la anchura de poro del material de carbono poroso del Ejemplo 1.

La Figura 7 muestra una gráfica del volumen incremental de poro con respecto a la anchura de poro del material de carbono poroso del Ejemplo 2.

La Figura 8 muestra espectros de UV de materiales de carbono del Ejemplo 1 y el Ejemplo 2 después de la absorción de la solución de color naranja de metilo (10 ppm).

La Figura 9 muestra isotermas de la absorción de agua del material de carbono del Ejemplo 2.

La Figura 10 muestra isotermas de la absorción del CO<sub>2</sub> del material de carbono del Ejemplo 1.

5 La Figura 11 muestra isotermas de la absorción del CO<sub>2</sub> del material de carbono del Ejemplo 2.

La Figura 12 muestra gráficos de TGA de los materiales de carbono del Ejemplo 1 y el Ejemplo 2.

La Figura 13 muestra gráficos de TGA de los materiales de carbono del Ejemplo 3 y el Ejemplo 4.

La Figura 14 muestra una gráfica del volumen incremental de poro con respecto a la anchura de poro del material de carbono poroso del Ejemplo 3.

10 La Figura 15 muestra una gráfica del volumen incremental de poro con respecto a la anchura de poro del material de carbono poroso del Ejemplo 4.

### Descripción detallada de la invención

15 **[0030]** La invención se refiere a un proceso para la preparación de un material de carbono microporoso que comprende las siguientes etapas:

i) proporcionar un polímero reticulado obtenible mediante la reacción de A1) una maltodextrina que se deriva de almidón que comprende amilosa en el intervalo del 25 al 50 % expresado en peso seco con respecto al peso seco del almidón o A2) una ciclodextrina con un dianhídrido aromático orgánico en una relación de masas de la maltodextrina o la ciclodextrina con respecto al dianhídrido aromático orgánico en el intervalo de 1:0,50 a 1:2;

20 ii) pirolizar en un intervalo de 700 a 900 °C con una rampa de calentamiento en el intervalo de 5 °C/min a 30 °C/min en un flujo de gas inerte; y

iii) enfriar el residuo obtenido.

25 **[0031]** La relación de masas de la maltodextrina o la ciclodextrina con respecto al dianhídrido aromático orgánico está en el intervalo de 1:0,50 a 1:2, preferentemente de 1:0,60 a 1:1.

30 **[0032]** El dianhídrido aromático orgánico de la Etapa i) se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en dianhídrido piromelítico, NTCDA (dianhídrido 1,4,5,8-naftalen-tetracarboxílico), dianhídrido 3',4,4'-bifeniltetracarboxílico, dianhídrido benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxílico, anhídrido 4,4'-(hexafluoroisopropilideno)diftálico. Más preferentemente, el dianhídrido aromático orgánico es dianhídrido piromelítico.

35 **[0033]** Según una primera realización de la invención, el proceso comprende la etapa de proporcionar un polímero reticulado obtenible mediante la reacción de A1) una maltodextrina que se deriva de almidón que comprende amilosa en el intervalo del 25 al 50 % expresado en peso seco con respecto al peso seco del almidón con el dianhídrido aromático orgánico en una relación de masas de la maltodextrina con respecto al dianhídrido aromático orgánico en el intervalo de 1:0,50 a 1:2.

40 **[0034]** La maltodextrina A1) se describió en primer lugar en el documento US2010/0196542, en el que la maltodextrina se obtiene a partir de un almidón leguminoso que tiene un contenido de amilosa comprendido entre el 25 % y el 50 %, expresado en peso seco con respecto al peso seco del almidón. Tal como se explicó en tal documento, la amilosa se organiza en hélices con una superficie externa hidrófila debido a la presencia de grupos hidroxilo y con una superficie interna hidrófoba debido a la presencia de átomos de hidrógeno. Preferentemente, la maltodextrina de la invención se deriva del almidón leguminoso. Por el término "leguminoso" se entiende, dentro del significado de la presente invención, cualquier planta que pertenece a las familias de las *Caesalpinaceae*, *Mimosaceae* o *Papilionaceae* y notablemente cualquier planta que pertenece a la familia de las *Papilionaceae*, tales como por ejemplo, guisante, judía, haba, haba forrajera, lenteja, alfalfa, trébol o altramuza. Esta definición incluye, en particular, todas las plantas descritas en una cualquiera de las tablas contenidas en el artículo de R. HOOVER et al., 1991 (HOOVER R. (1991) "Composition, structure, functionality and chemical modification of leguminous starches: a review" Can. J. Physiol. Pharmacol., 69, pág.: 79-92). Preferentemente, la planta leguminosa se escoge entre el grupo formado por los guisantes, las judías, las habas, las habas forrajeras y sus mezclas. Según una realización preferida y ventajosa, la planta leguminosa es una diversidad de guisantes y habas forrajeras, que produce semillas que contienen al menos el 25 %, preferiblemente al menos el 40 %, en peso de almidón (seco/seco). Más ventajosamente, dicha planta leguminosa es el guisante. El término "guisante" considerándose en este documento en su sentido más amplio y que incluye, en particular: todas las variedades silvestres de "guisante liso" y todas las variedades mutantes de "guisante liso" y "guisante arrugado", independientemente de los usos para los que están generalmente destinadas dichas variedades (consumo humano, nutrición animal y/u otros usos).

60 **[0035]** El almidón leguminoso de la invención tiene preferentemente un contenido de amilosa comprendido entre el 30 % y el 40 %, en particular, comprendido entre el 35 % y el 40 %, y más preferentemente, entre el 35 % y el 38 %, expresándose estos porcentajes en peso seco con respecto al peso seco del almidón. Las maltodextrinas se obtienen convencionalmente mediante hidrólisis enzimática y/o ácida del almidón. Con referencia al estado regulador, las maltodextrinas tienen un equivalente de dextrosa (DE) de 1 a 20. Preferentemente, en la presente invención la maltodextrina tiene un equivalente de dextrosa (DE) de 17 y un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 12000 D.

- 5 **[0036]** El polímero reticulado es, por tanto, obtenible a partir de la reacción de la maltodextrina A1 con el dianhídrido aromático orgánico en una relación de masas en el intervalo de 1:0,50 a 1:2, preferentemente de 1:0,60 a 1:1. Más preferentemente, la relación de masas es aproximadamente 1:0,77. El polímero reticulado de A1) de la Etapa i) contiene un número de hélices con puentes que se derivan del dianhídrido aromático orgánico. Más preferentemente, el dianhídrido aromático orgánico es dianhídrido piromelítico.
- 10 **[0037]** La ciclodextrina de la Etapa i) A2) puede ser una  $\alpha$ -ciclodextrina,  $\beta$ -ciclodextrina,  $\gamma$ -ciclodextrina o sus derivados. El derivado de la ciclodextrina puede ser  $\beta$ -ciclodextrina de metilo o  $\beta$ -ciclodextrina de hidroxipropilo.
- 15 **[0038]** Según una segunda realización de la invención, el proceso comprende la etapa de proporcionar un polímero reticulado obtenible mediante la reacción de la A2)  $\beta$ -ciclodextrina con el dianhídrido aromático orgánico en una relación de masas en el intervalo de 1:0,50 a 1:2, preferentemente de 1:0,60 a 1:1. Más preferentemente, la relación de masas es aproximadamente 1:0,77. La relación molar de la  $\beta$ -ciclodextrina con respecto al dianhídrido aromático orgánico es de aproximadamente 1:4.
- 20 **[0039]** El polímero reticulado de la segunda realización obtenible mediante la reacción de la A2) como  $\beta$ -ciclodextrina con el dianhídrido aromático orgánico es un polímero de unidades de  $\beta$ -ciclodextrina con puentes de reticulación del dianhídrido aromático orgánico unidos covalentemente a las unidades de  $\beta$ -ciclodextrina. Más preferentemente, el dianhídrido aromático orgánico es dianhídrido piromelítico.
- 25 **[0040]** Según una tercera realización de la invención, el material de carbono microporoso es obtenible mediante un polímero reticulado obtenible mediante la reacción de la  $\alpha$ -ciclodextrina y el dianhídrido aromático orgánico en una relación de masas de la  $\alpha$ -ciclodextrina con respecto al dianhídrido aromático orgánico en una relación en el intervalo de 1:0,50 a 1:2, preferentemente de 1:0,60 a 1:1. Más preferentemente, la relación de masas es aproximadamente 1:0,90. La relación molar de la  $\alpha$ -ciclodextrina con respecto al dianhídrido aromático orgánico es de aproximadamente 1:4.
- 30 **[0041]** El polímero reticulado de la tercera realización obtenible mediante la reacción de la A2) como  $\alpha$ -ciclodextrina con el dianhídrido aromático orgánico es un polímero de unidades de  $\alpha$ -ciclodextrina con puentes de reticulación del dianhídrido aromático orgánico unidos covalentemente a las unidades de  $\alpha$ -ciclodextrina. Más preferentemente, el dianhídrido aromático orgánico es dianhídrido piromelítico.
- 35 **[0042]** Según la cuarta realización ventajosa de la invención, el material de carbono microporoso es obtenible mediante un polímero reticulado obtenible mediante la reacción de la  $\gamma$ -ciclodextrina y el dianhídrido aromático orgánico en una relación de masas de la  $\gamma$ -ciclodextrina con respecto al dianhídrido aromático orgánico en una relación en el intervalo de 1:0,50 a 1:2, preferentemente de 1:0,60 a 1:1. Más preferentemente, la relación de masas es aproximadamente 1:0,67. La relación molar de la  $\gamma$ -ciclodextrina con respecto al dianhídrido aromático orgánico es de aproximadamente 1:4. El polímero reticulado de la cuarta realización obtenible mediante la reacción de la A2) como  $\gamma$ -ciclodextrina con el dianhídrido aromático orgánico es un polímero de unidades de  $\gamma$ -ciclodextrina con puentes de reticulación del dianhídrido aromático orgánico unidos covalentemente a las unidades de  $\gamma$ -ciclodextrina. Más preferentemente, el dianhídrido aromático orgánico es dianhídrido piromelítico.
- 40 **[0043]** En todas las realizaciones de la invención, en la Etapa i) de la preparación del polímero reticulado, se usa preferentemente como catalizador una amina terciaria, más preferentemente, trietilamina.
- 45 **[0044]** Sin estar ligados a ninguna teoría, los inventores consideran que las características físicas constantes óptimas del material de carbono microporoso final parecían estar garantizadas por el uso del dianhídrido aromático orgánico como agente de reticulación y por la relación de masas específica de la maltodextrina o la ciclodextrina con respecto al dianhídrido aromático orgánico en el intervalo de 1:0,50 a 1:2, preferentemente de 1:0,60 a 1:1, para lograr el polímero reticulado entre A1) o A2) y el dianhídrido aromático orgánico. En la Etapa ii) el polímero reticulado de la Etapa i) se somete a pirólisis en el intervalo de 700-900 °C con una rampa en el intervalo de 5 °C/min a 30 °C/min en un flujo de gas inerte. Preferentemente, el flujo de gas inerte es de aproximadamente 100 ml/min, más preferentemente, el flujo de gas inerte es un flujo de nitrógeno. Preferentemente, la rampa es 10 °C/min, más preferentemente, en un flujo de nitrógeno.
- 50 **[0045]** Preferentemente, la temperatura de la pirólisis es 800 °C.
- 55 **[0046]** En la Etapa iii) la masa de carbono obtenida mediante la Etapa ii) se enfría preferentemente mediante un flujo de gas inerte con el fin de evitar cualquier reacción de oxidación, más preferentemente, hasta que las muestras están por debajo de 200 °C.
- 60 **[0047]** El material de carbono microporoso de la invención consiste en microporos que tienen una distribución de tamaño de poro en el intervalo de aproximadamente 6 a aproximadamente 16 Å.
- 65 **[0048]** En la presente invención, las distribuciones de tamaño de poro se caracterizaron por las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno obtenidas con un instrumento de adsorción automática (ASAP 2020). Este

instrumento permite la caracterización del área superficial y la estructura de poro. Las bases de la técnica analítica son como siguen. La muestra se desgasifica a 300 °C y, después, se enfría una muestra contenida en un tubo de muestra evacuado hasta temperatura criogénica de nitrógeno, después esta se expone a gas de nitrógeno a una serie de presiones controladas con precisión (de 0 a 1 de presión relativa de nitrógeno). Con cada aumento de presión incremental, aumenta el número de moléculas de gas adsorbidas sobre la superficie. Se mide la presión a la que se produce el equilibrio de adsorción y se aplica la ley universal del gas para determinar la cantidad de gas adsorbido. A medida que avanza la adsorción, aumenta el espesor de la película adsorbida. Cualquier microporo en la superficie se carga rápidamente, después la superficie libre se recubre completamente y, finalmente, se cargan los poros más grandes. El proceso puede continuar hasta el punto de condensación volumétrica del gas de análisis. Después, puede empezar el proceso de desorción en el que se reduce la presión sistemáticamente dando como resultado la liberación de las moléculas adsorbidas. A medida que avanza el proceso de adsorción, se cuantifica la cantidad de cambio del gas sobre la superficie sólida. Estos dos conjuntos de datos describen las isotermas de adsorción y desorción. El análisis de las isotermas proporciona información sobre las características superficiales del material.

**[0049]** Los modelos usados para el área superficial fue el modelo de Langmuir. El volumen y la distribución de poro se determinaron con el modelo de DFT.

**[0050]** El material de carbono microporoso de la primera realización de la invención, es decir, obtenible mediante el polímero reticulado de A1), tiene una distribución de tamaño de poro en el intervalo de aproximadamente 7 a aproximadamente 12 Å.

