



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

PREPARACIÓN,
CARACTERIZACIÓN Y
APLICACIONES
MEDIOAMBIENTALES DE
LOS AEROGELLES DE
CARBÓN

Alumno/a: Natalia Lara Serrano

Junio, 2021



Trabajo Fin de Grado

PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES DE LOS AEROGEL DE CARBÓN

A handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke extending to the right.

Alumno: Natalia Lara Serrano

Jaén, Junio, 2021

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS.....	6
3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE AEROGEL DE CARBÓN. 6	
3.1. Síntesis aerogel de carbón.....	6
3.1.1. <i>Proceso sol-gel</i>	7
3.1.2. <i>Envejecimiento</i>	13
3.1.3. <i>Secado</i>	14
3.1.4. <i>Carbonización</i>	16
3.1.5. <i>Activación</i>	18
3.1.6. <i>Flexibilidad en el proceso sol-gel</i>	19
4. APLICACIONES AEROGEL DE CARBÓN.....	25
4.1. Proceso de adsorción.....	25
4.2. Eliminación metales pesados.....	26
5. CONCLUSIONES.....	35
6. BIBLIOGRAFÍA.....	36

RESUMEN

Actualmente, debido al rápido desarrollo industrial, las aguas residuales están contaminadas por una variedad de metales pesados tóxicos y nocivos, que generan efectos negativos en salud humana y el medioambiente. Entre los diferentes métodos empleados para la eliminación de metales pesados en agua, el proceso de adsorción es una de las técnicas más eficientes y empleadas hoy en día para la eliminación de iones metálicos en disoluciones acuosas. Los aerogeles de carbón han atraído una atención significativa como adsorbentes para la eliminación de diversos contaminantes medioambientales, debido a sus excelentes propiedades fisicoquímicas, como baja densidad, elevada porosidad, gran área superficial y química superficial ajustable. Las investigaciones realizadas actualmente se han centrado en el estudio de la adsorción de diversos iones metálicos utilizando aerogeles de carbón como adsorbentes y de cómo afectan los parámetros operacionales en la capacidad de adsorción del aerogel. Este trabajo proporciona una visión general de los diferentes métodos de la síntesis de los aerogeles de carbón, y su empleo como adsorbentes en distintas aplicaciones, concretamente en la de eliminación de metales pesados de las aguas mediante el proceso de adsorción.

ABSTRACT

Currently, due to rapid industrial development, wastewater is contaminated by a variety of toxic and harmful heavy metals, which have negative effects on human health and the environment. Among the different methods used for the removal of heavy metals in water, the adsorption process is one of the most efficient techniques used today for the removal of metal ions in aqueous solutions. Carbon aerogels have attracted significant attention as adsorbents for the removal of various environmental contaminants, due to their excellent physicochemical properties, such as low density, high porosity, large surface area, and adjustable surface chemistry. Research currently carried out has focused on the study of the adsorption of various metal ions using carbon aerogels as adsorbents and how operational parameters affect the adsorption capacity of the aerogel. This work provides an overview of the different methods for the synthesis of carbon aerogels, and their use as adsorbents in different applications, specifically in the removal of heavy metals from water through the adsorption process.

1. INTRODUCCIÓN

Los aerogeles se definen como materiales derivados de precursores moleculares orgánicos, inorgánicos o híbridos que, por lo general, se preparan mediante el proceso sol-gel y una metodología de secado adecuada que mantiene la estructura tridimensional del gel (Maleki, 2016).

