

Aerogeles monolíticos de carbón como adsorbentes para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (BTX)

eficiencia durante la adsorción, así como durante la recuperación de los BTX tras la saturación del material. Además, el diseño de los lechos de adsorción debía permitir suficiente tiempo de contacto para la adsorción de los compuestos sin incurrir, al mismo tiempo, en una caída de presión. Por último, el material empleado en el lecho tendría que ser capaz de soportar los esfuerzos mecánicos provocados por vibraciones o movimientos de las columnas. Los materiales que empleamos -los aerogeles monolíticos de carbón- eran unos grandes candidatos ya que cubrían todos estos requisitos.

¿Qué es un aerogel de carbón?

Los aerogeles de carbón tienen una estructura reticular formada por partículas primarias interconectadas de tamaño nanométrico. De esta manera, la carbonización desarrollará los microporos en el interior de las partículas primarias, mientras que los meso- macroporos aparecen en los espacios remanentes entre las partículas, es decir, el que ha dejado el disolvente. La ventaja de los aerogeles de carbón como materiales porosos reside en que vamos a ser capaces de controlar de manera independiente la concentración de los microporos y de los mesoporos. Otras ventajas de estos materiales son su elevada pureza, sus excelentes propiedades mecánicas y la posibilidad de ser preparados con distintas formas: polvo, esferas, películas o monolitos.

El *objetivo* de esta Tesis doctoral fue, por lo tanto, el estudio de la preparación y caracterización de aerogeles monolíticos de carbón para su uso como adsorbentes de BTX. Por un lado comparamos la utilización de distintas técnicas de caracterización textural. Por otro lado, estudiamos el

efecto de la utilización de distintos catalizadores y disolventes en las propiedades superficiales, texturales y mecánicas de los materiales finales.

EXPERIMENTAL

Realizamos la síntesis de los aerogeles orgánicos mediante el método sol-gel, siguiendo la receta original publicada por Pekala y col. [2] Así, partiendo de una disolución de resorcinol (R) y formaldehído (F), incorporamos distintos catalizadores -carbonatos alcalinos y ácidos orgánicos- y disolventes -metanol, etanol, acetona y THF-.

El secado de los geles orgánicos es una de las etapas en las que se debe tener especial cuidado [3]. Así, tras el curado de los geles en el interior de unos moldes cilíndricos, optamos por realizar un secado supercrítico con CO₂ para eliminar el disolvente sin producir un colapso de la estructura porosa. Al trabajar en condiciones supercríticas, estaremos eliminando las tensiones superficiales que se producirían en la interfase líquido-gas del disolvente. Una vez obtenidos los aerogeles orgánicos, estos se pirolizaron para obtener así los aerogeles monolíticos de carbón. Por último, realizamos una activación de algunas de las muestras para aumentar el área superficial de las muestras y, por lo tanto, su capacidad de adsorción.

Los aerogeles de carbón monolíticos y sus activados se caracterizaron mediante distintas técnicas: i) adsorción de gases (N₂ a -196 °C y CO₂ a 0 °C), ii) porosimetría de mercurio, iii) microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM), iv) termogravimetría (TG), v) dispersión de rayos-X a ángulo pequeño y amplio (SAXS-WAXS) y vi) ensayos mecánicos de compresión. Por último selec-

cionamos las muestras que mostraron las propiedades texturales más óptimas para la adsorción de BTX (740 ppmv) en una corriente de aire seco (60 cm³/min).

La adsorción de CO₂ a 0 °C y N₂ a -196 °C es la técnica tradicional [4] para el estudio de la textura porosa de los materiales carbonosos. Esta información puede ser complementada con medidas de SAXS-WAXS [5] ya que vamos a obtener mayor información sobre la porosidad de los materiales de carbón y su desarrollo durante la activación de los mismos. Así, mientras que la adsorción de gases no puede detectar la porosidad cerrada, SAXS sí es capaz de detectar tanto la porosidad abierta como cerrada. Si por último, realizamos medidas de Variación de Contraste (CV), obtenidas mediante la inmersión de las muestras porosas en líquidos, podremos discriminar entre porosidad cerrada y abierta. Esta técnica es, por otro lado, un método útil para obtener información sobre la existencia de microporosidad estrecha, un posible comportamiento como tamiz molecular o sobre los efectos de la química superficial [6].