**[0051]** El material de carbono microporoso de la segunda realización de la invención, es decir, obtenible mediante el polímero reticulado de A2), en el que la ciclodextrina es  $\beta$ -ciclodextrina, tiene una distribución de tamaño de poro en el intervalo de aproximadamente 6 a aproximadamente 16 Å.

**[0052]** El material de carbono microporoso de la tercera realización de la invención, es decir, obtenible mediante el polímero reticulado de A2), en el que la ciclodextrina es  $\alpha$ -ciclodextrina, tiene una distribución de tamaño de poro en el intervalo de aproximadamente 7 a aproximadamente 15 Å.

**[0053]** El material de carbono microporoso de la cuarta realización de la invención, es decir, obtenible mediante el polímero reticulado de A2), en el que la ciclodextrina es  $\gamma$ -ciclodextrina, tiene una distribución de tamaño de poro en el intervalo de aproximadamente 7 a aproximadamente 15 Å.

**[0054]** El material de carbono microporoso de la invención muestra un área SS de BET alta.

**[0055]** El material de carbono microporoso de la invención muestra una absorción alta de los gases y la solución de compuesto. Por lo tanto, el material de carbono microporoso encuentra aplicaciones como sistema de administración de fármacos que muestra una absorción óptima de la solución de fármaco y como material absorbente del CO<sub>2</sub>. De manera ventajosa y como resultará evidente a partir de la parte experimental de la presente invención, el material de carbono microporoso es capaz de absorber el CO<sub>2</sub> en cantidades más altas que el material de carbono conocido activo.

**[0056]** La invención se describirá a continuación con referencia a los ejemplos de preparación del polímero de la invención y los ejemplos de absorción.

## Parte experimental

### Ejemplo 1: Preparación del material de carbono microporoso según la primera realización de la invención.

Etapa i): preparación del polímero reticulado mediante la reacción de A1) una maltodextrina que se deriva del almidón que comprende amilosa en el intervalo del 25 al 50 % expresado en peso seco con respecto al peso seco del almidón y el dianhídrido piromelítico como agente de reticulación.

**[0057]** Se solubilizaron 4,89 g de maltodextrina comercializada como Kleptose Linecaps 17 a través de Roquette Italia SpA, que tiene un DE de 17 (secado en estufa a 100-120 °C durante al menos una noche) en agitación continua en 20 ml de sulfóxido de dimetilo en un matraz de 100 ml. Después se añadieron 5 ml de trietilamina y, después de unos pocos minutos, se añadieron 3,76 g de dianhídrido piromelítico. La relación de masas de la maltodextrina con respecto al dianhídrido piromelítico fue de 1:0,77. La relación molar entre la maltodextrina y el dianhídrido piromelítico iniciales fue de 1:0,57 expresado en relación molar de un mol de glucosa de la maltodextrina con respecto a 0,57 moles de dianhídrido piromelítico (masa molar de la unidad de glucosa de 162,145 g/ml). Después de un período de tiempo corto, el proceso de reticulación bloqueó la barra de agitación. Después de 24 horas, se consideró que la reacción había finalizado. En los siguientes días, el polímero se molió en un mortero y se lavó con agua desionizada en un embudo Buchner con bomba de chorro de agua. Después del secado al aire, se purificó el polímero en un extractor Soxhlet con acetona durante un tiempo total de aproximadamente 14 horas.

Etapa ii y iii: pirólisis del polímero reticulado y consiguiente enfriamiento

[0058] El polímero reticulado obtenido de este modo se sometió a pirólisis en una "única etapa". El polímero reticulado se calentó hasta 800 °C con una rampa de temperatura de 10 °C/min en flujo de nitrógeno (100 ml/min). Específicamente, se colocaron 15 mg del polímero reticulado obtenido mediante la Etapa i) en una placa de alúmina para TGA y después se colocaron en un horno en flujo de nitrógeno a 30 °C y se sometieron a un calentamiento previsto de 10 °C por minuto hasta lograr 800 °C. La masa obtenida de este modo se enfrió después y el material de carbono se recuperó. Se obtuvieron 5,25 mg de material de carbono (rendimiento del 35 %). El proceso de pirólisis fue seguido de análisis de TGA.

**Ejemplo 2: preparación de material de carbono microporoso según la segunda realización de la invención.**

[0059] Se añadieron 4 ml de sulfóxido de dimetilo (DMSO) y 0,9772 de β-ciclodextrina de la Etapa i) en un vial de vidrio en agitación hasta que se solubilizaron. Después, se añadió 1 ml de trietilamina como catalizador.

[0060] Después de unos pocos minutos, se añadieron 0,7512 g de dianhídrido piromelítico. La relación de masas de la β-ciclodextrina con respecto al dianhídrido piromelítico fue de 1:0,77. La relación molar entre la β-ciclodextrina y el dianhídrido piromelítico iniciales fue de 1:4. Después de 24 horas, se consideró que la reacción había finalizado y la masa se lavó con agua desionizada en un embudo Buchner y después con acetona, dejando de este modo que se seque durante un día.

[0061] La siguiente etapa fue la purificación del embudo Soxhlet con acetona. La extracción tardó 20 horas. El polímero reticulado obtenido de este modo se dejó secar.

Etapa ii) y iii): pirólisis del polímero reticulado y consiguiente enfriamiento

[0062] El polímero reticulado obtenido de este modo se sometió a pirólisis en una "única etapa". El polímero reticulado se calentó hasta 800 °C con una rampa de temperatura de 10 °C/min en flujo de nitrógeno (60ml/min). Específicamente, se colocaron 15 mg del polímero reticulado obtenido mediante la Etapa i) en una placa de alúmina para TGA y después se colocaron en un horno en flujo de nitrógeno a 30 °C y se sometieron a un calentamiento previsto de 10 °C por minuto hasta lograr 800 °C. La masa obtenida de este modo se enfrió después y el material de carbono se recuperó. Se obtuvieron 4,35 mg de material de carbono (rendimiento del 29 %). El proceso de pirólisis fue seguido de análisis de TGA.

**Ejemplo 3: preparación de material de carbono microporoso según la tercera realización de la invención.**

[0063] Se añadieron 20 ml de sulfóxido de dimetilo (DMSO) y 4,8860 g de α-ciclodextrina de la Etapa i) en un vial de vidrio en agitación hasta que se solubilizaron. Después, se añadió 5 ml de trietilamina como catalizador.

[0064] Después de unos pocos minutos, se añadieron 4,3820 g de dianhídrido piromelítico. La relación de masas de la α-ciclodextrina con respecto al anhídrido piromelítico fue de 1:0,90. La relación molar entre la maltodextrina y el dianhídrido piromelítico iniciales fue de 1:4. Después de 24 horas, se consideró que la reacción había finalizado y la masa se lavó con agua desionizada en un embudo Buchner y después con acetona, dejando de este modo que se seque durante un día.

[0065] La siguiente etapa fue la purificación del embudo Soxhlet con acetona. La extracción tardó 14 horas. El polímero reticulado obtenido de este modo se dejó secar.

Etapa ii) y iii): pirólisis del polímero reticulado y consiguiente enfriamiento

[0066] El polímero reticulado obtenido de este modo se sometió a pirólisis en una "única etapa". El polímero reticulado se calentó hasta 800 °C con una rampa de temperatura de 10 °C/min en flujo de nitrógeno (100 ml/min). Específicamente, se colocaron 15 mg del polímero reticulado obtenido mediante la Etapa i) en una placa de alúmina para TGA y después se colocaron en un horno en flujo de nitrógeno a 30 °C y se sometieron a un calentamiento previsto de 10 °C por minuto hasta lograr 800 °C. La masa obtenida de este modo se enfrió después y el material de carbono se recuperó. Se obtuvieron 4,2 mg de material de carbono (rendimiento del 28 %). El proceso de pirólisis fue seguido de análisis de TGA.

**Ejemplo 4: preparación de material de carbono microporoso según la cuarta realización de la invención, (gamma)**

[0067] Se añadieron 20 ml de sulfóxido de dimetilo (DMSO) y 4,8860 g de γ-ciclodextrina de la Etapa i) en un vial de vidrio en agitación hasta que se solubilizaron. Después, se añadió 5 ml de trietilamina como catalizador.

[0068] Después de unos pocos minutos, se añadieron 3,2865 g de dianhídrido piromelítico. La relación de masas de la γ-ciclodextrina con respecto al dianhídrido piromelítico fue de 1:0,67. La relación molar entre la maltodextrina y



el dianhídrido piromelítico iniciales fue de 1:4. Después de 24 horas, se consideró que la reacción había finalizado y la masa se lavó con agua desionizada en un embudo Buchner y después con acetona, dejando de este modo que se seque durante un día.

- 5 **[0069]** La siguiente etapa fue la purificación del embudo Soxhlet con acetona. La extracción tardó 14 horas. El polímero reticulado obtenido de este modo se dejó secar.

Etapa ii) y iii): pirólisis del polímero reticulado y consiguiente enfriamiento

- 10 **[0070]** El polímero reticulado obtenido de este modo se sometió a pirólisis en una "única etapa". El polímero reticulado se calentó hasta 800 °C con una rampa de temperatura de 10 °C/min en flujo de nitrógeno (100 ml/min). Específicamente, se colocaron 15 mg del polímero reticulado obtenido mediante la Etapa i) en una placa de alúmina para TGA y después se colocaron en un horno en flujo de nitrógeno a 30 °C y se sometieron a un calentamiento previsto de 10 °C por minuto hasta lograr 800 °C. La masa obtenida de este modo se enfrió después y el material de carbono se recuperó. Se obtuvieron 4,43 mg de material de carbono (rendimiento del 29,5 %). El proceso de pirólisis fue seguido de análisis de TGA.

**Ejemplo 5: efecto de la rampa de temperatura sobre los materiales de carbono finales**

- 20 **[0071]** Se repitieron los mismos ingredientes y los mismos procedimientos que se indicaron en el Ejemplo 1 para la primera realización de la invención y en el Ejemplo 2 para la segunda realización de la invención usando una rampa de temperaturas diferente, es decir, 5 °C/min, 20 °C/min y 30 °C/min durante la Etapa ii).

- 25 **[0072]** Los resultados se muestran en la Figura 1 y en la Figura 2, respectivamente.

- 30 **[0073]** Como resulta evidente a partir de las Figuras 1 y 2, ambos polímeros reticulados no muestran modificaciones en la cantidad de residuo de carbono mediante la variación de la rampa de temperatura.

**Ejemplo 6: efecto de la pirólisis sobre los materiales de carbono finales**

- 35 **[0074]** Se repitieron los mismos ingredientes y los mismos procedimientos que se indicaron en el Ejemplo 1 para la primera realización de la invención y en el Ejemplo 2 para la segunda realización de la invención usando 700, 800 °C y 900 °C como temperatura de pirólisis de la Etapa ii). Los resultados se muestran en la Figura 3 y en la Figura 4, respectivamente.

- 40 **[0075]** Como resulta evidente a partir de las Figuras 3 y 4, ambos polímeros reticulados no muestran pérdidas de peso cuando se alcanzó 900 °C y la cantidad de material de carbono a 700 °C y 800 °C fue muy similar.

- 45 **[0076]** A partir de las Figuras 3-4, por tanto, resultó evidente que la pirólisis pudiera producirse a una temperatura en el intervalo de 700-900 °C.

**Ejemplo 7: análisis de los materiales de carbono obtenidos mediante el Ejemplo 1 y el Ejemplo 2**

- 50 **[0077]** El análisis elemental del polímero reticulado con A1) del Ejemplo 1 fue: el 2,755 % de nitrógeno, el 50,204 % de carbono, el 6,328 % de hidrógeno y el 0,00 % de azufre, siendo el porcentaje de oxígeno el restante al 100 %.

- 55 **[0078]** El análisis elemental del polímero reticulado con A2) del Ejemplo 2 (con  $\beta$ -ciclodextrina) fue: el 3,089 % de nitrógeno, el 48,941 % de carbono, el 6,178 % de hidrógeno y el 0,00 % de azufre, siendo el porcentaje de oxígeno el restante al 100 %.

- 60 **[0079]** El análisis elemental del polímero reticulado con A1) del Ejemplo 1, después de la pirólisis a 800 °C, muestra: el 1,41 % de nitrógeno, el 60,24 % de carbono, el 0,94 % de hidrógeno y el 0,00 % de azufre, siendo el porcentaje de oxígeno el restante al 100 %.

- 65 **[0080]** El análisis elemental del polímero reticulado con A2) del Ejemplo 2 (con  $\beta$ -ciclodextrina), después de la pirólisis a 800 °C, fue del 1,546 % de nitrógeno, el 87,270 % de carbono, el 0,732 % de hidrógeno y el 0,00 % de azufre, siendo el porcentaje de oxígeno el restante al 100 %.

- [0081]** Los materiales de carbono obtenidos en los Ejemplos 1 y 2 se analizaron con microscopio óptico y mediante microscopio electrónico de barrido (SEM). Las imágenes se muestran en la Figura 5a-5f. El material de carbono obtenido tuvo formas esféricas.

- [0082]** Los materiales de carbono se analizaron adicionalmente con el fin de determinar el tamaño de los poros y el área superficial.

[0083] Específicamente, el material de carbono preparado según el Ejemplo 1 y el Ejemplo 2 mostró microporos monodimensionales.

5 [0084] Como se ha indicado anteriormente, las distribuciones de tamaño de poro se caracterizaron por las isotermas de adsorción-desorción obtenidas con un instrumento de adsorción automática (ASAP 2020). Los datos para el instrumento y la técnica se han indicado anteriormente. Como se ha indicado anteriormente, los modelos usados para el área superficial es el modelo Langmuir. El volumen y la distribución de poro se determinan con el modelo de DFT.

