

Aplicaciones medioambientales de los geles de carbón

Environmental applications of carbon gels

Francisco J. Maldonado Hódar

Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. Avda. Fuentenueva s/n. 18072. Granada. España.

Abstracts

In contrast to the classical inorganic gels based on metal oxides, carbon gels are a relatively new type of nanomaterials. They present different advantages regarding other carbon materials including purity and homogeneity, because they are prepared by carbonization of polymers previously obtained from pure reactants and using strictly designed synthesis procedures. However, the main advantage of this kind of materials is that their morphology (porosity) and the chemical composition (surface chemistry), can be tailored at the nanometer scale by fitting the different parameters of control during their gelification, drying and carbonization. Evidently, also after carbonization, these physicochemical characteristics can be fitted by the post-synthesis, such as treatments of activation or functionalization, typically used with other carbon materials. The flexibility of the sol-gel procedure also allows obtaining materials with different configurations: from powder to monolithic or coated pieces, favouring the handling of samples in each application. The removal of pollutants from air or water effluents is typically carried out using adsorption or catalytic processes, and the performance of materials used in such applications is a function of their porosity and chemical properties. Thus, fitting the experimental conditions of the sol-gel synthesis and post-synthesis treatments, the materials properties can be optimized leading also to a simultaneous refinement of their performance in different environmental processes. In this manuscript the performance of carbon aerogels in treatment of water or air effluents are presented and correlated with the physicochemical properties of the materials used.

Resumen

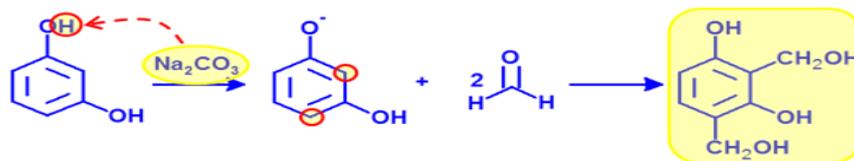
En contraste con los clásicos geles de óxidos inorgánicos los geles de carbón son un tipo de nanomateriales relativamente recientes. Estos materiales presentan diversas ventajas respecto a otros tipos de materiales de carbón, específicamente pureza y homogeneidad, debido a que se obtienen por carbonización de polímeros previamente preparados a partir de reactivos puros y mediante procedimientos de síntesis estrictamente controlados. Sin embargo, las mayores ventajas vienen asociadas de la capacidad de controlar a escala nanométrica tanto la morfología (porosidad) como la composición y química superficial de las muestras durante las etapas de gelificación, secado y carbonización. Tras la carbonización, los geles de carbón evidentemente pueden ser activados o funcionalizados usando las técnicas comúnmente usadas en otros tipos de

materiales de carbón para modificar la textura o química superficial de los mismos. La flexibilidad de los procesos sol-gel también permite obtener materiales con diferente configuración, desde polvo a monolitos de diferente tamaño o recubrimientos. La capacidad de adsorción y el comportamiento catalítico de estos materiales en la eliminación de contaminantes están evidentemente determinados por sus propiedades fisicoquímicas. Así pues, ajustando cuidadosamente los parámetros de síntesis y post-tratamientos, se consigue la optimización de las propiedades del material y simultáneamente su comportamiento como adsorbente o catalizador en los diferentes procesos medioambientales. En este trabajo se muestran algunos resultados obtenidos usando geles de carbón para eliminar contaminantes de efluentes acuosos o gaseosos, siempre correlacionados con sus propiedades fisicoquímicas.

1. Antecedentes: ajustando las propiedades del material

La primera referencia sobre la síntesis de geles de carbón aparece en 1989 [1], en la que se preparan aerogeles de carbón por pirolisis de polímeros derivados de mezclas resorcinol - formaldehído obtenidos mediante procesos sol-gel catalizados por bases débiles (carbonatos). Rápidamente se puso de manifiesto que las características físico-químicas de las muestras obtenidas están directamente relacionadas con las condiciones de la síntesis sol-gel, relativas a la composición y concentración de la mezcla de monómeros, naturaleza del disolvente y catalizador de polimerización, así como del pH de la disolución de partida [2,3]. Tal como en los geles inorgánicos, los procesos de síntesis de geles de carbón también ocurren en dos etapas (Esquema 1); la primera, correspondiente a la adición del formaldehído a la molécula de resorcinol, está activada por bases, pudiendo incorporarse una, dos, o incluso, aunque menos probable, tres moléculas de formaldehído a cada uno de las moléculas de resorcinol en las posiciones 2, 4 y/o 6. Evidentemente, la ratio inicial de formaldehído y el pH juegan un papel importante en esta etapa. En la segunda etapa, ahora inducida por medio ácido, se produce la condensación entre estos grupos adicionados, eliminando agua, y haciendo crecer la molécula progresivamente mediante la formación de puentes alifáticos $[-CH_2-]$ o $[-CH_2-O-CH_2-]$ entre los anillos aromáticos. El crecimiento de la macromolécula orgánica, insoluble en agua, conlleva a la separación de fases, formando partículas primarias del polímero que se separan de la disolución formando un sol.