ÁREA SUPERFICIAL Y MICROPOROSIDAD DE LOS AEROGEL MONOLÍTICOS DE CARBÓN A PARTIR DE ADSORCIÓN DE GASES Y DISPERSIÓN DE RAYOS-X A ÁNGULO PEQUEÑO Y AMPLIO (SAXS-WAXS)

En este apartado mostramos la metodología que hemos empleado durante la Tesis para el estudio de nuestras muestras mediante adsorción de gases y SAXS-WAXS con Variación de Contraste (CV). Con este objetivo utilizamos un aerogel de carbón, sus dos activados y su precursor orgánico.

Aerogeles monolíticos de carbón como adsorbentes para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (BTX)

En muchas de las muestras analizadas encontramos diferencias entre las áreas superficiales obtenidas mediante adsorción de gases y SAXS-WAXS. Gracias a la técnica de CV, al comparar las curvas de dispersión de muestras secas e impregnadas en un disolvente, pudimos comprobar la existencia o no de porosidad cerrada. Uno de los resultados interesantes que encontramos fue que, en muchas de las muestras que preparamos, y al contrario de lo que en ocasiones se ha publicado [7], las diferencias entre ambas técnicas no se debían a la existencia de porosidad cerrada. Así, si bien la adsorción de gases facilita información sobre el número *real* de moléculas que pueden adsorberse en un sólido microporoso, lo cual es esencial para cualquier aplicación, puede fallar al transformar este valor en un área superficial del material. Esto se debe a que el tamaño de las moléculas utilizadas para determinar el área superficial es mayor o del mismo orden de magnitud que la rugosidad de la superficie y, en presencia de microporosidad estrecha, a la imposibilidad de formar una monocapa en cada pared del microporo.

SAXS proporciona, por lo tanto, información sobre la dimensión de la interfase de contacto carbón-aire, accesible o no a las moléculas. La técnica nos facilitó una información más precisa de la textura porosa de los aerogeles de carbón en relación con el método de preparación. Así, en el caso de detectar porosidad cerrada o porosidad muy estrecha, podremos decidir si una muestra debe ser o no activada y cual es la mejor manera de hacerlo. Por otro lado, las medidas de WAXS son necesarias para la determinación precisa del dominio de la ley de Porod, que es la ecuación que nos permite calcular el valor del área superficial. Las medidas de WAXS en muestras secas e

impregnadas son esenciales para i) la sustracción correcta de la dispersión del adsorbato y, ii) comprobar si la estructura del líquido puro en sí, la cual fue sustraída, es similar a la del adsorbato.

De esta manera, mediante la metodología que hemos utilizado, podemos ser capaces de deducir la estructura del disolvente en el interior de la porosidad si solo se produce el llenado de los microporos -sin exceso de disolvente líquido-. De esta manera, no podemos ignorar el efecto del tamaño de la microporosidad en la estructura del adsorbato y, por lo tanto, la densidad del mismo, ya que obtendríamos una información incorrecta de los resultados experimentales. Por último, hemos mostrado como el análisis del aspecto de la *curva de contraste* permitía una caracterización cualitativa de la estructura porosa de los aerogeles de carbón.

Para más información: *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 8681-8688 (2006).

EFECTO DEL CATALIZADOR

En este apartado estudiamos los cambios producidos por distintos catalizadores básicos (Na_2CO_3 y K_2CO_3) y ácidos orgánicos (ácido oxálico y *p*-toluensulfónico) en el área superficial y la textura porosa de los aerogeles de carbón. Además, estudiamos el efecto de la activación con CO_2 en la muestra preparada con ácido *p*-toluensulfónico.