Los aerogeles fueron introducidos por primera vez por S. Kistler en la década de 1930 (Figura 1), cuando eliminó el líquido contenido en los poros del gel utilizando el secado supercrítico (Kistler, 1931) para conseguir materiales sólidos llenos de aire con la misma estructura inicial del gel húmedo. Posteriormente, en la década de 1970 Teichner y Russo propusieron la segunda generación de aerogeles para reducir el tiempo de producción, problemas de seguridad y los altos costos de fabricación. Para ello utilizaron precursores más seguros y manejables como el ortosilicato de tetrametilo (TMOS) y el ortosilicato de tetraetilo (TEOS). En esta época se centraron únicamente en la investigación de aerogeles de sílice inorgánico, dejando en un segundo plano el alto potencial de los precursores orgánicos (Zuo et al., 2015). En 1990, Pekala planteó la preparación de una nueva clase de aerogeles a partir de precursores de resorcinol y formaldehído, denominándolos aerogeles orgánicos (Pekala, 1989). Desde entonces, se han producido varios tipos de aerogeles orgánicos como los aerogeles de cresol-formaldehído (Li and Guo, 2000), fenol-furanal (Pekala et al., 1995), fenol-formaldehído (Seraji et al., 2018), algunos poliméricos como el cloruro de polivinilo (Yamashita et al., 2003), poliuretano (Biesmans et al., 1998), etc. Posteriormente, obtuvieron aerogeles de carbón mediante la pirólisis de aerogeles orgánicos, calentándolos en una atmosfera inerte (Calvo et al., 2013, Liu et al., 2015). En la última década, se han sintetizado diferentes tipos de nanomateriales de carbono como pueden ser los fullerenos de dimensión cero, nanotubos de carbono unidimensionales, láminas de grafeno bidimensionales, carbonos porosos tridimensionales, etc., los cuales prescinden del proceso de carbonización (Hu et al., 2016).

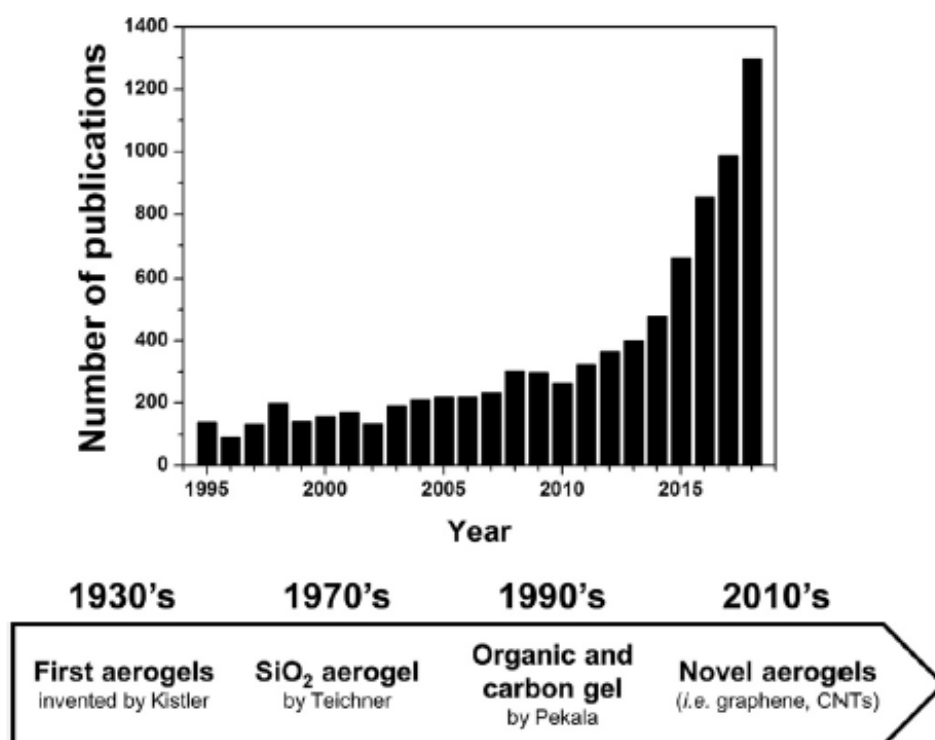


Figura 1. Investigaciones publicadas de los aerogeles en las últimas décadas (Maleki, 2016).

Los aerogeles están compuestos por redes microporosas formadas por filamentos entrecruzados. Esto da como resultado una estructura tridimensional altamente porosa que proporciona al aerogel una gran variedad de propiedades físicas interesantes e inusuales (Jones, 2006). De hecho, presentan la conductividad térmica, el índice de refracción, la velocidad del sonido y la constante dieléctrica más bajos de todos los sólidos estudiados durante años (Fricke and Tillotson, 1997).