1. Reacción de adición catalizada por bases



2. Reacción de condensación catalizada por ácidos

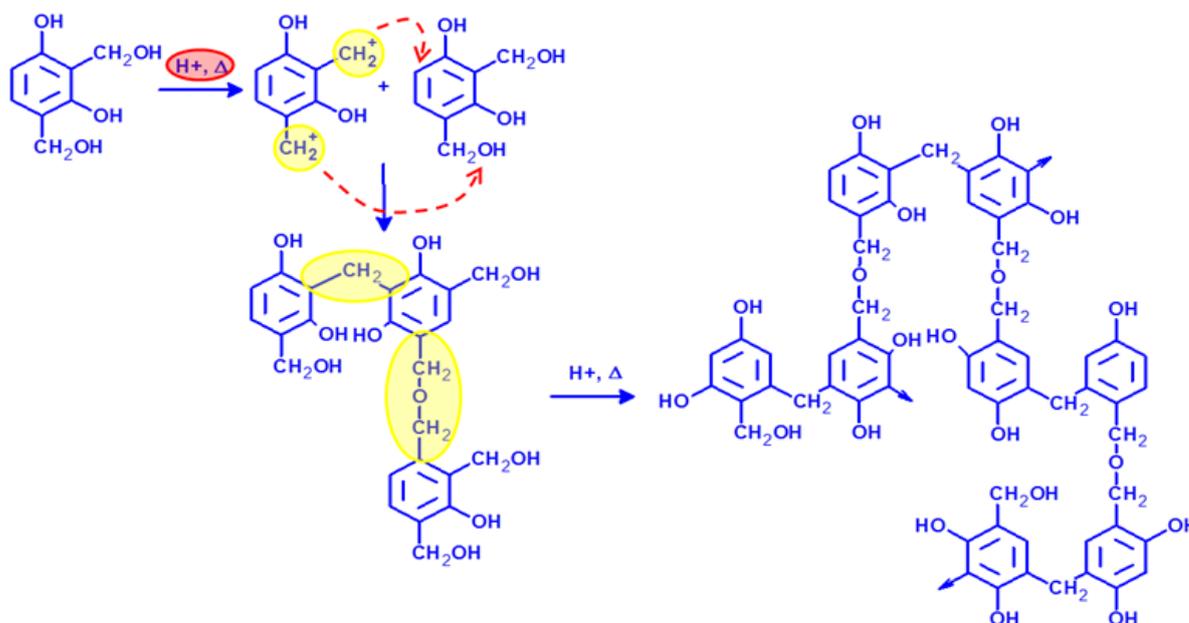


Figura 1. Etapas en la polimerización del resorcinol con el formaldehído catalizada por Na_2CO_3

Figure 1. Mechanism of the resorcinol- formaldehyde polymerization catalysed by Na_2CO_3

La concentración inicial de catalizador define el número de núcleos primarios de polimerización (iones resorcinolato), de tal forma, que al aumentar la concentración de carbonato, aumenta el número de partículas primarias, descendiendo consecuentemente el tamaño de las mismas. En el proceso de gelificación, estas partículas primarias en el sol se van agregando hasta que finalmente el entramado tridimensional de las mismas ocupa todo el volumen de la disolución inicial formando el hidrogel (si el disolvente es agua, alcogel si es alcohol, etc), quedando pues, el disolvente, entre los espacios que dejan dichas partículas primarias. El reto pues en la preparación de geles porosos, susceptibles de ser usados en procesos de adsorción o catálisis, es preservar en el polímero orgánico el volumen ocupado por el disolvente. Para ello, el secado se debe llevar a cabo de forma que se produzca el menor grado de contracción en la muestra causado por la tensión superficial del disolvente.

El proceso de secado es pues tan importante que define el tipo de muestra que estamos produciendo [4,5]. El secado en estufa es el más barato, pero el proceso de evaporación causa el mayor grado de contracción de la muestra. Los materiales secados a presión subcrítica se denominan xerogeles. Los criogeles se obtienen mediante procesos criogénicos, que inducen primero la congelación del disolvente y posteriormente su sublimación a baja presión. Los

efectos en cuanto al grado de contracción no son tan severos como en el caso anterior, pero pueden aparecer grietas en el material generadas por la expansión del agua durante la congelación, esto reduce notablemente las propiedades mecánicas de las muestras preparadas en forma de monolitos. Evidentemente, los menores efectos de la tensión superficial se obtienen usando fluidos supercríticos. En este caso se obtienen aerogeles, muestras donde el grado de contracción de la porosidad respecto al hidrogel suele ser pequeño. No obstante, esta tecnología es lenta y poco accesible e incrementa notablemente los costes de producción. El CO_2 supercrítico es el fluido más comúnmente usado, ya que su punto crítico es bastante moderado. No obstante, el CO_2 líquido y el agua son inmiscibles, por lo que previamente este proceso requiere además un intercambio previo del agua, típicamente por acetona, del interior de los poros.

Una vez obtenida la muestra de gel orgánico seco, debemos proceder a su carbonización para aumentar su estabilidad térmica y química, obteniendo así los geles de carbón correspondientes. Durante la carbonización típicamente se pierde entorno al 50-55% del peso inicial [3,6]. Hay dos etapas claras en la carbonización de los geles. Los picos del DTG se observan a temperaturas cercanas a los 350°C y 550°C , asociados respectivamente a la ruptura de los entrecruzamientos alifáticos entre

anillos aromáticos, enlaces C-O y finalmente C-H. No se observa pérdida de peso a partir de los 850 °C. La temperatura de carbonización influye pues la pérdida de peso (rendimiento en carbón), la reorganización de la estructura de la fase orgánica (aunque se forman siempre carbones amorfos) y la formación de la microporosidad asociada a la salida de los gases de pirólisis de las partículas primarias [7]. No obstante, estos geles de carbón pueden ser activados bien física o químicamente como en el resto de los materiales de carbón [8] lo que permite modificar también su porosidad en función del grado/tipo de activación.

Las interacciones de estos geles de carbón con los distintos contaminantes no dependen solo de la porosidad, sino también de la composición y química superficial. Igual que ocurre con las propiedades texturales, la composición puede ser también controlada durante la etapa sol-gel o bien mediante funcionalizaciones posteriores. A título de ejemplo, la introducción de monómeros que contengan funcionalidades nitrogenadas conllevará consecuentemente a la formación de geles de carbón dopados con nitrógeno [9]. Grupos oxigenados, azufre, halógenos, etc. podrán ser también introducidos en los geles de carbón usando los tratamientos químicos empleados habitualmente [10, 11].

Cuando se pretenden usar estas muestras en catálisis, aunque el carbón puede ser activo en diferentes de procesos catalizados, para aumentar la actividad y selectividad de las muestras a los productos deseados es preciso disponer en la mayoría de los casos de una fase activa metálica. La opción más clásica para la preparación de catalizadores soportados sobre geles de carbón implicará pues, en primer lugar la síntesis del soporte y la posterior deposición de la fase metálica mediante cualquiera de los procedimientos: adsorción, impregnación, CVD, intercambio iónico, etc. Posteriormente, las muestras impregnadas deberán ser tratadas térmicamente y en la atmósfera adecuada (aire, H₂, He, etc), para obtener la correspondiente fase activa.

En estos catalizadores soportados la naturaleza y dispersión de las nanopartículas metálicas es función de la propia naturaleza del soporte (Figura 2 a,b) y de las condiciones experimentales de tratamiento (Figura 2c). La presencia de mesoporos aumenta la superficie externa del soporte y evita en gran medida la sinterización de las nanopartículas respecto a los soportes exclusivamente macro-microporosos (Figuras 2a vs 2b). El tamaño de partícula de Pt también aumenta con la carga metálica, la temperatura de tratamiento (Figura 2c), y en general aumenta en tratamientos de H₂ frente a los de He por formación de hidruros móviles en la superficie del soporte que favorecen la sinterización.