10 [0085] Los resultados para el material de carbono microporoso según el Ejemplo 1 se representan en la Figura 6. Como resulta evidente, la distribución de tamaño de poro de los microporos del material de carbono según la primera realización de la invención se encuentra en el intervalo de 7-8 Å y en el intervalo de 10-12 Å.

15 [0086] Los resultados para el material de carbono microporoso según el Ejemplo 1 se representan en la Figura 7. Como resulta evidente, la distribución de tamaño de poro de los microporos del material de carbono según la primera realización de la invención se encuentra en el intervalo de 6-16 Å.

20 [0087] Los materiales de carbono porosos obtenidos según la invención se clasificaron después como material "microporoso" según la definición de IUPAC.

[0088] Los materiales de carbono según el Ejemplo 1 y el Ejemplo 2 también se sometieron a ensayo para calcular el área SS de BET con el mismo instrumento usado para la medición de la distribución del tamaño de poro, como se ha explicado anteriormente, y los resultados se indican en la Tabla 1 a continuación.

25 **Ejemplo 8: análisis de los materiales de carbono obtenidos mediante el Ejemplo 3 y el Ejemplo 4**

[0089] Los materiales de carbono obtenidos en los Ejemplos 3 y 4 se analizaron con microscopio óptico y mediante microscopio electrónico de barrido (SEM). El material de carbono obtenido tuvo formas esféricas.

30 [0090] Los materiales de carbono se analizaron adicionalmente con el fin de determinar el tamaño de los poros y el área superficial.

[0091] Específicamente, el material de carbono preparado según el Ejemplo 3 y el Ejemplo 4 mostró microporos monodimensionales.

35 [0092] Como se ha indicado anteriormente, las distribuciones de tamaño de poro se caracterizaron por las isotermas de adsorción-desorción obtenidas con un instrumento de adsorción automática (ASAP 2020). Los datos para el instrumento y la técnica se han indicado anteriormente. Como se ha indicado anteriormente, los modelos usados para el área superficial es el modelo Langmuir. El volumen y la distribución de poro se determinan con el modelo de DFT.

40 [0093] Los resultados para el material de carbono microporoso según el Ejemplo 3 se representan en la Figura 14. Como resulta evidente, la distribución de tamaño de poro de los microporos del material de carbono según la tercera realización de la invención se encuentra en el intervalo de 7-15 Å.

45 [0094] Los resultados para el material de carbono microporoso según el Ejemplo 4 se representan en la Figura 15. Como resulta evidente, la distribución de tamaño de poro de los microporos del material de carbono según la primera realización de la invención se encuentra en el intervalo de 7-15 Å.

50 [0095] Los materiales de carbono porosos obtenidos según la invención se clasificaron después como material "microporoso" según la definición de IUPAC.

[0096] Los materiales de carbono según el Ejemplo 3 y el Ejemplo 4 también se sometieron a ensayo para calcular el área SS de BET con el mismo instrumento usado para la medición de la distribución del tamaño de poro, como se ha explicado anteriormente, y los resultados se indican en la Tabla 1 a continuación.

55

Tabla 1

Muestra	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Distribución de tamaño de poro (Å)
Material de carbono del Ejemplo 1 (Lote I de síntesis)	234	6-16
Material de carbono del Ejemplo 1 (Lote II de síntesis)	560	8-15
Material de carbono del Ejemplo 2 (Lote I de síntesis)	188	7-8 10-12
Material de carbono del Ejemplo 2 (Lote II de síntesis)	124	7-8 10-15

Muestra	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Distribución de tamaño de poro (Å)
síntesis)		
Material de carbono del Ejemplo 3	424	7-8 10-15
Material de carbono del Ejemplo 4	350	7-8 10-15

### Ejemplo 9: característica de absorción

5 [0097] La característica de absorción de los materiales de carbono obtenidos según el Ejemplo 2 se verificó con una solución de color naranja de metilo de 10 ppm.

[0098] La absorción se evaluó con espectros de UV a diferentes tiempos.

10 [0099] Se evaluó la absorción del naranja de metilo. Se evaluó la absorción mediante la adición de 50 mg de materiales de carbono del Ejemplo 2 a 50 ml de una solución de naranja de metilo (10 ppm) mediante análisis de UV-Vis (PerkinElmer lambda 15,  $\lambda=200-650$  nm) de la concentración del naranja de metilo (pico a 464 nm) en el tiempo. Los resultados se muestran gráficamente en la Figura 8. Como resulta evidente en la Figura 8, para los materiales de la invención, la absorción del naranja de metilo, después de 7 h, estaba casi finalizada. La normalización a 1 g de material de carbono por simplicidad añadida a 1 mg de naranja de metilo en 100 ml de agua fue capaz de absorber 0,79 mg de naranja de metilo después de 1 h, 0,93 mg después de 3 horas. Después de 7 horas, se absorbió todo el naranja de metilo.

15 [0100] El ensayo se repitió con una solución de agua de doxorrubicina para evaluar la absorción. Se suspendieron 4 mg del material de carbono obtenido según el Ejemplo 2 en 2 mg/ml de solución de agua de doxorrubicina. La capacidad de carga fue del 75,29 %.

### Ejemplo 10: característica de absorción de los gases

25 [0101] La evaluación de la absorción de gases se llevó a cabo mediante un microcalorímetro y las mediciones finales se llevaron a cabo a una temperatura de 30 °C.

[0102] Durante el análisis, se midieron la presión (pi) y la temperatura externa (Ti) iniciales. Cuando se alcanzó el equilibrio, se midieron la presión de equilibrio (pe) y la temperatura de equilibrio (Te).

30 [0103] Para cada muestra, se calculó la cantidad (Na) absorbida mediante la ecuación de gas ( $PV=nRT$ ).

[0104] Los resultados obtenidos se representaron: Na con respecto a pe. Se obtuvieron las isotermas de absorción de la cantidad absorbida por gramo con respecto a la presión de equilibrio.

35 [0105] A partir de esta gráfica fue posible evaluar el tipo de absorción, evaluando de este modo si es reversible o irreversible.

[0106] Con el fin de entender si una parte o la absorción total es irreversible, después de la primera etapa de absorción (primera absorción), se llevó a cabo una etapa de desgasificación.

40 [0107] Posteriormente, se llevó a cabo una segunda etapa de absorción (segunda absorción).

[0108] Cuando se solapan las dos isotermas de absorción obtenidas, el proceso es totalmente reversible.

45 [0109] Cuando las dos isotermas de absorción obtenidas son diferentes, el proceso es parcialmente irreversible.

### Ejemplo 10a: absorción de agua con el material de carbono de la primera realización de la invención

50 [0110] Las isotermas obtenidas para el material de carbono del Ejemplo 2 se representan en la Figura 9.

[0111] Como resulta evidente a partir de la Figura 9, la primera isoterma y la segunda isoterma para el material de carbono del Ejemplo 2 estaban solapadas, por tanto, la absorción del agua fue reversible.

### Ejemplo 10b: absorción del CO<sub>2</sub> con el material de carbono de la primera realización de la invención

55 [0112] Las isotermas obtenidas para el material de carbono del Ejemplo 1 se representan en la Figura 10.

[0113] Como resulta evidente a partir de la Figura 10, la primera isoterma, la segunda isoterma y la tercera isoterma para el material de carbono del Ejemplo 1 no estaban solapadas, por tanto, la absorción del CO<sub>2</sub> fue

irreversible.

5 **[0114]** La absorción máxima para la primera absorción de CO<sub>2</sub> fue de 1.287 μmol/g<sub>muestra</sub> que corresponden a 56,6 mg/g<sub>muestra</sub> a una presión de 46,1 KPa (461 mbar). Según la bibliografía, el mejor carbono activo es capaz de absorber aproximadamente 60 mg/g de CO<sub>2</sub> a presión atmosférica o superior.

**[0115]** En cuanto a la cantidad absorbida máxima para las otras dos inmisiones de CO<sub>2</sub>, se recuperaron las siguientes:

- 10 - segunda absorción: 39,05 mg/g<sub>muestra</sub> a una presión de 35,5 KPa (355 mbar).  
 - tercera absorción: 39,39 mg/g<sub>muestra</sub> a una presión de 40,1 KPa (401 mbar).

15 **[0116]** El ensayo se repitió también mediante el uso de nitrógeno: el material de carbono de la invención no absorbió el gas y no fue posible extraer la isoterma. Por lo tanto, los materiales de carbono de la invención absorbieron selectivamente CO<sub>2</sub> y no tuvieron interacción con N<sub>2</sub>.

**Ejemplo 10c: absorción del CO<sub>2</sub> del material de carbono de la segunda realización de la invención**

20 **[0117]** Las isotermas obtenidas para el material de carbono del Ejemplo 2 se representan en la Figura 11.

**[0118]** Como resulta evidente a partir de la Figura 11, la primera isoterma, la segunda isoterma y la tercera isoterma para el material de carbono del Ejemplo 2 estaban solapadas, por tanto, la absorción de CO<sub>2</sub> fue reversible.

25 **[0119]** La absorción máxima para la primera absorción de CO<sub>2</sub> era de 45,23 mg/g<sub>muestra</sub> a una presión de 37,0 KPa (370 mbar).

**[0120]** En cuanto a la cantidad absorbida máxima para las otras dos inmisiones de CO<sub>2</sub>, se recuperaron las siguientes:

- 30 - segunda absorción: 45,45 mg/g<sub>muestra</sub> a una presión de 34,5 KPa (345 mbar).  
 - tercera absorción: 50,07 mg/g<sub>muestra</sub> a una presión de 65,8 KPa (658 mbar).

**Ejemplo 11: estabilidad del material de carbono microporoso de la invención**

35 **[0121]** Los materiales de carbono obtenidos mediante el Ejemplo 1 y el Ejemplo 2 se calentaron en nitrógeno para el análisis de TGA.

**[0122]** El TGA para ambos materiales se indica en la Figura 12.

40 **[0123]** Como se observa a partir de la Figura 12, el material de carbono del Ejemplo 2 inició la degradación a 650 °C, mientras que el del Ejemplo 1 a 400 °C. Las pérdidas de peso para ambos materiales fueron bajas: el 2 % para el material de carbono del Ejemplo 2 y el 13 % para el material de carbono del Ejemplo 1.

**Ejemplo 12: estabilidad del material de carbono microporoso de la invención**

45 **[0124]** Los materiales de carbono obtenidos mediante el Ejemplo 3 y el Ejemplo 4 se calentaron en nitrógeno para el análisis de TGA.

50 **[0125]** El TGA para ambos materiales se indica en la Figura 13.

**[0126]** Como se observa a partir de la Figura 13, el material de carbono del Ejemplo 3 inició la degradación a 250 °C, mientras que el del Ejemplo 4 a 245 °C. Las pérdidas de peso para ambos materiales fueron bajas: el 28 % para el material de carbono del Ejemplo 3 y el 29 % para el material de carbono del Ejemplo 4.

55

## REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación de un material de carbono microporoso que comprende las siguientes etapas:

- 5 i) proporcionar un polímero reticulado obtenible mediante la reacción de A1) una maltodextrina que se deriva de almidón que comprende amilosa en el intervalo del 25 al 50 % expresado en peso seco con respecto al peso seco del almidón o A2) una ciclodextrina con un dianhídrido aromático orgánico en una relación de masas de la maltodextrina o la ciclodextrina con respecto al dianhídrido aromático orgánico en el intervalo de 1:0,50 a 1:2;
- 10 ii) pirolizar en un intervalo de 700 a 900 °C con una rampa de calentamiento en el intervalo de 5 °C/min a 30 °C/min en un flujo de gas inerte; y
- iii) enfriar el residuo obtenido.
2. El proceso según la reivindicación 1, en el que el dianhídrido aromático orgánico de la Etapa i) se selecciona entre el grupo que consiste en dianhídrido piromelítico, NTCDA (dianhídrido 1,4,5,8-naftalen-tetracarboxílico), dianhídrido 3',4,4'-bifeniltetracarboxílico, dianhídrido benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxílico, anhídrido 4,4'-(hexafluoroisopropilideno)diftálico.
3. El proceso según la reivindicación 2, en el que el dianhídrido aromático orgánico es dianhídrido piromelítico.
- 20 4. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el polímero reticulado es obtenible mediante la reacción en una relación de masas de la maltodextrina o la ciclodextrina con respecto al dianhídrido aromático orgánico en el intervalo de 1:0,60 a 1:1.
5. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el polímero reticulado es obtenible mediante la reacción de una maltodextrina A1) con el dianhídrido aromático orgánico en una relación de masas de 1:0,77.
- 25 6. El proceso según la reivindicación 5, en el que la maltodextrina A1) se deriva de almidón leguminoso.
- 30 7. El proceso según la reivindicación 6, en el que la planta leguminosa se escoge entre el grupo formado por los guisantes, las judías, las habas, las habas forrajeras y sus mezclas.
8. El proceso según la reivindicación 6 o 7, en el que el almidón leguminoso tiene un contenido de amilosa del 30 % al 40 %, preferentemente el 35 % al 40 %, más preferentemente del 35 % al 38 %, expresándose estos porcentajes en peso seco con respecto al peso seco del almidón.
- 35 9. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que la maltodextrina A1) tiene un equivalente de dextrosa (DE) de 17.
- 40 10. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la ciclodextrina de la Etapa i) A2) se selecciona entre el grupo que consiste en  $\alpha$ -ciclodextrina,  $\beta$ -ciclodextrina,  $\gamma$ -ciclodextrina y sus derivados.
11. El proceso según la reivindicación 10, en el que el derivado de la ciclodextrina es  $\beta$ -ciclodextrina de metilo o  $\beta$ -ciclodextrina de hidroxipropilo.
- 45 12. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el polímero reticulado es obtenible mediante la reacción de la ciclodextrina A2) con el dianhídrido aromático orgánico en una relación de masas de 1:0,77, en el que la ciclodextrina es  $\beta$ -ciclodextrina.
- 50 13. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el polímero reticulado es obtenible mediante la reacción de la ciclodextrina A2) con el dianhídrido aromático orgánico en una relación de masas de 1:0,90, en el que la ciclodextrina es  $\alpha$ -ciclodextrina.
14. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el polímero reticulado es obtenible mediante la reacción de la ciclodextrina A2) con el dianhídrido aromático orgánico en una relación de masas de 1:0,67, en el que la ciclodextrina es  $\gamma$ -ciclodextrina.
- 55 15. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en el que se usa una amina terciaria para la Etapa i), preferentemente trietilamina.
- 60 16. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-15, en el que el flujo de gas inerte es un flujo de nitrógeno, preferentemente de 100 ml/min.
- 65 17. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-16, en el que la rampa de temperatura de la Etapa ii) de pirólisis es de 10 °C/min.

18. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-17, en el que la temperatura de pirólisis es 800 °C.
- 5 19. Un material de carbono microporoso de la invención obtenible mediante el proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-18, en el que el material de carbono consiste en microporos que tienen una distribución de tamaño de poro en el intervalo de aproximadamente 6 a aproximadamente 16 Å.
- 10 20. El material de carbono microporoso según la reivindicación 19 y obtenible mediante el polímero reticulado de A1), teniendo dicho material de carbono una distribución de tamaño de poro en el intervalo de aproximadamente 7 a aproximadamente 12 Å.
- 15 21. El material de carbono microporoso según la reivindicación 19 y obtenible mediante el polímero reticulado de A2), en el que la ciclodextrina es β-ciclodextrina, teniendo dicho material de carbono una distribución de tamaño de poro en el intervalo de aproximadamente 6 a aproximadamente 16 Å.
- 20 22. El material de carbono microporoso según la reivindicación 19 y obtenible mediante el polímero reticulado de A2), en el que la ciclodextrina es α-ciclodextrina, teniendo dicho material de carbono una distribución de tamaño de poro en el intervalo de aproximadamente 7 a aproximadamente 15 Å.
- 25 23. El material de carbono microporoso según la reivindicación 19 y obtenible mediante el polímero reticulado de A2), en el que la ciclodextrina es γ-ciclodextrina, teniendo dicho material de carbono una distribución de tamaño de poro en el intervalo de aproximadamente 7 a aproximadamente 15 Å.
24. Uso del material de carbono microporoso de una cualquiera de las reivindicaciones 19-23 como material absorbente para gases y líquidos.
- 25 25. El uso según la reivindicación 24 como absorbente de CO<sub>2</sub>.

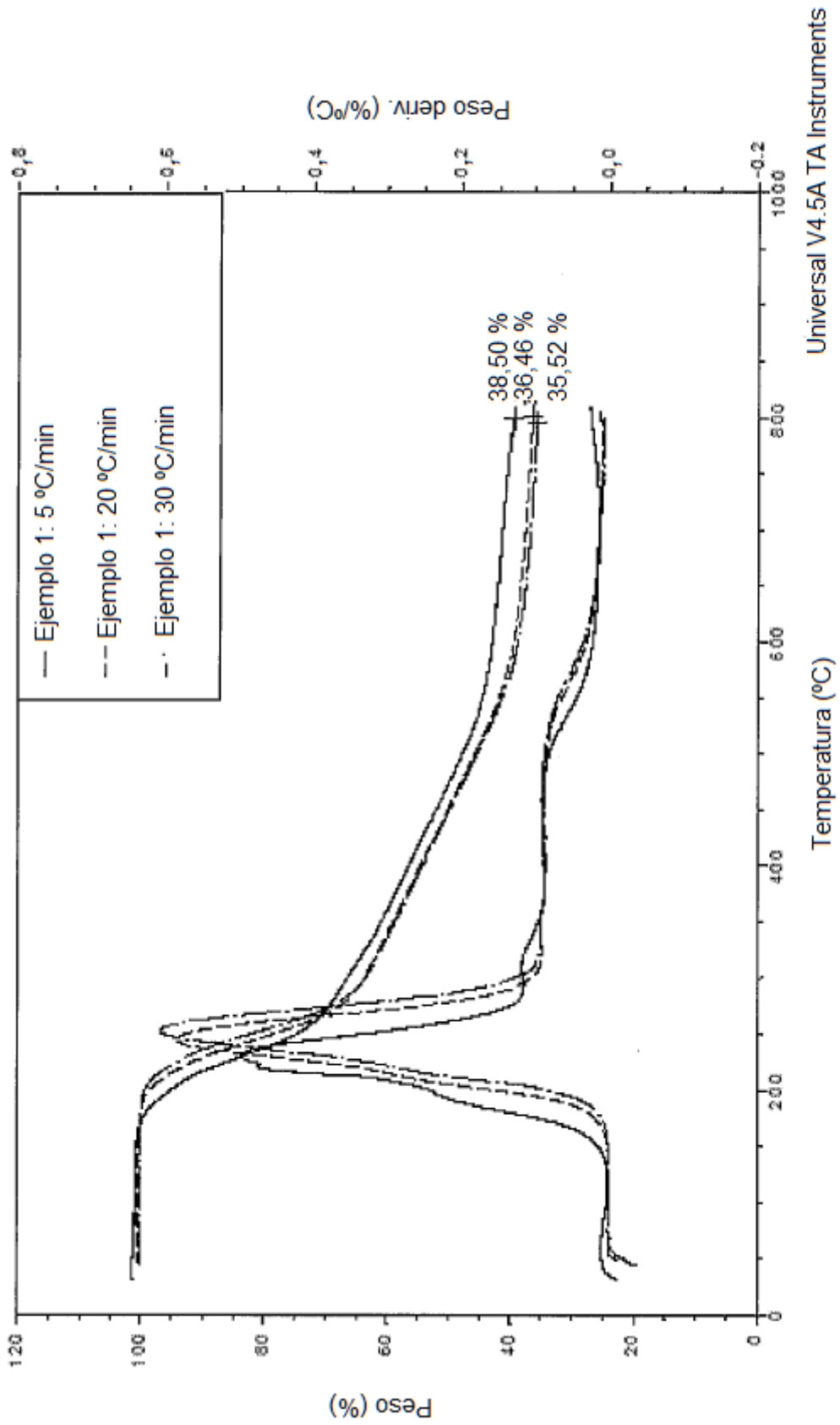
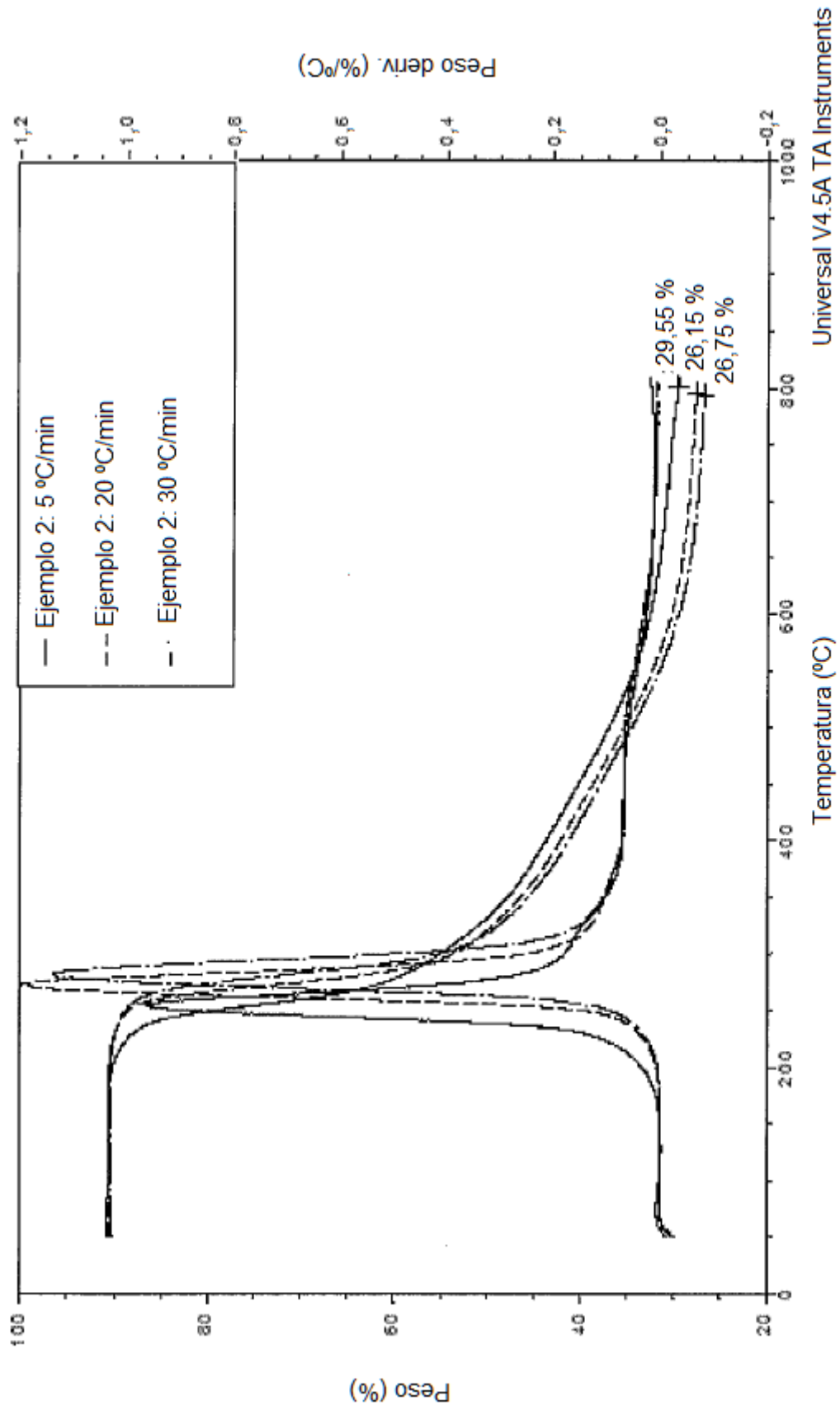