Pudimos comprobar como, para una misma relación molar R/W, las muestras preparadas con Na_2CO_3 resultaron ser más densas, con un volumen y una anchura media de meso- macroporos menor que los preparados a partir de K_2CO_3 . Estas diferencias se deben al distinto poder polarizante de los cationes Na^+ y K^+ provocado por las diferencias entre tamaños. Además, para una

misma relación molar R/W, las densidades de las muestras que preparamos en condiciones ácidas, fueron dos o tres veces mayores que las de las muestras preparadas con catalizadores básicos. Este efecto se debe a que la polimerización en condiciones ácidas produce una mayor agregación de los clusters, lo que da lugar a una disminución en el espacio entre las partículas. La mayor parte de los aerogeles de carbón que obtuvimos fueron mesoporosos, con una distribución estrecha de tamaños de poro.

Por otro lado, en los aerogeles de carbón que obtuvimos mediante catalizadores básicos, el incremento de la relación molar R/W -una mayor dilución- produjo una disminución en la S_{BET} y el $W_0(\text{N}_2)$ pero no afectó al $W_0(\text{CO}_2)$ -los microporos más estrechos-. Sin embargo, sí que pudimos ver como esta mayor dilución provocó la existencia de un mayor volumen y tamaño de meso- macroporosidad.

La activación con CO_2 de una de las muestras únicamente aumentó y ensanchó la microporosidad, pero no tuvo efecto en la mesoporosidad. El valor de la S_{BET} de la muestra activada a un 22% (y preparada con ácido *p*-toluensulfónico) aumentó hasta $1296 \text{ m}^2/\text{g}$, con una densidad elevada de $0,87 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Las muestras que preparamos mostraron resultados interesantes, con áreas superficiales muy elevadas, llegando a una superficie con SAXS de $2536 \text{ m}^2/\text{g}$ (densidad de $0,86 \text{ g}/\text{cm}^3$) para la muestra preparada con ácido oxálico. En algunas muestras se pueden justificar las diferencias entre las áreas superficiales obtenidas mediante adsorción de gases y SAXS-WAXS debido a la existencia de porosidad cerrada (detectada mediante CV). Sin embargo, en otras muestras no existe porosidad cerrada. Así, las diferencias entre ambos valores

Aerogeles monolíticos de carbón como adsorbentes para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (BTX)

se deben a la presencia de porosidad estrecha que no permite la formación de una monocapa en cada pared del microporo, tal y como se explicó en el apartado anterior.

Para más información se puede acudir a la revista Carbon, 44, 11, 2301-2307 (2006).

EFECTO DEL DISOLVENTE

En este apartado estudiamos los cambios en las propiedades texturales de los aerogeles de carbón al realizar variaciones en el disolvente utilizado. Los disolventes con los que trabajamos fueron metanol, etanol, acetona y THF. El tiempo de gelación de las muestras, y por lo tanto, la cinética de la reacción, dependió de la constante dieléctrica de los disolventes. Esto es una consecuencia de la Teoría del Estado de Transición (TST) que provoca que una disminución de la constante dieléctrica incremente el tiempo de gelación.

Estas variaciones en el proceso de curado influyen en las propiedades texturales obtenidas. Así, la adición de un disolvente orgánico produjo una reducción del tamaño de las partículas primarias y, por lo tanto, la reducción del tamaño de la meso- macroporosidad. Por lo tanto, podemos ser capaces de controlar el tamaño de la mesoporosidad al variar la concentración y el tipo de disolvente orgánico en la disolución de resorcinol-formaldehído inicial.

En estas muestras se volvieron a repetir las diferencias entre las áreas superficiales obtenidas a partir de adsorción de gases y SAXS-WAXS. De nuevo, la técnica de CV no permitió verificar la existencia o no de porosidad cerrada y verificar la causa de estas diferencias.

Entre las muestras que obtuvimos, llegamos a superar los $1,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ y los $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ de superficie DR entre los aerogeles de carbón o incluso los $3 \text{ cm}^3/\text{g}$ de volumen total de poros y los $1900 \text{ m}^2/\text{g}$ de superficie DR en las muestras activadas.