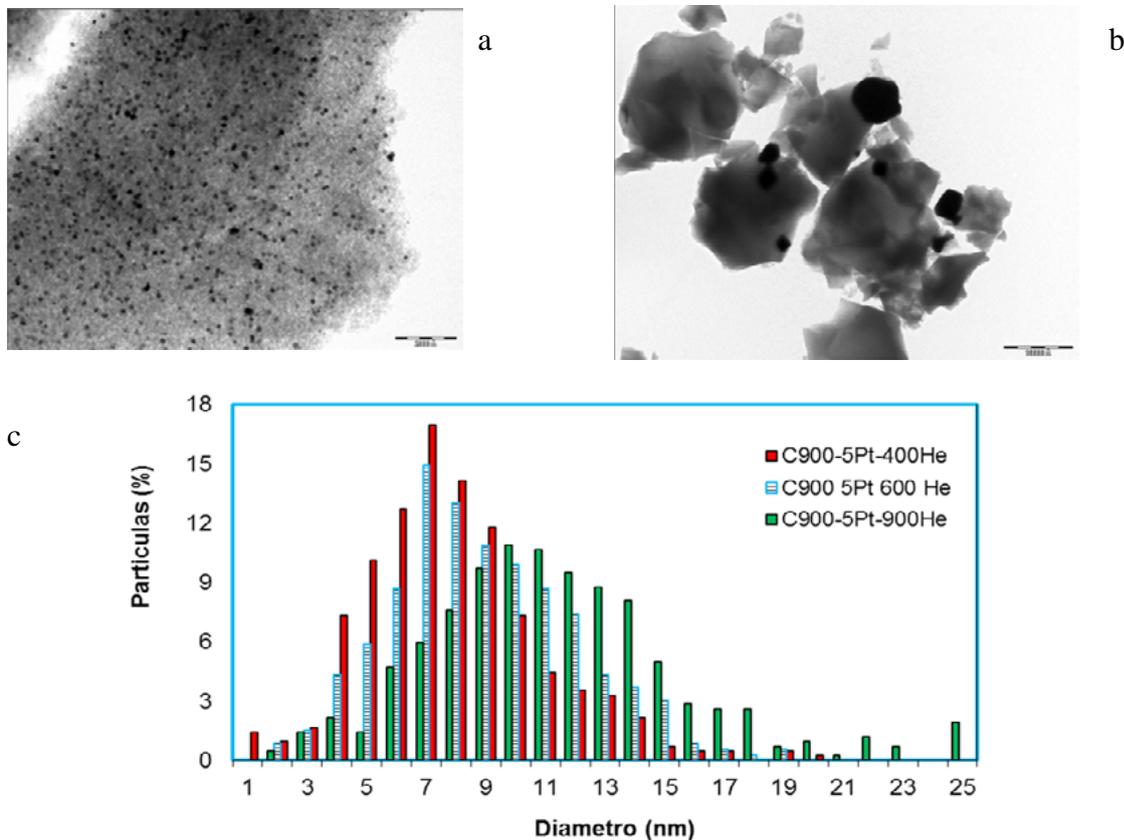


Figura 2. Influencia de la porosidad del soporte en la dispersión de catalizadores de Pt soportados al 5% wt y pretratados a 600 °C; (a) soporte mesoporoso (b) soporte macroporoso (c) influencia de la temperatura de tratamiento sobre la dispersión del catalizador mesoporoso.

Figure 2. Influence of the support on the Pt-dispersion of catalysts loaded at 5% wt and pretreated at 600 °C; (a) mesoporous carbon aerogel (b) macroporous carbon aerogel (c) Influence of the pretreatment temperature (mesoporous support)

Alternativamente, los precursores metálicos de la fase activa se pueden solubilizar en la disolución original de los precursores orgánicos [6]. En este caso, se obtendrán geles de carbón dopados con el correspondiente metal. Hay que tener en cuenta que dicha fase metálica podrá ser activa, no solo en el proceso que pretendemos catalizar a posteriori, sino también en alguna o en todas de las etapas de síntesis de la propia muestra, fundamentalmente en la polimerización, en la carbonización del gel orgánico y activación del gel de carbón [7]. De esta forma, junto a las variables anteriormente citadas,

las distintas interacciones catalizadas entre la fase metálica y la orgánica a lo largo de los procesos de síntesis modificarán las propiedades físico- químicas de la muestra final. Estas diferencias se pusieron de manifiesto desde los primeros trabajos en esta área [6]. A título de ejemplo, en la Figura 3 se muestra la influencia de la distinta actividad catalítica de los metales de transición en la gelificación, modificando el tamaño y distribución de las partículas primarias del gel orgánico y consecuentemente, en su textura porosa, en geles orgánicos preparados en idénticas condiciones experimentales.

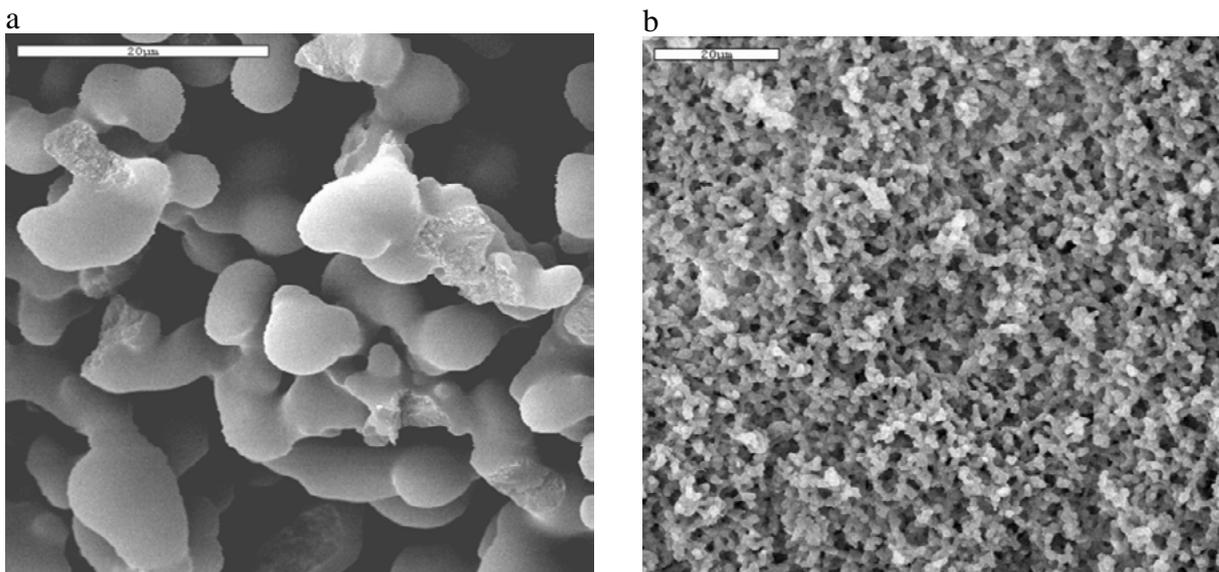


Figura 3. Aerogel orgánico R-F dopado con Cr (a) y Mo (b) respectivamente.