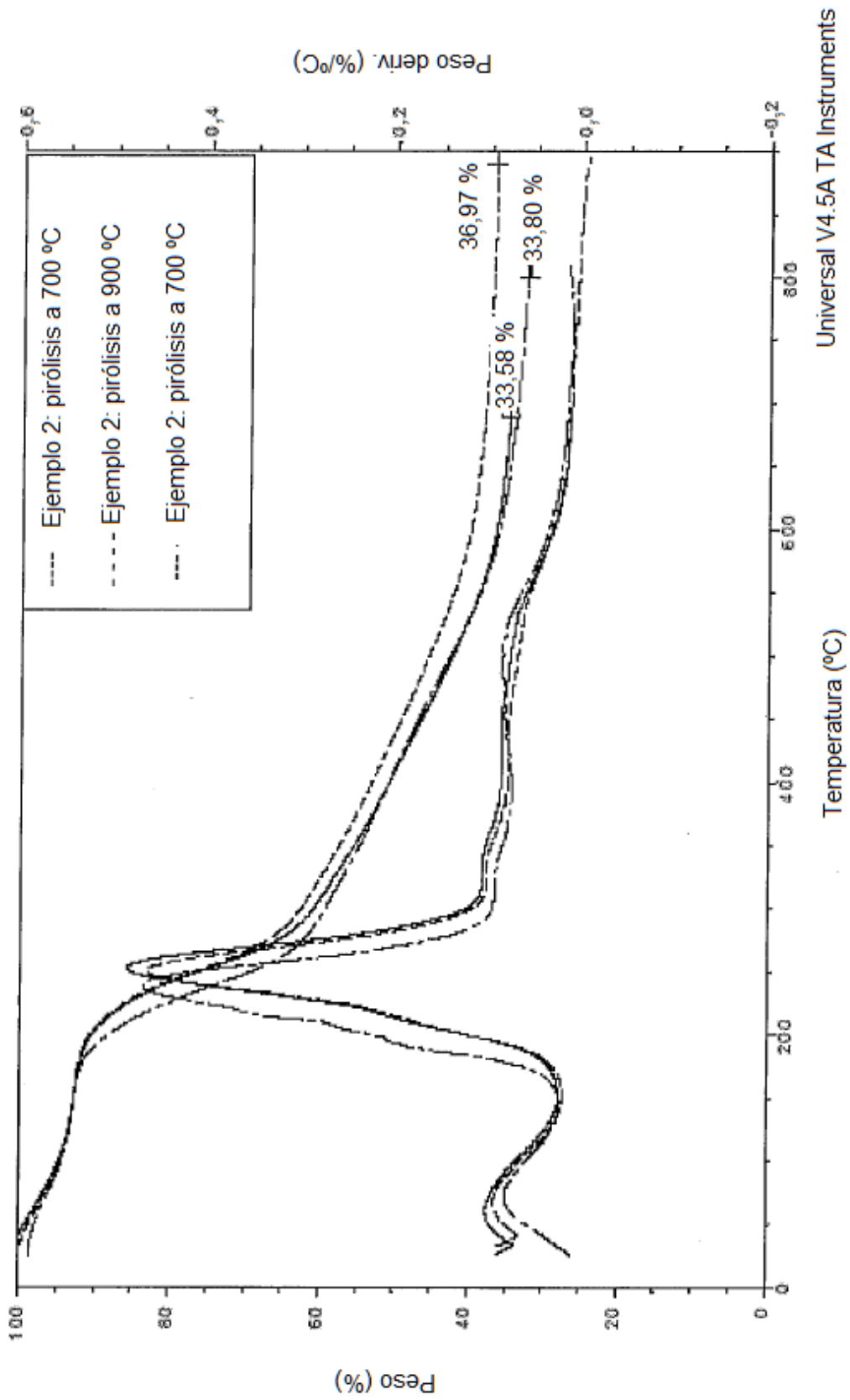
Figura 1



Universal V4.5A TA Instruments

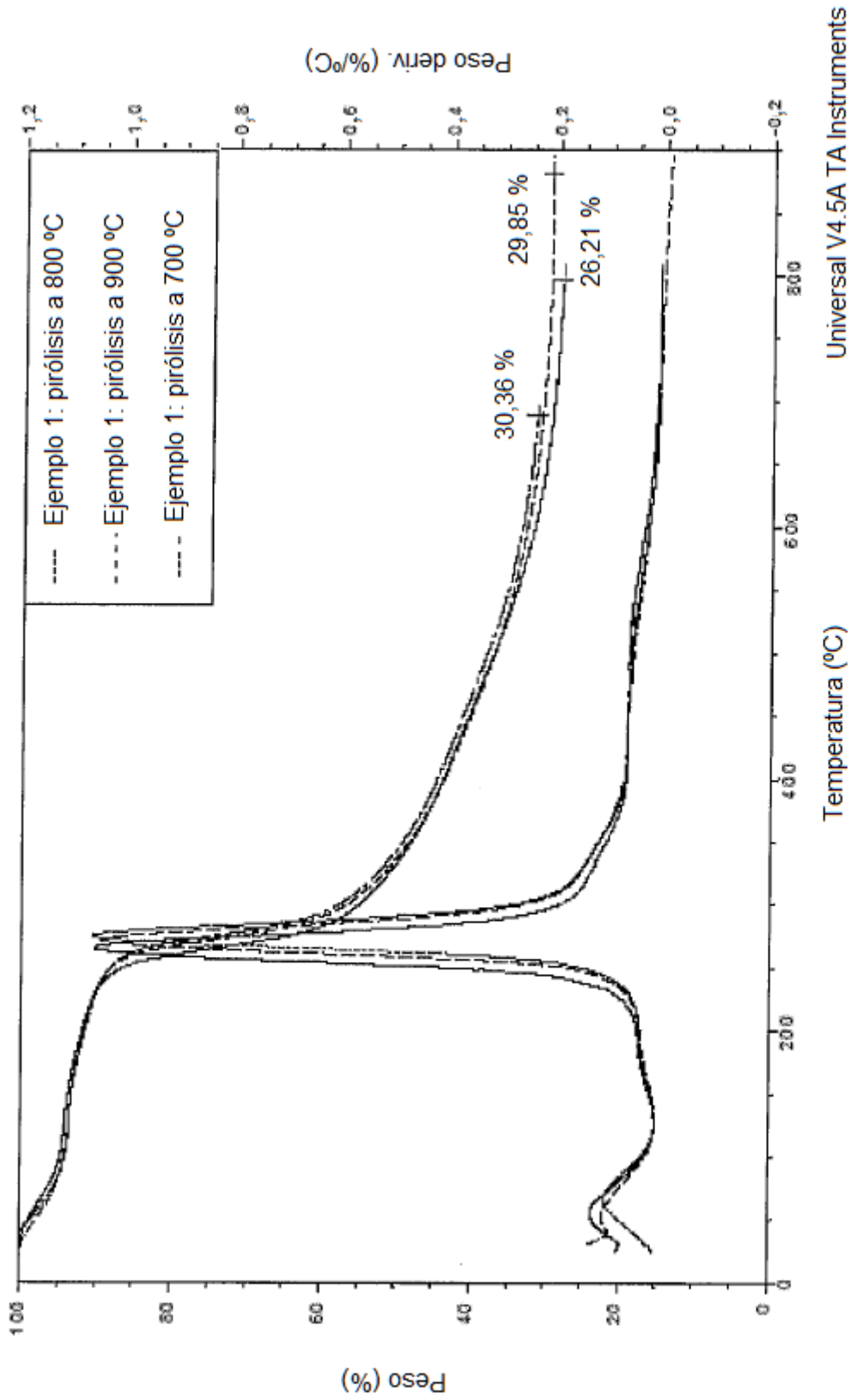
Figura 2





Universal V4.5A TA Instruments

Figura 3



Universal V4.5A TA Instruments

Figura 4

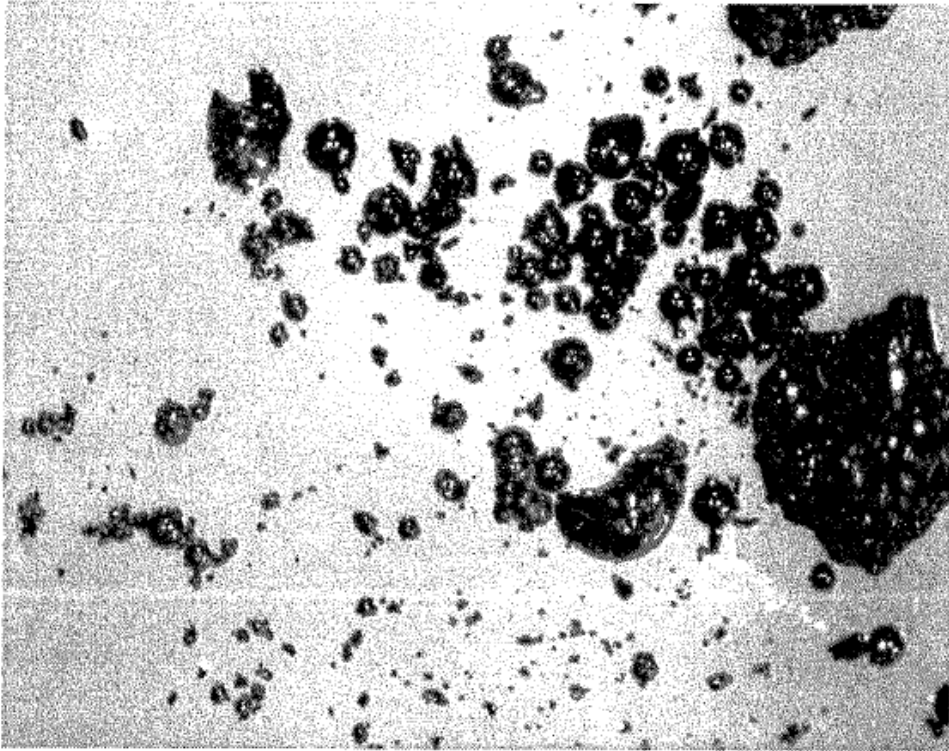