Los resultados obtenidos a partir de una de las muestras presentadas en este capítulo se publicaron en la revista Carbon, 43, 14, 3009-3012 (2005).

PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS AEROGEL MONOLÍTICOS DE CARBÓN

Estudiamos las propiedades mecánicas de los monolitos mediante ensayos de compresión. Los aerogeles monolíticos que preparamos no solo deben presentar unas buenas propiedades mecánicas sino que los esfuerzos a los que se sometan deben ser absorbidos en forma de deformación elástica.

Las curvas esfuerzo-deformación que obtuvimos mostraron un comportamiento típico de materiales frágiles. En ocasiones, pudimos observar picos con forma de dientes de sierra debido al colapso parcial de la estructura porosa del material. Por otro lado, la activación de los aerogeles de carbón produjo una disminución progresiva de las propiedades mecánicas.

El módulo de Young -asociado a la deformación elástica- aumentó de acuerdo con el incremento de la densidad de los monolitos. De esta manera obtuvimos una relación potencial entre ambos valores, con dos tendencias bien diferenciadas pero con una misma pendiente: una para los aerogeles de carbón y otra para los aerogeles activados.

Los monolitos con mejores propieda-

des mecánicas son los que se prepararon con catalizadores ácidos. De esta manera, la reacción de polimerización produjo una mayor agregación de las partículas primarias y una disminución de los espacios vacíos, lo que lleva a aumentar la densidad y, finalmente, las propiedades mecánicas. Los resultados que obtuvimos son muy interesantes ya que somos capaces de obtener una muestra -preparada con ácido oxálico- con un módulo de Young de hasta 1108 MPa y un esfuerzo de rotura de 39 MPa .

ADSORCIÓN DE BTX EN AEROGEL MONOLÍTICOS DE CARBÓN BAJO CONDICIONES DINÁMICAS

La eliminación de compuestos orgánicos volátiles en corrientes gaseosas es un tema de gran actualidad que ha sido tratado ampliamente en la bibliografía [8]. Entre las distintas posibilidades, la adsorción en un material poroso es una opción interesante ya que permite la recuperación de los compuestos.

Realizamos los experimentos de adsorción en condiciones dinámicas utilizando una corriente de $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ de aire seco con 740 ppmv del hidrocarburo a estudiar. En todos los casos, excepto en la Serie J, preparamos las columnas con 1 g de adsorbente. A partir de las curvas de ruptura, pudimos calcular la capacidad de adsorción (en el punto de ruptura y de saturación) y la altura de la zona de transferencia de masas, relacionada con la eficiencia de las columnas. Es importante señalar que la utilización de las muestras conformadas como monolitos permitió que no se produjese, en ningún momento, una caída de presión.

Aerogeles monolíticos de carbón como adsorbentes para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (BTX)

En primer lugar, observamos como las capacidades de adsorción en el punto de ruptura y de saturación aumentaron, en general, en el orden: benceno, tolueno y xilenos, debido al incremento de las presiones relativas de los compuestos en las condiciones de trabajo.

En las condiciones de trabajo, pudimos ver como la adsorción de BTX estaba esencialmente controlada por la microporosidad. De esta manera, no existió correlación entre la cantidad adsorbida (X_B) y el volumen de microporos W_0 con un tamaño por debajo de 0,7 nm - detectados mediante adsorción de CO_2 -. Por otro lado, los valores de capacidad de adsorción frente al volumen total de microporos sí se ajustaron a una línea recta hasta un valor de tamaño medio de microporos de 1,05 nm. Así, los poros con una anchura mayor presentaron menor importancia en la eliminación de BTX del aire. De la misma manera, la altura de la zona de transferencia de masas disminuyó con la anchura media de los microporos hasta un valor de 1,05 nm, lo que indica que la velocidad de adsorción se incrementó en el mismo sentido.