Figure 3. Morphology of organic R-F aerogels doped with Cr (a) or Mo (b)

Durante la carbonización de los geles dopados el tratamiento térmico y el íntimo contacto entre ambas fases favorecen de nuevo interacciones que influyen la naturaleza de la fase metálica, y también de la orgánica. Como se muestra en la Figura 4a, el aerogel de carbón sin dopar obtenido a 1000 °C (A1000) es claramente amorfo. En presencia de metales de transición, Fe, Co, Ni, Cr, etc aparece un intenso pico a 25.5 ° correspondiente al pico de difracción 002 del grafito. Esto no ocurre con otros metales como por ejemplo el Cu, que no induce la grafitización de la fase orgánica. El grado de grafitización aumenta evidentemente también al aumentar la temperatura de carbonización (Figura 4b). Las imágenes de HRTEM (Figura 5) muestran la formación de estructuras cerradas de forma variable, en cuyas paredes se distingue claramente el empaquetamiento de diversas decenas de capas gráficas. Simultáneamente la fase metálica también cambia durante la carbonización, primero se produce la descomposición del precursor, siendo la fase metálica obtenida función de la temperatura de tratamiento y de la naturaleza del metal. En la Figura 4a se observa como Co, Ni o Cu han sido reducido completamente a su estado metálico tras la carbonización a 1000 °C. Sin embargo, el Fe usado

como dopante se mantiene fundamentalmente como Fe_2O_3 . En la Figura 4b se muestra la evolución de esta muestra con la temperatura. El carbonizado a 500 °C no presenta grafitización y la fase metálica es exclusivamente Fe_2O_3 con un tamaño de cristal pequeño, tras la carbonización a 1000°C, se favorece la grafitización y aunque se aprecia cierto contenido en Fe^0 (pico entorno a 45°) la mayor parte de las nanopartículas metálicas aún permanecen como óxido, sin embargo, la reducción es total después de la carbonización a 1400 °C. Al aumentar la temperatura de carbonización aumenta también la intensidad de los picos asociados a la fase metálica, mostrando un aumento del tamaño de cristal como consecuencia de la sinterización que se favorece en este sentido. De esta forma, las propiedades catalíticas, ligadas a la naturaleza y dispersión de la fase activa están determinadas por las condiciones experimentales de la etapa de carbonización. Además, otras propiedades, como la conductividad de las muestras, o su carácter magnético, ligadas al grado de grafitización y a la naturaleza del dopado, varían de la misma forma.

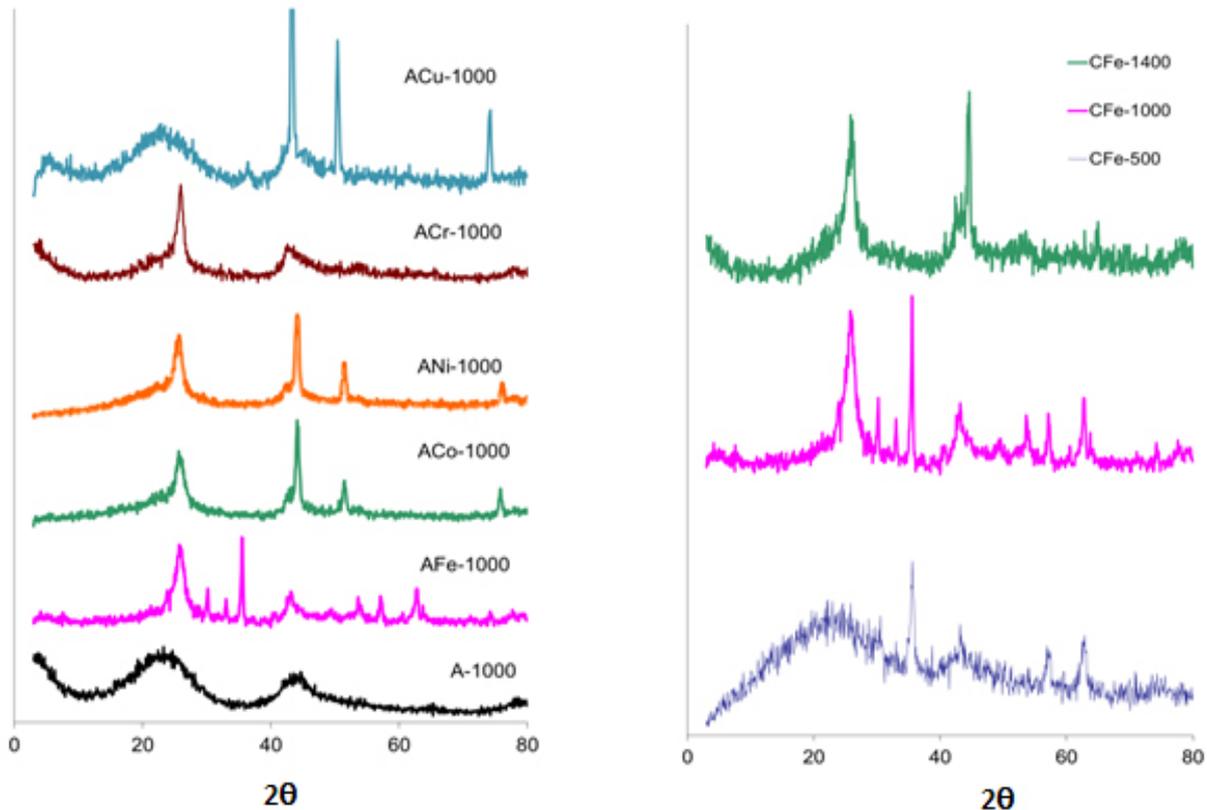


Figura 4. A) Influencia de distintos metales de transición b) Temperatura de carbonización en los perfiles de DRX de geles de carbón dopados.

Figure 4. DRX – patterns of metal-doped carbon aerogels prepared in different experimental conditions a) Influence of the metal nature b) Influence of the carbonization temperature.