Figura 5a

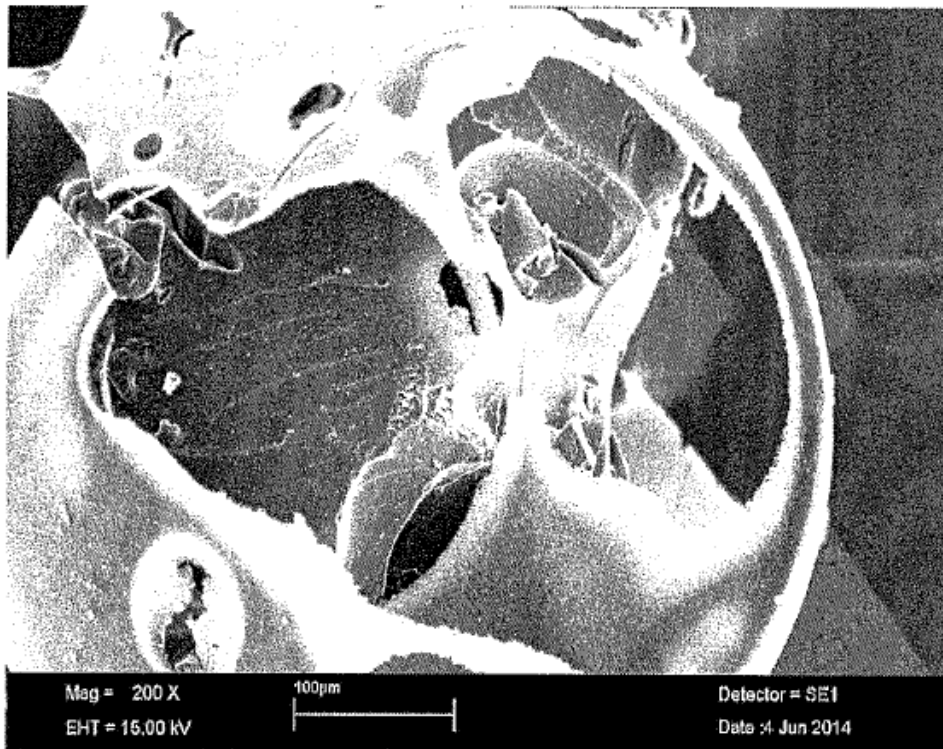


Figura 5b



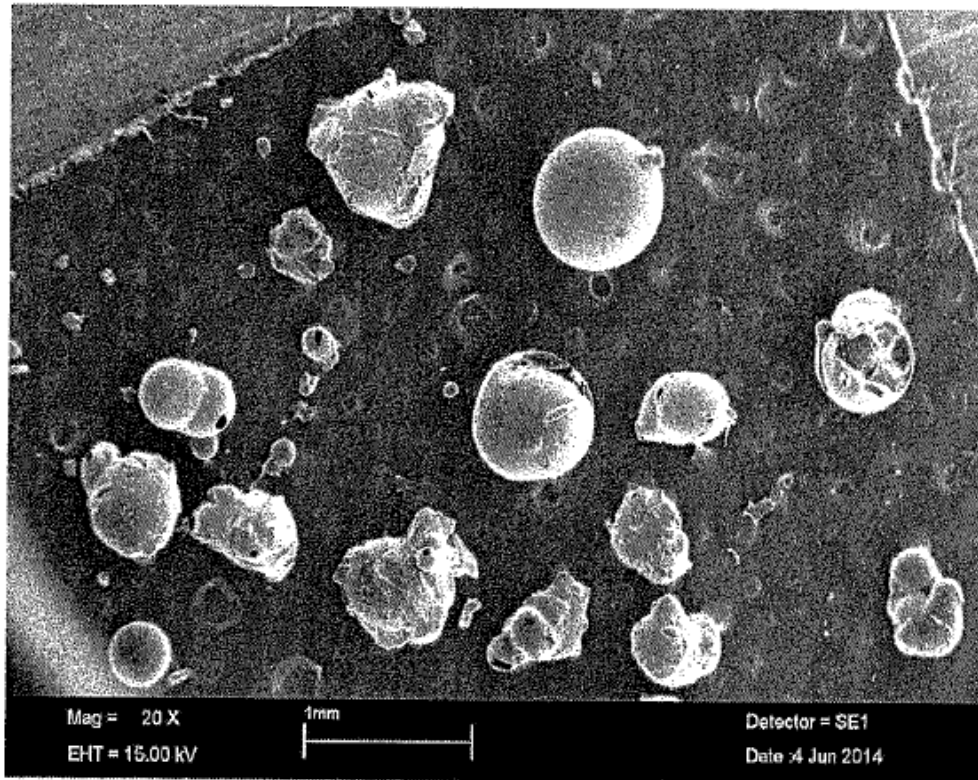


Figura 5c

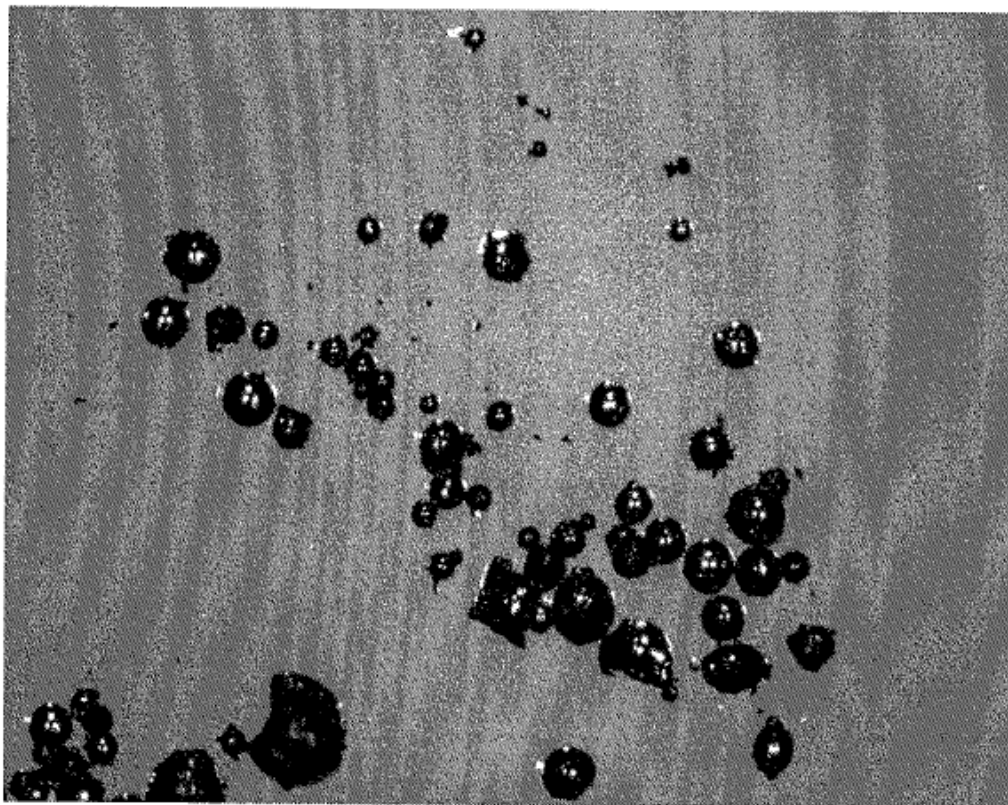


Figura 5d



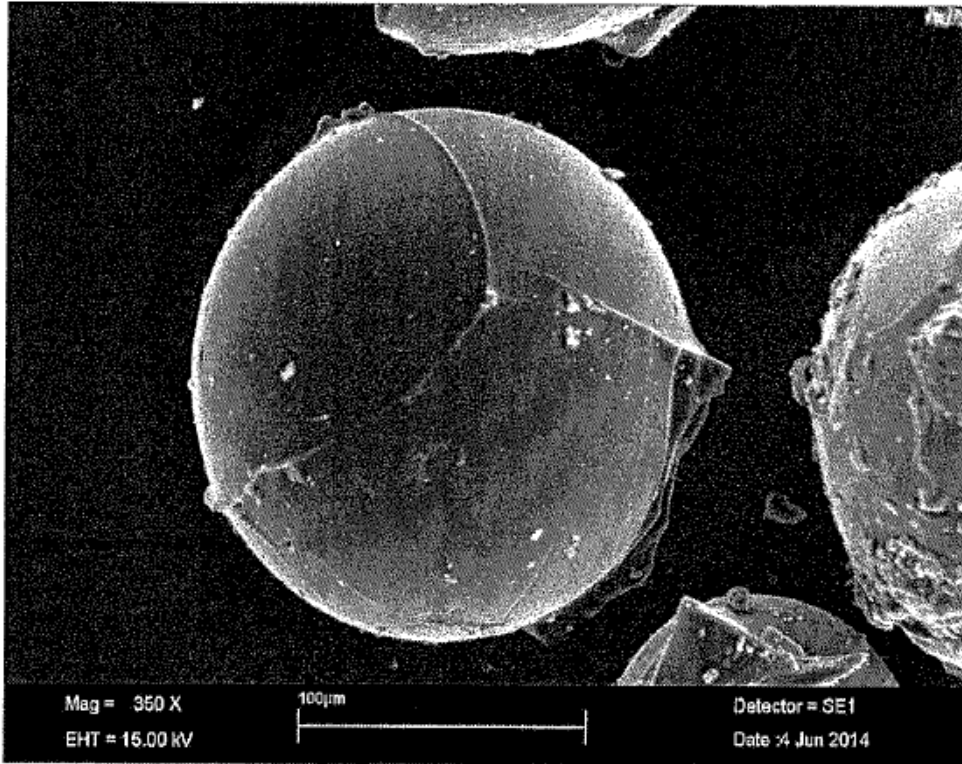


Figura 5e

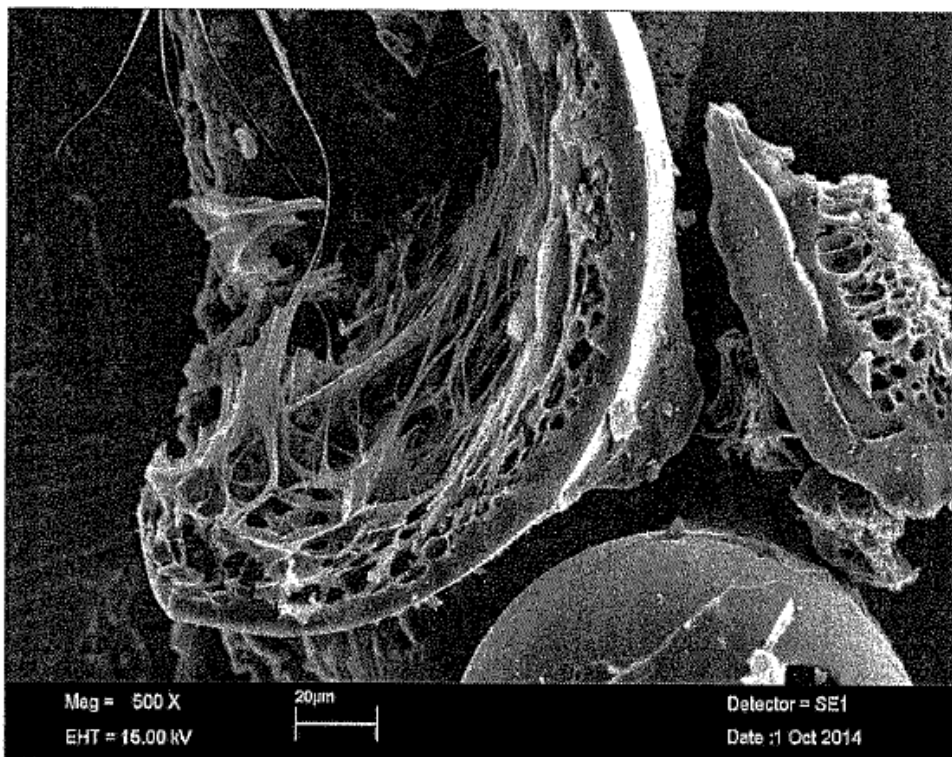