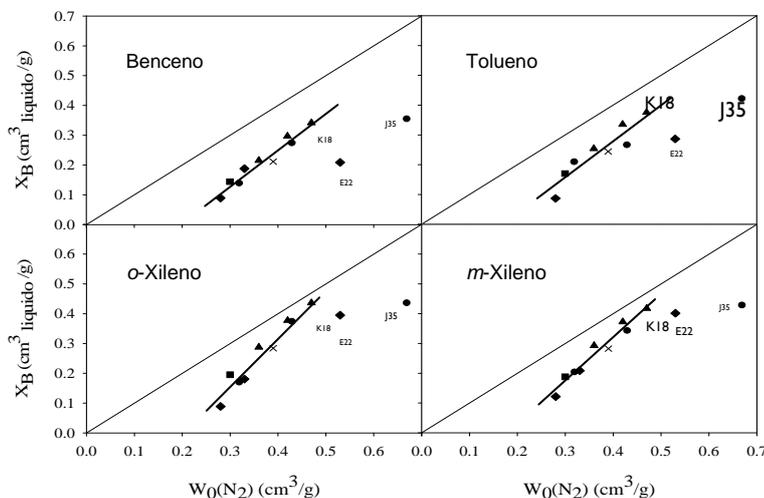
Uno de los mejores adsorbentes fue la muestra K18, con menor altura de la zona de transferencia de masas y una de las más altas capacidades de adsorción (365 mg/g). Por otro lado, a la hora de trabajar en unas condiciones donde el volumen esté limitado, no solo nos interesará una elevada capacidad de adsorción sino una elevada densidad del material. De esta manera, la muestra E22 presenta la mayor capacidad de adsorción por unidad de volumen (303 mg/cm³C, con una densidad de 0,87 g/cm³) debido a una porosidad muy desarrollada y una alta densidad.

Cuando preparemos una columna de adsorción debemos tener en cuenta la posibilidad de regeneración de las mismas. Así, una vez que saturamos la columna con el hidrocarburo estudiado, llevamos a cabo la desorción (24 horas con un flujo de He a 250 °C) y volvimos a repetir el proceso de adsorción en régimen dinámico. Los estudios preliminares de los procesos de adsorción-desorción indicaron que el proceso es reversible en las condiciones de trabajo estudiadas ya que no se apreció ninguna pérdida en la capacidad de adsorción.

Para más información sobre este apartado, se puede acudir al artículo publicado en la revista *Langmuir*, 23, 10095-10101 (2007).

BIBLIOGRAFÍA

1. Atkinson, R.; *Atmospheric Environment* 2000, 34, 2063.
2. Pekala, R.W.; *J. Mater. Sci.* 1989, 24, 3221.
3. Al-Muhtaseb, S. A., Ritter, J. A.; *Adv. Mater.* 2003, 15, 101.
4. Rodríguez-Reinoso, F., Linares-Solano, A.; en *Chemistry and Physics of Carbon*; Thrower, P. A., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1989; vol. 21, p.11.
5. Porod, G.; en *Small-Angle X-ray scattering*; Glatter, O., Kratky, O. Eds.; Academic Press: London, 1982.
6. Hua, D.W. et al.; en *Characterization of Porous Solids III*, Rouquerol J. et al., Eds., Elsevier 1994, p. 255.
7. Berthon-Fabry, S. et al.; *J. Non-Cryst. Solids* 2004, 350, 136.



David Fairén Jiménez realizó su Tesis Doctoral en la Universidad de Granada con el título "Aerogeles monolíticos de carbón como adsorbentes para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (BTX)". Este trabajo fue dirigido por Carlos Moreno Castilla y Francisco Carrasco Marín y ha obtenido el premio "Jóvenes Investigadores Doctores" GEC 2007. David Fairén ha realizado estancias breves en el European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, Francia y en la Université Joseph Fourier/CNRS, Saint Martin d'Herès, Francia. En la actualidad trabaja como investigador postdoctoral en aspectos relacionados con la simulación molecular, dentro de la Universidad de Edimburgo, bajo la supervisión de Nigel Seaton.