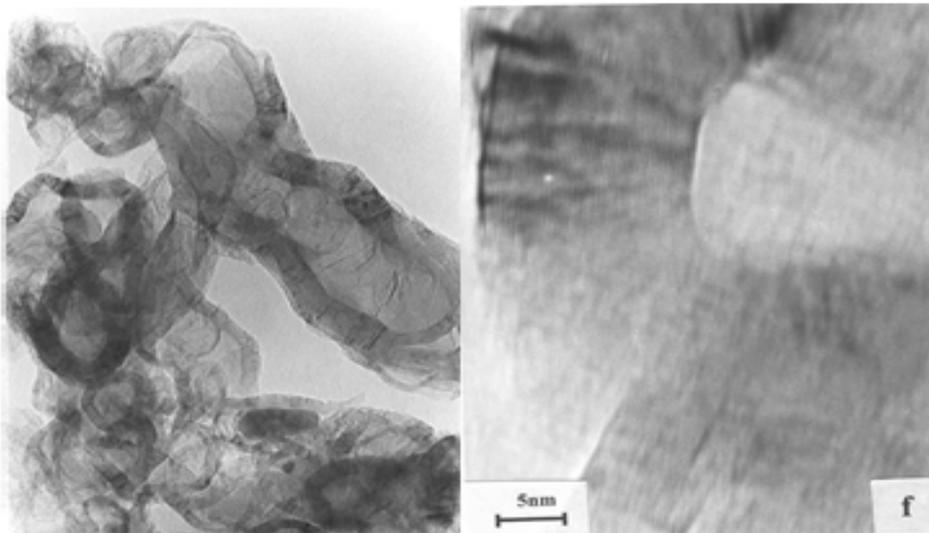


Figura 5. Imágenes de HRTEM mostrando estructuras gráficas en un aerogel de carbón dopado con Fe y carbonizado a 1000°C.

Figure 5. HRTEM images showing graphitic structures in a carbon aerogel doped with Fe and carbonized at 1000°C.

2. Eliminación de contaminantes en fase gaseosa

Probablemente el CO_2 es el contaminante del aire más estudiado, ya que su creciente concentración en la atmósfera está condicionando el progresivo calentamiento y los cambios climáticos asociados. En un estudio reciente [12] los aerogeles de carbón se usaron en la captura de CO_2 mostrando un comportamiento similar o superior al de los carbones

activados comerciales. Aunque la capacidad de adsorción disminuye con la temperatura, entre 25 y 100 °C los procesos de adsorción – desorción son rápidos y el comportamiento constante a lo largo de diversos ciclos. El comportamiento en la captura de CO_2 no solo está relacionado con la porosidad, sino que puede ser modificada mediante tratamientos químicos. Hu [13], encontró una excepcionalmente alta capacidad de adsorción de CO_2 en geles de

carbón sintetizados a partir de celulosa y activados con NH_3 a diferentes temperaturas para dopar con grupos superficiales nitrogenados. Leon [14] usa una estrategia similar, pero cambiando el origen del dopante, al generar grupos básicos nitrogenados que favorecen la fijación del CO_2 preparando aerogeles de carbón con distintas proporciones de melanina. Del mismo modo, diferentes tipos de aminas han sido también usadas para incrementar la capacidad de adsorción de los carbones [15]. Por debajo de 75°C la capacidad de adsorción de estos materiales dopados aumenta con la temperatura, lo que indica que los procesos de adsorción están controlados por la difusión del CO_2 hacia el interior de los poros. En cualquier caso, el problema del uso de adsorbentes para la eliminación de contaminantes es que este solo es transferido de medio, es decir, se acumula en el adsorbente hasta que una vez saturado tiene que ser regenerado para su reutilización, con ello contaminante es desorbido de nuevo y deberá ser tratado posteriormente en las condiciones adecuadas. Desde este punto de vista, lo ideal sería la transformación del CO_2 en productos con valor añadido, siendo la catálisis la vía que puede proporcionarnos más alternativas. Los aerogeles de carbón dopados con metales de transición han sido usados como cátodos en los procesos de reducción del CO_2 a hidrocarburos [16]. El rendimiento a hidrocarburos aumenta con el contenido metálico, obteniendo C_1 a C_4 . La formación de compuestos de cadena más larga se favorece con el tiempo de reacción, de forma que tras 200 minutos de reacción ya es superior la cantidad de C_3 - C_4 que la de CH_4 obtenidos.

Los geles de carbón también han mostrado un buen comportamiento en los procesos de desulfuración basados en la oxidación del SH_2 [17]. La oxidación del SH_2 se llevó a cabo en carbones de distinta meso/microporosidad dopados con Na_2CO_3 al 25 % en peso. La oxidación se lleva a cabo en presencia de humedad y oxígeno y transcurre con la formación de SH^\cdot , azufre elemental, incluso sulfitos y sulfatos. La presencia de los carbonatos y la humedad favorece un pH básico en la superficie del catalizador y con ello la adsorción del SH_2 . Los microporos actúan como microreactores mientras que los mesoporos fundamentalmente favorecen la acumulación de los productos de oxidación, básicamente azufre.

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) y los óxidos de nitrógeno (NOx) son junto a las partículas en suspensión, otros contaminantes típicos del aire, y si bien son peligrosos por sí solos lo son aún más cuando se combinan formando el llamado "smog fotoquímico", altamente reactivo. Se ha estudiado la reducción catalizada de NO mediante aerogeles de carbón, tanto puros como dopados con metales de transición y se puso de manifiesto el aumento de la actividad en presencia de metales y la mayor selectividad de los catalizadores de Cu respecto a los de Co [18]. Esto se debe a una quimisorción disociativa del NO sobre las nanopartículas metálicas. A temperaturas por debajo de 200°C las muestras

presentan una alta capacidad de adsorción de NO (Figura 6). Tras la saturación, la concentración de NO vuelve a su valor inicial (500 ppm), pero vuelve a decaer al aumentar la temperatura, en este caso, por reducción del NO . La distintas temperaturas de desorción de los productos de reacción (CO_2 , CO y N_2) ponen de manifiesto la formación de compuestos intermediarios con distinta estabilidad térmica en la superficie del catalizador y el desarrollo de reacciones consecutivas de reducción hasta nitrógeno.

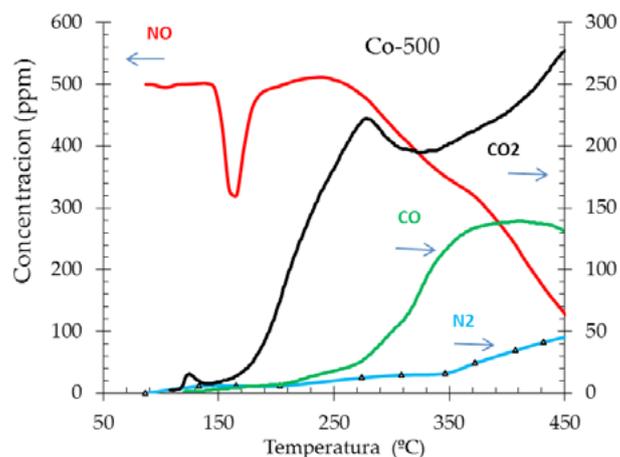


Figura 6. Reducción de NO a temperatura programada usando un aerogel de carbón dopado con Co y obtenido a 500°C (concentración inicial 500 ppm en corriente de He).