Figura 5f

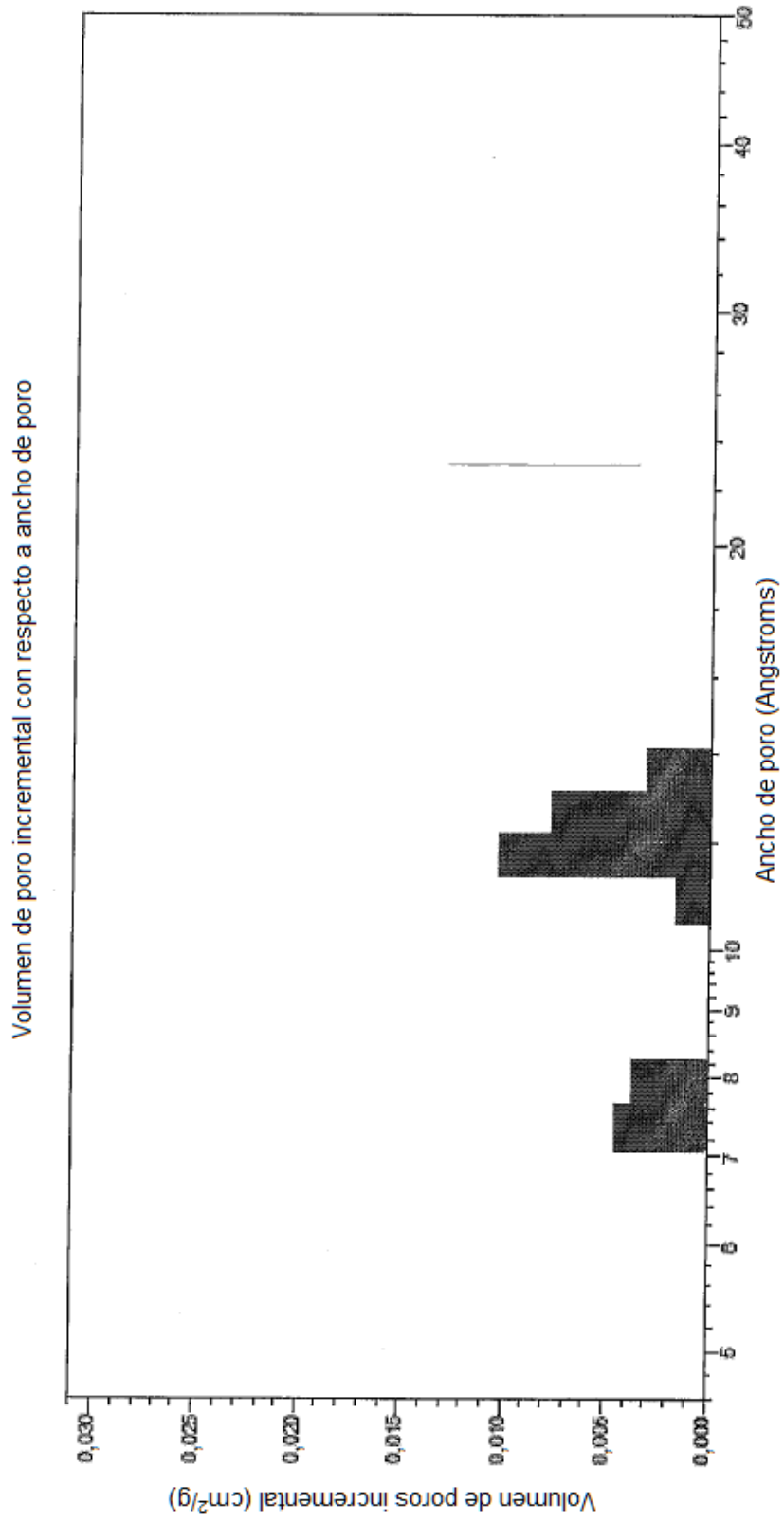


Figura 6

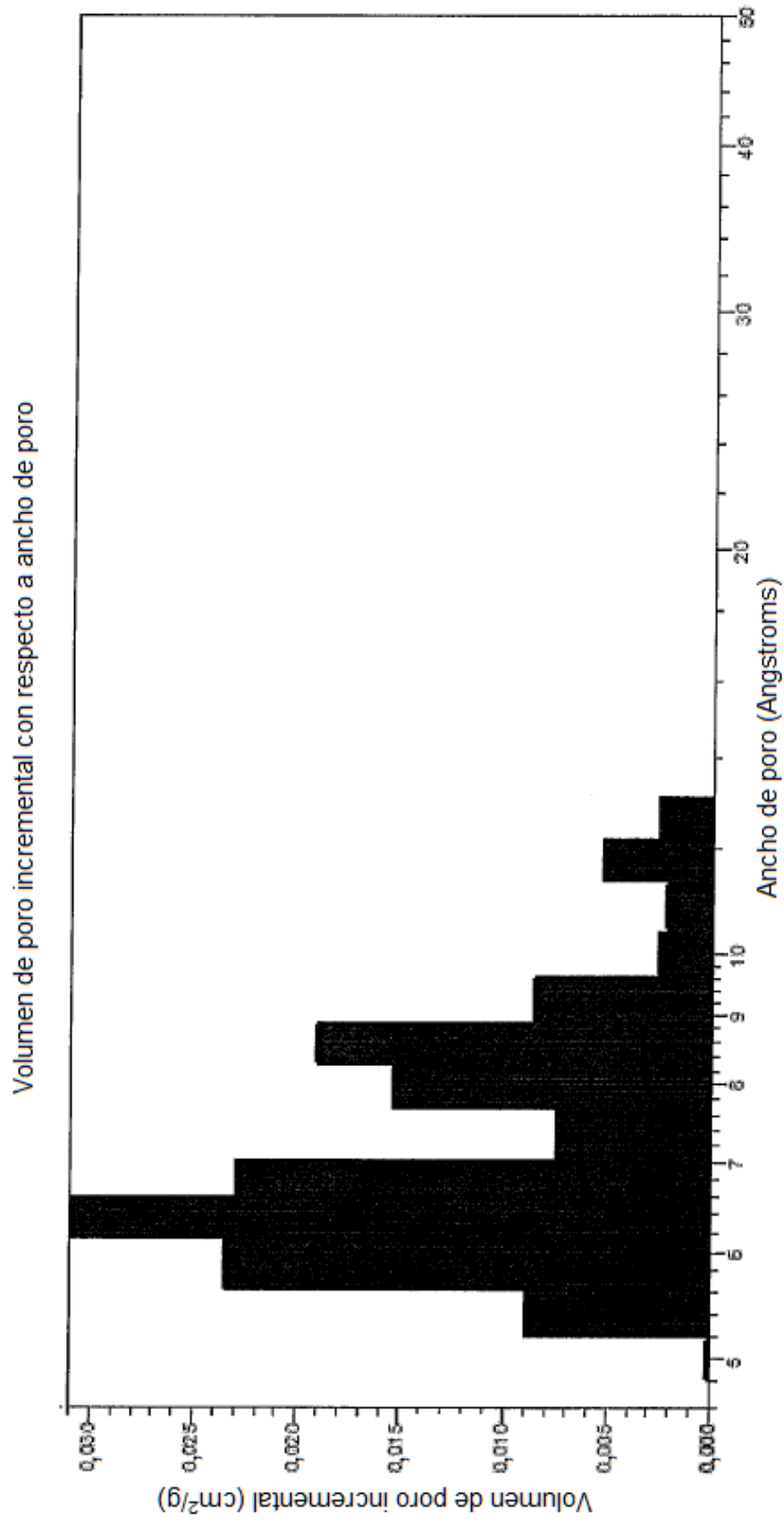


Figura 7

5

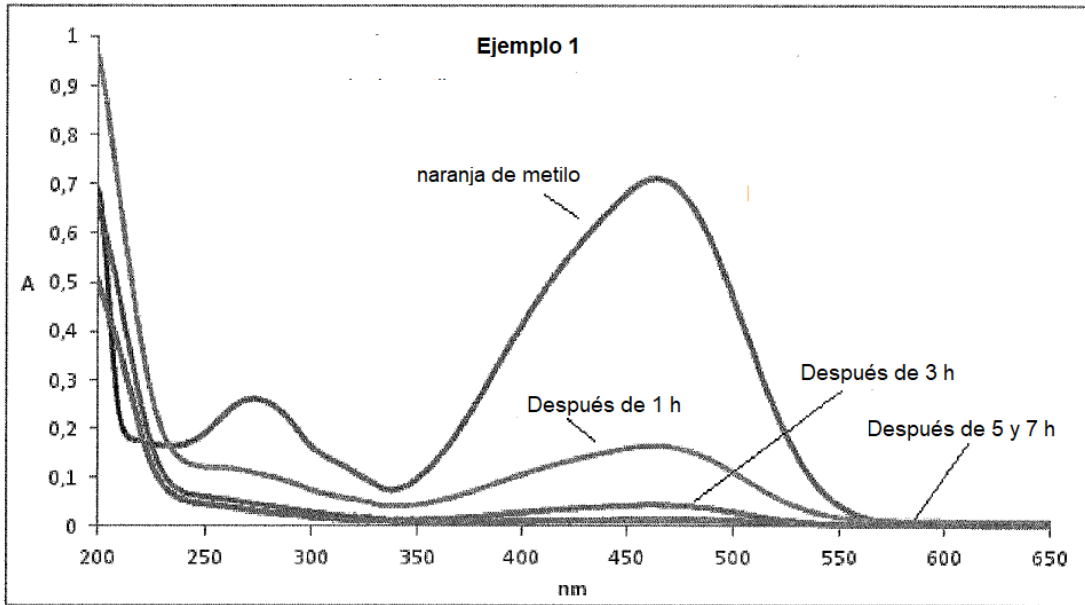


Figura 8



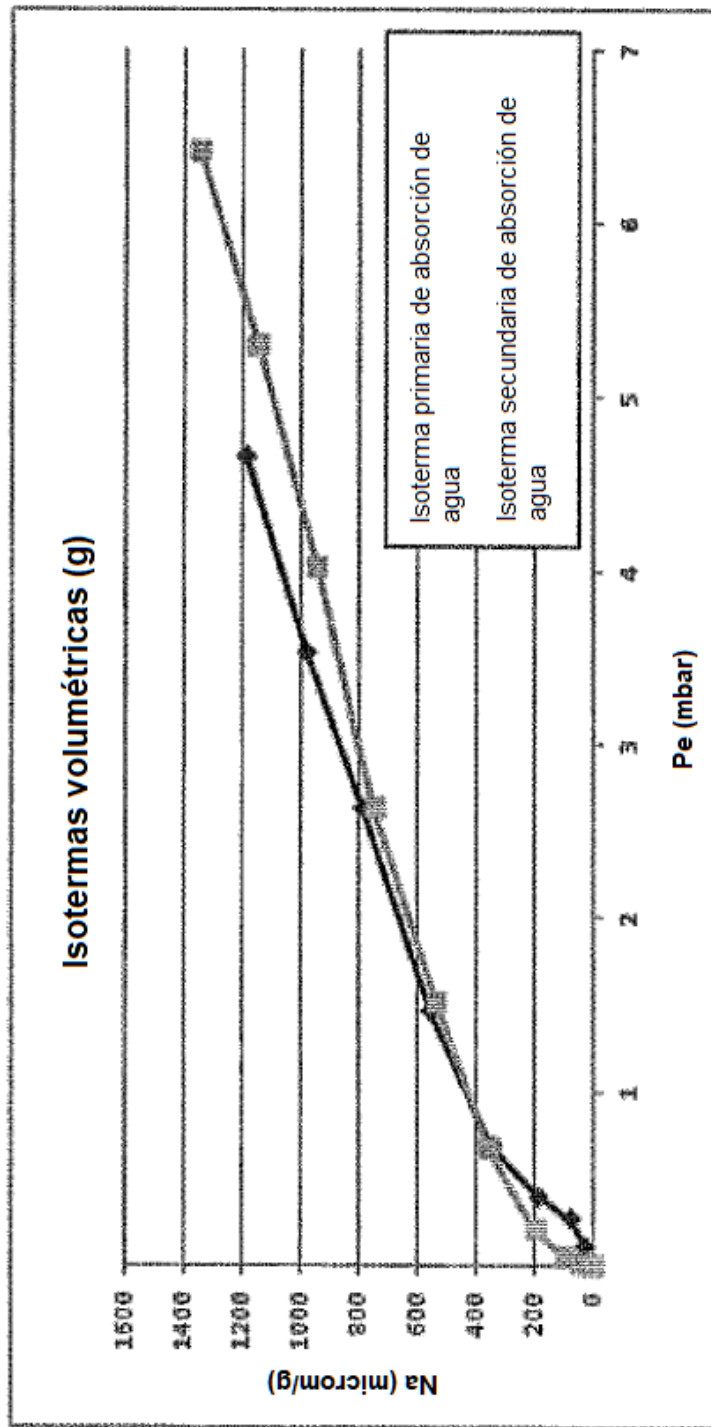


Figura 9

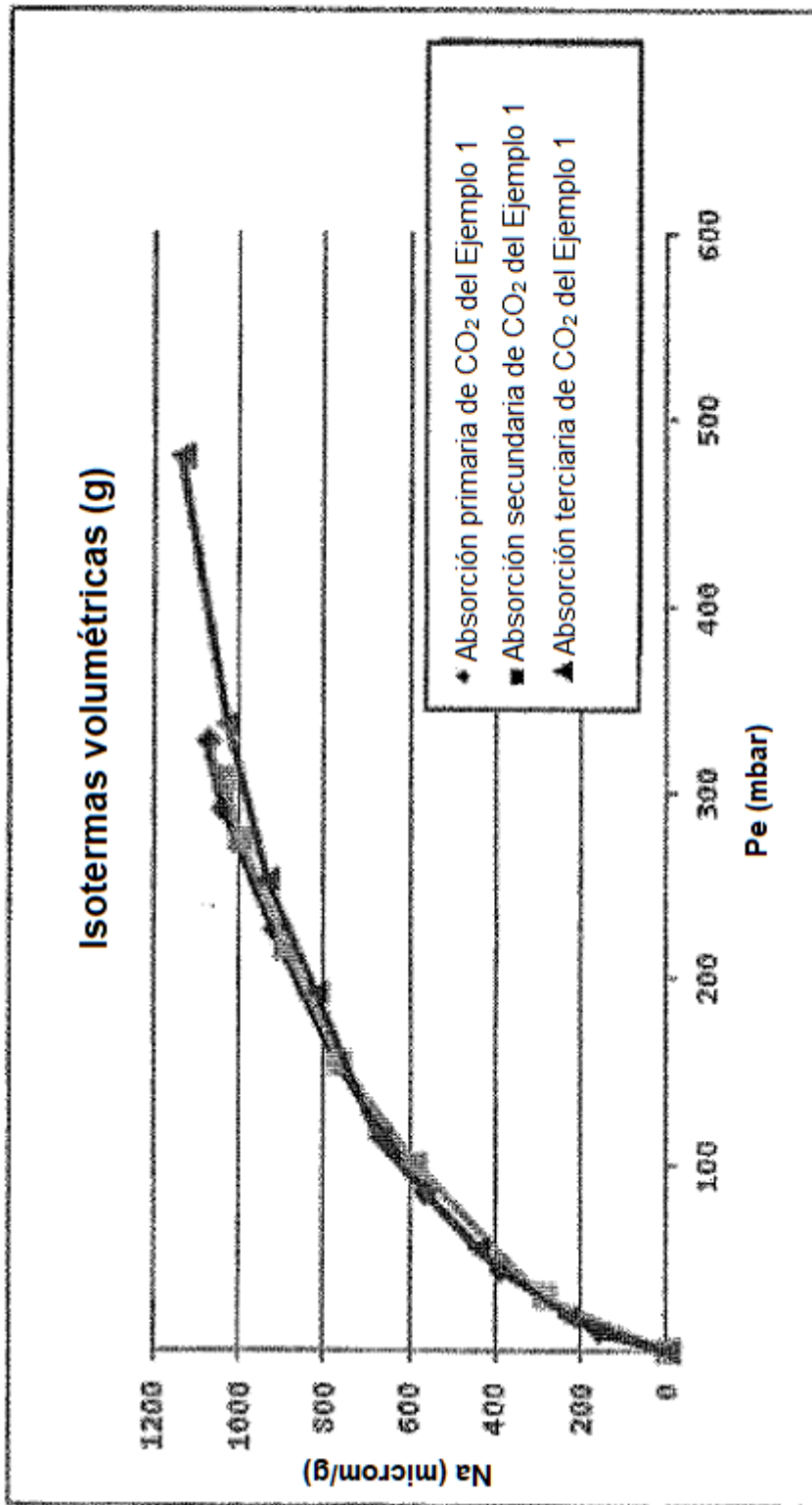


Figura 10