Figure 6. Temperature programmed selective reduction (TPSR) profile of NO (500 ppm/ He) catalysed by Co -doped carbon aerogels.

En la Figura 7 se muestra a título de ejemplo los procesos de regeneración (desorción) en flujo de N_2 de muestras previamente saturadas con tolueno, usado como representante típico de los COVs en aire. Se compara el comportamiento de adsorbentes mesoporosos (muestra 1) respecto a muestras macroporosas (muestra 2) con similar volumen de microporos. Se observa como la presencia de mesoporos y la gran S_{ext} que estos aportan, favorecen no solo la capacidad de adsorción de tolueno, sino también la regeneración del adsorbente a temperaturas más bajas. No obstante, en ambos casos para desorber el tolueno del interior de los microporos es necesario calentar entre 300 - 350°C , a partir de esta temperatura no se produce ninguna pérdida de peso. Los procesos de adsorción en flujo de aire saturado en tolueno a 273 K y regeneración por calentamiento en aire puro, permitieron establecer correlaciones entre la temperatura de adsorción y la cantidad adsorbida. La regeneración es en cualquier caso completa [19] y no se modifica la textura porosa, como se observa en la Figura 7b, los perfiles de adsorción son paralelos en ambos ciclos, sin embargo, es posible acelerar la regeneración aumentando la velocidad de calentamiento (ciclo 1 desorción a $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, ciclo 2 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Esta capacidad de adsorción y regeneración permitiría bien recuperar el COVs o bien concentrarlo para posteriores tratamientos.

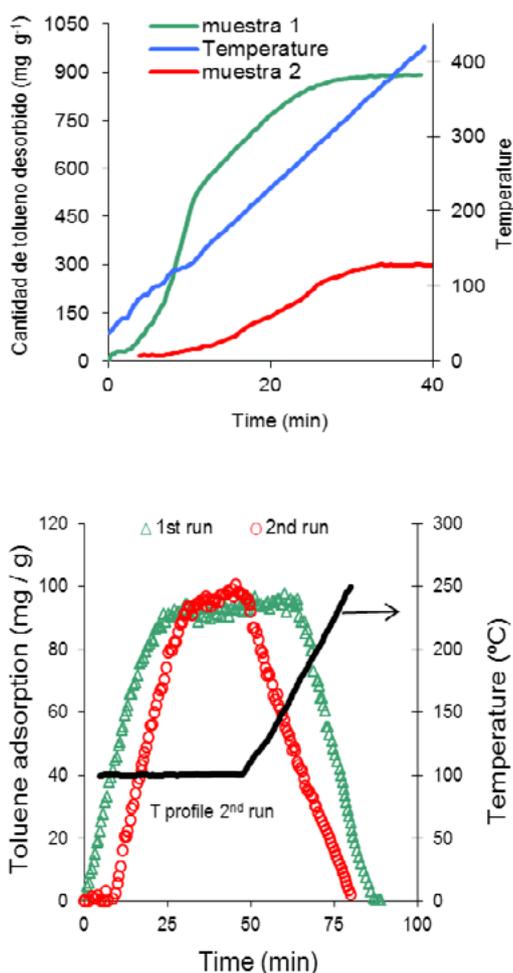


Figura 7. a) Perfiles de desorción (TG) de tolueno en flujo de N_2 de muestras previamente saturadas. **b)** Perfiles de adsorción-desorción en ciclos consecutivos.

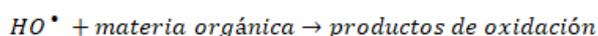
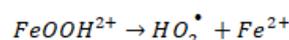
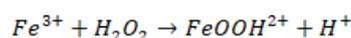
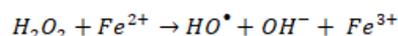
Figure 7. a) Profile of toluene desorption at programmed temperature (TPD) from saturated mesoporous (sample 1) and microporous (sample 2) carbon aerogels. **b)** Consecutive toluene adsorption – desorption cycles.

La oxidación catalítica de COVs es sin embargo la opción más coherente para la eliminación de COVs de efluentes diluidos, usando fundamentalmente catalizadores de Pd o Pt. La reacción es sensible a la estructura, aumentando la actividad con el tamaño de partícula de Pt al menos hasta los 10 nm de tamaño medio cuando se soporta sobre aerogeles de carbón [20]. Los catalizadores se han preparado usando aerogeles de carbón o bien monolitos cerámicos recubiertos con carbón, tanto por impregnación como por dopaje [21]. En cualquier caso, se alcanzan conversiones completas de los COVs consiguiendo rebajar considerablemente la temperatura de combustión por la contribución de la hidrofobicidad del carbón, que evita el bloqueo de los centros activos por quimisorción del agua generada en la combustión o alimentada con el flujo de aire. Además, en todos los casos se detectó exclusivamente CO_2 como producto de combustión, evitando así la formación de compuestos orgánicos oxigenados intermedios, que pueden presentar incluso mayor toxicidad que los COVs de partida.

3. Eliminación de contaminantes en fase líquida

Los recursos hidrológicos son cada vez un bien más preciado, especialmente en países como el nuestro claramente deficitarios. Los contaminantes del agua pueden ser orgánicos (hidrocarburos, aceites, herbicidas, medicamentos, etc) o inorgánicos (nitratos, fosfatos, metales pesados) y son también eliminados mediante procesos de adsorción o catálisis. Hoy en día existe una fuerte tendencia a producir aerogeles de carbón usando fuentes baratas derivadas de la biomasa, fundamentalmente celulosa, que presentan fuerte carácter hidrofóbico y logran un excelente comportamiento en la adsorción de compuestos orgánicos como aceites, parafinas, éter de petróleo, etc [22] y además una fácil regeneración. En el polo opuesto surgen combinaciones de materiales avanzados como los aerogeles formados por CNT y/o grafeno, que también usados como adsorbentes [23] para los mismos fines. Estos sistemas, preparados tanto dopados con metales como sin dopar, aprovechan en el primer caso las propiedades magnéticas que les confieren las nanopartículas metálicas para una recuperación del catalizador más efectiva mediante la aplicación de imanes. A título de ejemplo, Ye [24] estudia la adsorción de colorantes aniónicos (naranja de metilo, MO) o catiónicos (azul de metileno, MB) sobre aerogeles preparados a partir de polisacáridos de konjac dopados con Fe o Mn, ambos procesos de adsorción transcurren mediante un modelo tipo Langmuir y son ajustados mediante ecuaciones de pseudo-primer orden. Las muestras se recuperan magnéticamente y se regeneran fácilmente en etanol.

Respecto a la eliminación de contaminantes usando procesos catalizados, los más comunes se agrupan dentro de la denominación “Procesos Avanzados de Oxidación” y obviamente están encaminados a la mineralización total de compuestos orgánicos en disolución. En general, aunque difieren del oxidante usado (ozono, H_2O_2 , etc) todos ellos persiguen la formación del radical hidroxilo (OH^\bullet) que presenta un potencial de oxidación muy alto. A título de ejemplo, las reacciones tipo Fenton usan Fe^{2+} en disolución, que provoca las siguientes reacciones:



El problema, en este caso, radica en que tras el tratamiento de la disolución inicialmente contaminada con compuestos orgánicos, el catalizador (Fe^{2+} - Fe^{3+}) debe ser precipitado y separado, pues es también por sí mismo un contaminante del agua. Esto no solo hace perder la fase activa, sino también encarece el proceso al añadir etapas al mismo. Es por tanto necesario establecer sistemas heterogéneos capaces de efectuar este tipo de reacciones en lecho fijo. Entre otros sistemas, se usaron catalizadores

basados geles de carbón dopados o impregnados con Fe, Co y Ni [25] para el tratamiento Fenton heterogéneo de disoluciones del colorante Orange G (sal sódica del ácido 1-Phenylazo-2-naphthol-6,8-disulfónico). Los catalizadores de Fe y Co mostraron un comportamiento excepcional, sin embargo, los de Co mostraron un alto grado de lixiviación que reduce su aplicabilidad. En las muestras impregnadas la porosidad determina el tamaño de partícula y consecuentemente también la actividad

de los catalizadores. La actividad aumenta con la dispersión de la fase metálica, que está favorecida con la presencia de mesoporos. Sin embargo, las partículas más pequeñas favorecen la lixiviación, con lo que la actividad del catalizador decrece en ciclos posteriores. En cualquier caso, se alcanza la decoloración total de la disolución (Figura 8) con un grado de mineralización alrededor del 90% en las condiciones óptimas de pH (entre dos y tres).

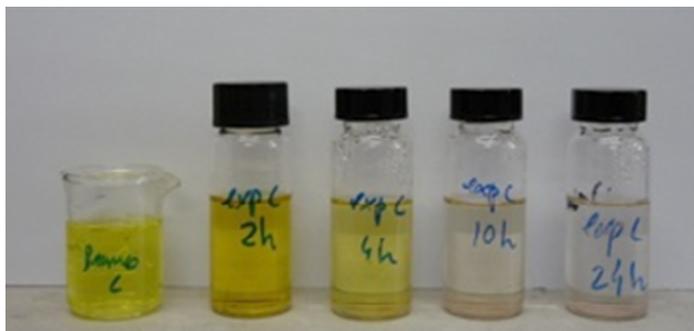


Figura 8. Ejemplo de la decoloración de las disoluciones tras el tratamiento Fenton-heterogéneo.

Figure 8. Evolution of orange-G solutions after heterogeneous Fenton treatment.

Entre los procesos de oxidación avanzada, los procesos fotocatalíticos realizados usando radiación solar son los que probablemente están despertando mayor interés, pues focalizan tanto aspectos económicos (evitan el consumo energético) y consecuentemente, medioambientales, con la facilidad de llevar a cabo tratamiento de aguas en cualquier parte del mundo. El mecanismo de reacción se resume en la Figura 9, e implica el uso de un semiconductor, típicamente el TiO_2 puesto que es estable, barato y respetuoso con el medio ambiente. No obstante, la separación entre sus

bandas energéticas es significativamente alta y el rendimiento de la radiación solar que solo contiene una pequeña fracción de la radiación UV menos energética no es muy alta. De esta forma, muchos grupos de investigación están desarrollando diversas aproximaciones tratando de mejorar el comportamiento catalítico del TiO_2 mediante dopado con metales y no metales para reducir el band-gap, la preparación de catalizadores altamente dispersos, pues al disminuir el tamaño de partícula que evita la recombinación electrón-hueco, etc [26, 27].

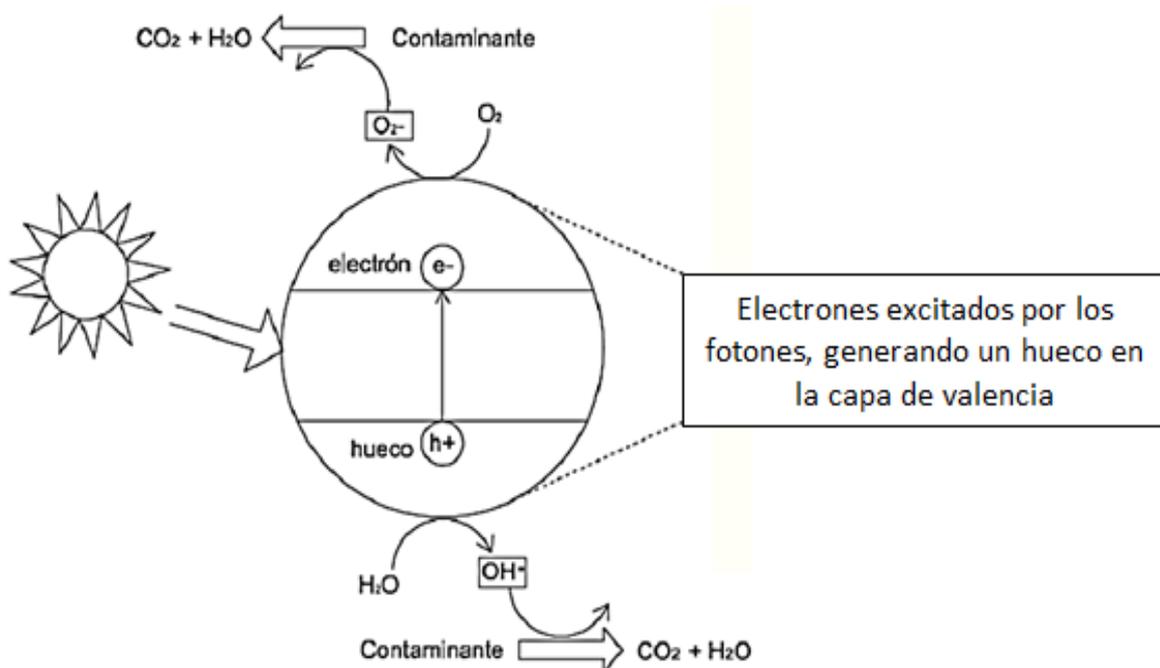


Figura 9. Mecanismo de oxidación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en disolución acuosa.