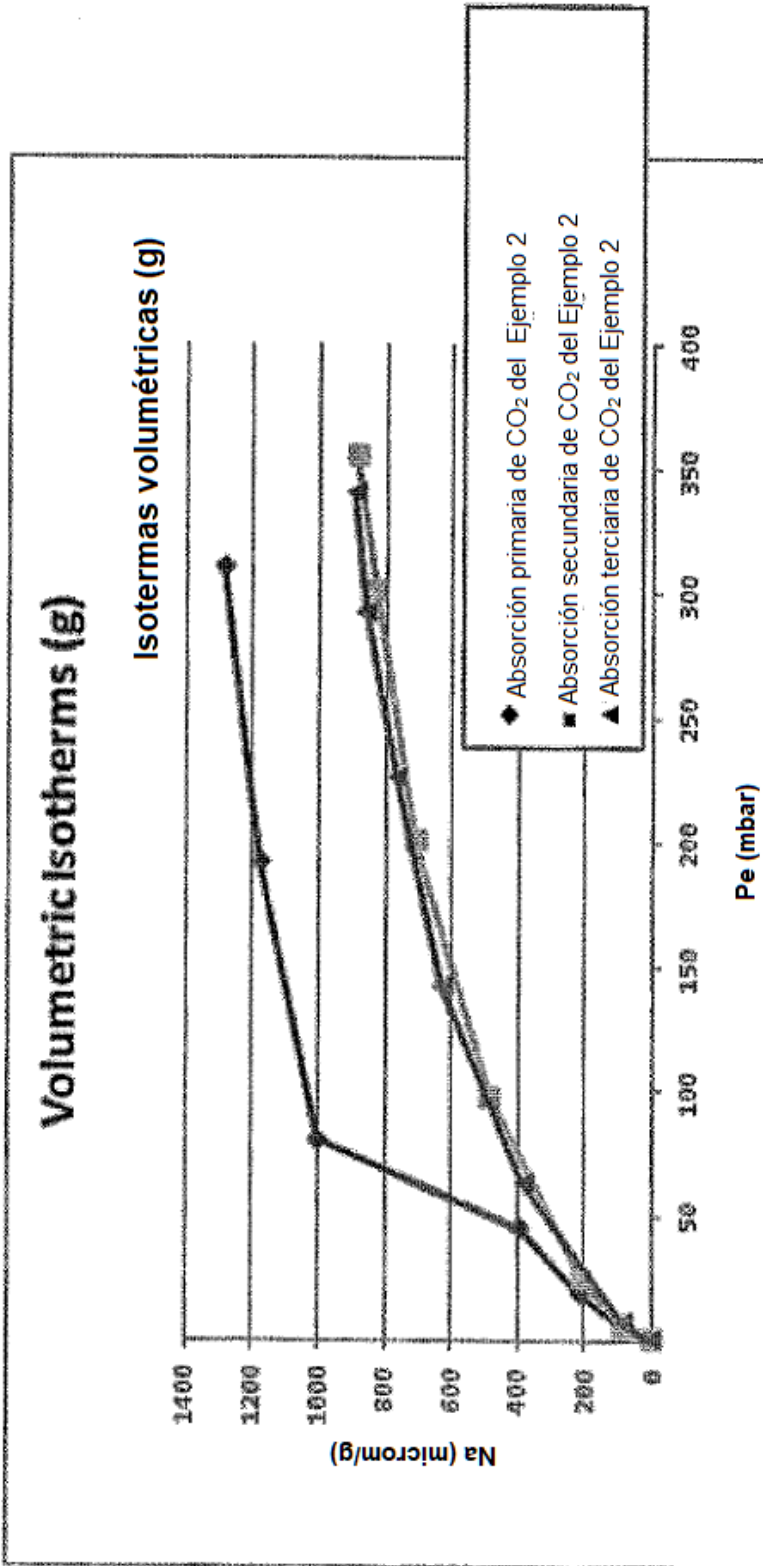


Figura 11

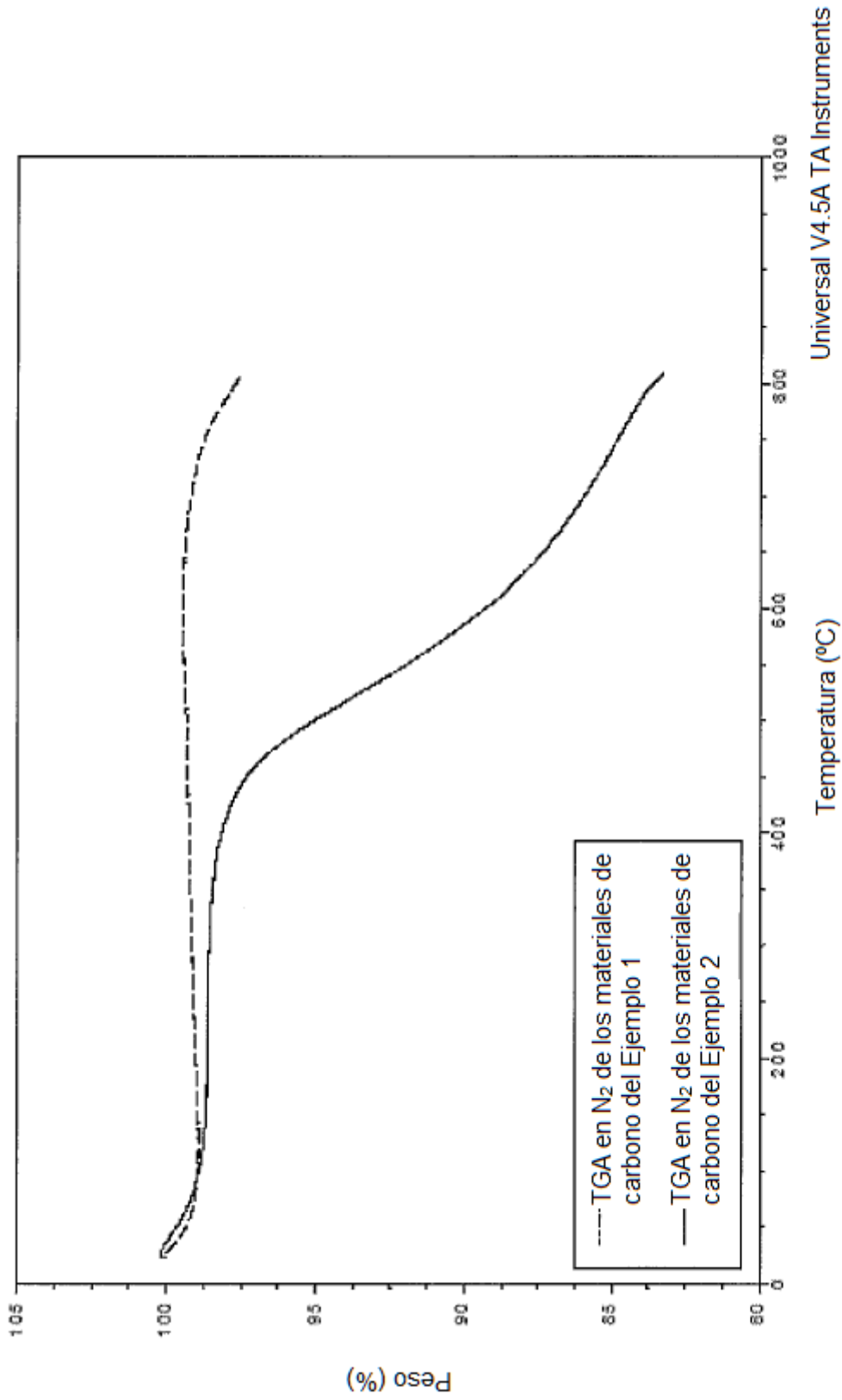


Figura 12

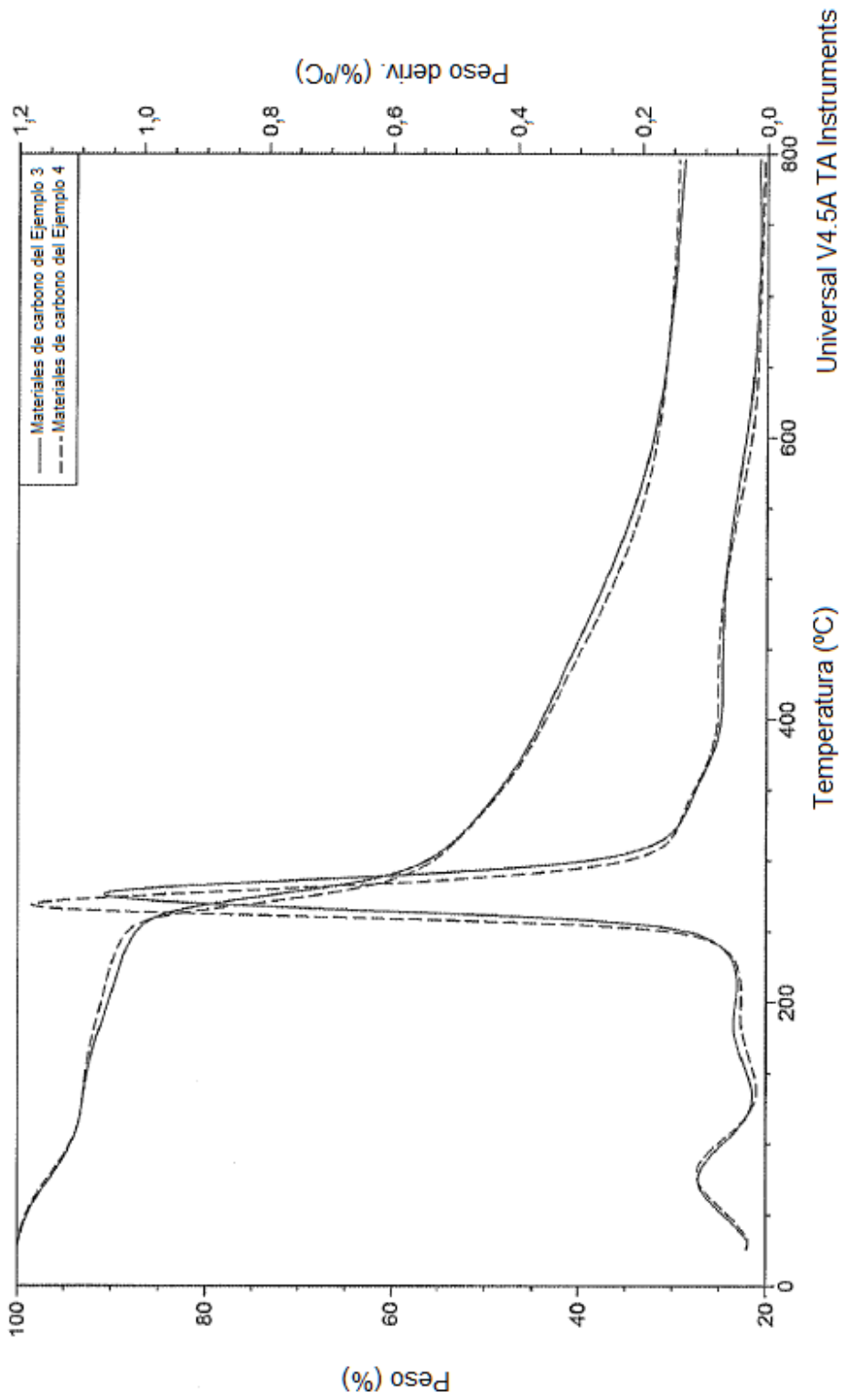


Figura 13

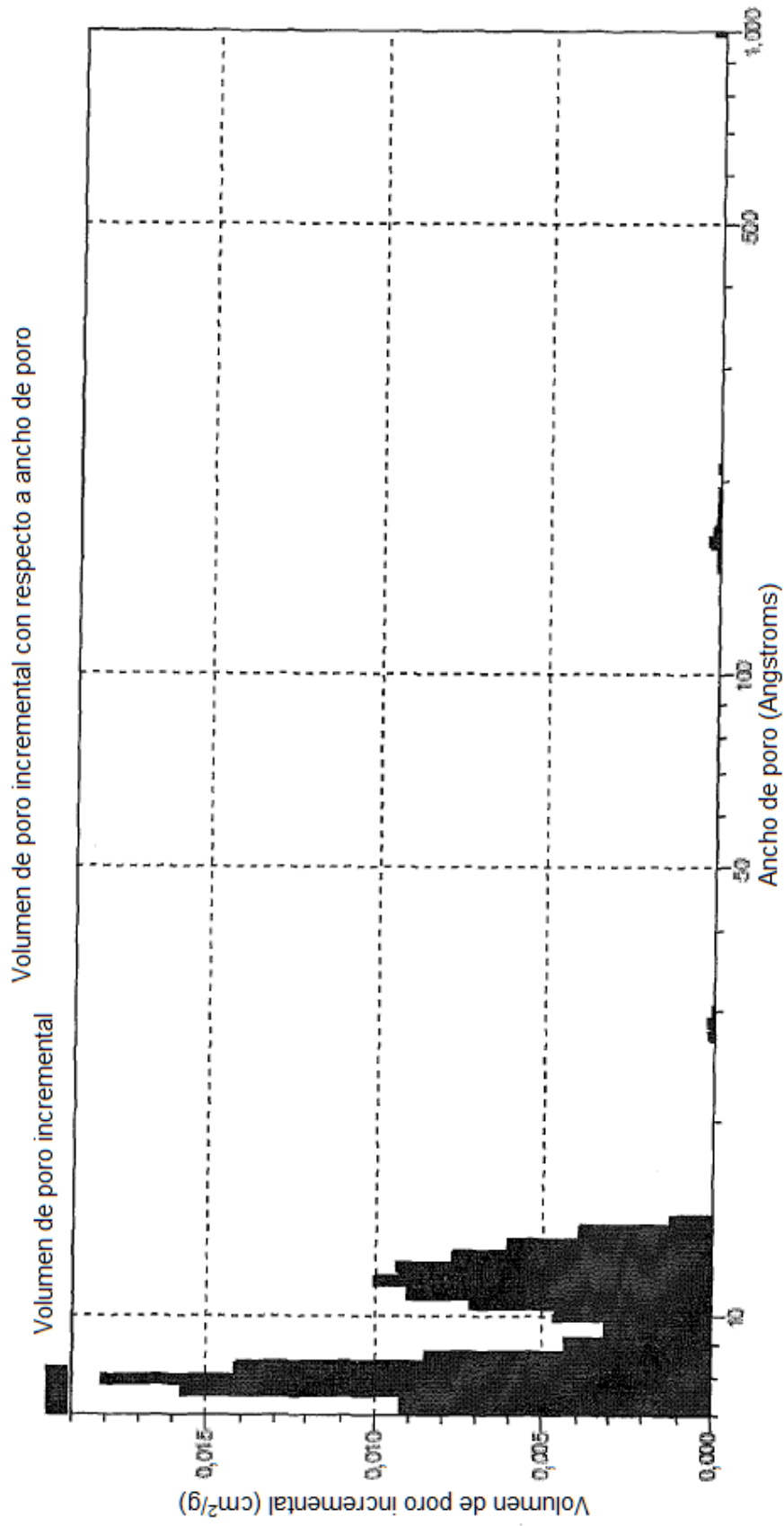


Figura 14

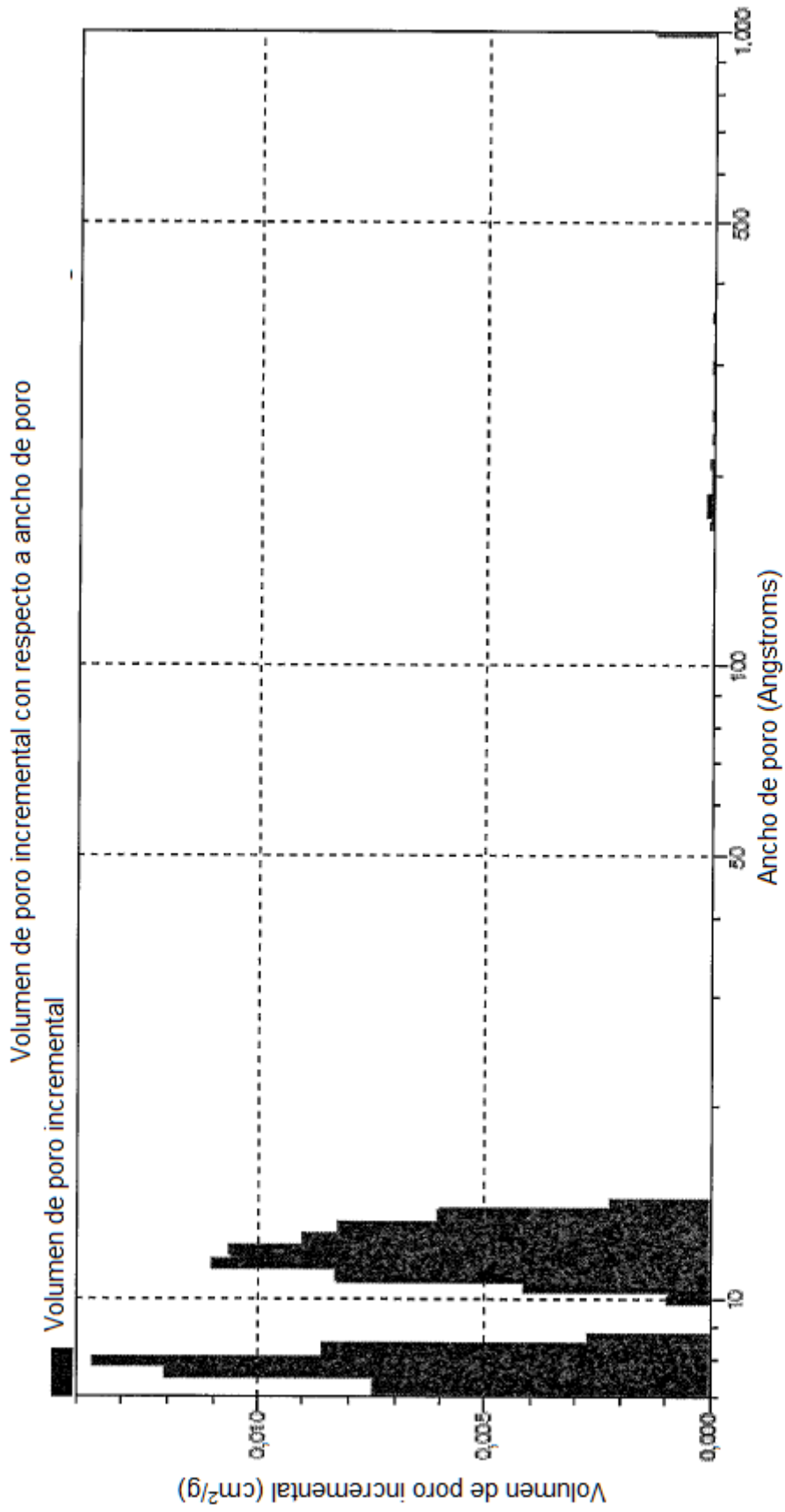


Figura 15