Figure 9. Mechanism of photodegradation of pollutants in aqueous solutions

- [11] Marina Godino-Ojer, Elena Soriano, Vanesa Calvino-Casilda, Francisco J. Maldonado-Hódar, Elena Pérez-Mayoral. Metal-free synthesis of quinolines catalyzed by carbon aerogels: Influence of the porous texture and surface chemistry. *Chemical Engineering Journal* 314, 2017, 488–497
- [12] L.M. Marques, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott. Carbon aerogels used in carbon dioxide capture. *Boletín del Grupo Español del Carbón* 40, 2016, 9-12.
- [13] Yijie Hu, Xing Tong, Hao Zhuo, Linxin Zhong, Xinwen Peng, Sha Wang and Runcang Sun. 3D hierarchical porous N-doped carbon aerogel from renewable cellulose: an attractive carbon for high-performance supercapacitor electrodes and CO₂ adsorption. *RSC Adv.*, 6, 2016, 15788–15795
- [14] Da-Hee Jeon, Byung-Gak Min, Jong Gab Oh, Changwoon Nah and Soo-Jin Park. Influence of Nitrogen moieties on CO₂ capture of Carbon Aerogel. *Carbon Letters* 16(1), 2015, 57-61.
- [15] Wenjing Xie, Meiqing Yu, Rui Wang. CO₂ Capture Behaviors of Amine-Modified Resorcinol-Based Carbon Aerogels Adsorbents. *Aerosol and Air Quality Research in press*. doi: 10.4209/aaqr.2016.12.0597
- [16] Abdalla Abdelwahab, Jesica Castelo-Quibén, María Pérez-Cadenas, Abdelhakim Elmouwahidi, Francisco J. Maldonado-Hódar, Francisco Carrasco-Marín and Agustín F. Pérez-Cadenas. Cobalt-Doped Carbon Gels as Electro-Catalysts for the Reduction of CO₂ to Hydrocarbons. *Catalysts* 7,2017, 25
- [17] Qingjun Chen, Jitong Wang, Xiaojun Liu, Zesi Li, Wenming Qiao, Donghui Long, Licheng Ling. Structure-dependent catalytic oxidation of H₂S over Na₂CO₃ impregnated carbon aerogels. *Microporous and Mesoporous Materials* 142, 2011, 641–648
- [18] R.A. Catalao, F.J. Maldonado-Hodar, A. Fernandes, C. Henriques, M.F. Ribeiro. Reduction of NO with metal-doped carbon aerogels. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009, 88, 135–141.
- [19] Francisco J. Maldonado-Hódar, Carlos Moreno-Castilla, Francisco Carrasco-Marín, Agustín F. Perez-Cadenas. Reversible toluene adsorption on monolithic carbon aerogels. *Journal of Hazardous Materials* 148, 2007, 548–552
- [20] M.N. Padilla-Serrano, F.J. Maldonado-Hódar, C. Moreno-Castilla. Influence of Pt particle size on catalytic combustion of xylenes on carbon aerogel-supported Pt catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 61, 2005, 253–258
- [21] Sergio Morales-Torres, Francisco Carrasco-Marín, Agustín F. Pérez-Cadenas and Francisco José Maldonado-Hódar. Coupling Noble Metals and Carbon Supports in the Development of Combustion Catalysts for the Abatement of BTX Compounds in Air Streams. *Catalysts* 5, 2015, 774-799
- [22] Wei Yuan, Xiaofang Zhang, Jiangqi Zhao, Qingye Li, Chenghong Ao, Tian Xia, Wei Zhang, Canhui Lu. Ultralight and highly porous carbon aerogels from bamboo pulp fibers as an effective sorbent for water treatment. *Results in Physics*, 7, 2017, 2919-2924
- [23] Dandan Fu, Zhuoqun He, Shanshan Su, Bin Xu, Yuling Liu, Yaping Zhao. Fabrication of α -FeOOH decorated graphene oxide-carbon nanotubes aerogel and its application in adsorption of arsenic species. *Journal of Colloid and Interface Science*, 505, 2017, 105-114
- [24] Shuxin Ye, Weiping Jin, Qing Huang, Ying Hu, Yan Li, Bin Li. KGM-based magnetic carbon aerogels matrix for the uptake of methylene blue and methyl orange. *International Journal of Biological Macromolecules* 92, 2016, 1169–1174
- [25] Filipa Duarte, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Perez-Cadenas, Luis M. Madeira. Fenton-like degradation of azo-dye Orange II catalyzed by transition metals on carbon aerogels. *Applied Catalysis B: Environmental* 85, 2009, 139–147
- [26] N. Lakshmana Reddy, Suneel Kumar, V. Krishnan, M. Sathish, M.V. Shankar. Multifunctional Cu/Ag quantum dots on TiO₂ nanotubes as highly efficient photocatalysts for enhanced solar hydrogen evolution. *Journal of Catalysis*, 350, 2017, 226-239
- [27] Liwen Huang, Wuyou Fu, Xinglin Fu, Beibei Zong, Zhanying Zhang. Facile and large-scale preparation of N doped TiO₂ photocatalyst with high visible light photocatalytic activity. *Materials Letters*, 209, 2017, 585-588
- [28] Carlos Moreno-Castilla and Francisco Jose Maldonado-Hódar. Synthesis and surface characteristics of silica and alumina carbon composite xerogels. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 2000, 4818-4822
- [29] Francisco José Maldonado-Hódar, Carlos Moreno-Castilla, José Rivera-Utrilla. Synthesis, pore texture and surface acid–base character of TiO₂/carbon composite xerogels and aerogels and their carbonized derivatives. *Applied Catalysis A: General* 203, 2000, 151–159
- [30] Esther Bailón-García, Abdelhakim Elmouwahidi, Miguel A. Álvarez, Francisco Carrasco-Marín, Agustín F. Pérez-Cadenas, Francisco J. Maldonado-Hódar. New carbon xerogel-TiO₂composites with high performance as visible-light photocatalysts for dye mineralization. *Applied Catalysis B: Environmental* 201, 2017, 29–40
- [31] Esther Bailón-García, Abdelhakim Elmouwahidi, Francisco Carrasco-Marín, Agustín F. Pérez-Cadenas, Francisco J. Maldonado-Hódar. Development of Carbon-ZrO₂composites with high performance as visible-light photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 217,2017, 540–550.