Las propiedades de los aerogeles de carbón pueden modificarse en función de los parámetros y condiciones realizados durante la preparación, de esta forma pueden obtenerse aerogeles con un alto rendimiento. Los aerogeles de carbón por lo general están formados por una red tridimensional constituida por nanopartículas primarias enlazadas entre sí. Las propiedades estructurales porosas están regidas por el marco intrapartícula, mientras que su morfología macroscópica le proporciona el desarrollo de meso/macroporos (Enterría and Figueiredo, 2016). Al tratarse de una estructura con una porosidad diseñable, la formación de micro/mesoporos puede controlarse de manera individual, lo cual aporta una gran ventaja para la fabricación

de aerogeles de carbón (Canal-Rodríguez et al., 2018, Zhuo et al., 2016, Tang et al., 2017).

Los aerogeles de carbón poseen un excelente rendimiento catalítico y de adsorción debido a las propiedades microscópicas de los nanomateriales de carbono y la estructura tridimensional del gel. Debido a su macroestructura, elevada elasticidad y resistencia a elevadas temperaturas, los aerogeles de carbón son fáciles de reciclar. (Li et al., 2014) Por lo tanto, su aplicación en problemas relacionados con el medioambiente ha crecido notablemente y ha ocasionado un interés científico considerable (Zhang et al., 2017). Hasta el momento, los aerogeles de carbón han sido utilizados en muchos procesos relacionados con la descontaminación ambiental debido a sus propiedades de adsorción y catálisis, como separación de aceite y agua (Wan et al., 2016, Zhao et al., 2017, Bi et al., 2013), eliminación de iones de metales pesados en disoluciones acuosas, (Mi et al., 2012, Liu, et al., 2019), eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COV) (Tu et al., 2017), captura de CO₂, (Zhi et al., 2017, Alhwaige et al., 2016), eliminación de óxido de nitrógeno (NOx) (Hu et al., 2018), entre otras aplicaciones como se muestra en la Figura 2.

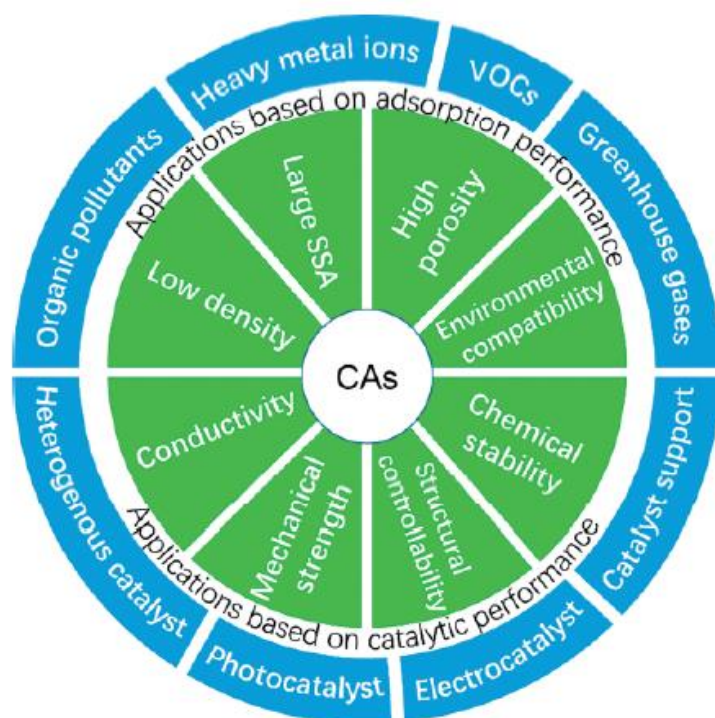


Figura 2. Resumen de las propiedades y aplicaciones de los aerogeles de carbón. (Gan et al., 2019)

Entre los diferentes procesos de tratamiento, la adsorción presenta un enfoque más adecuado debido a sus múltiples ventajas. La adsorción se define como un proceso donde el adsorbato va desde una fase gaseosa o líquida y forma una capa molecular o atómica sobre una fase condensada sólida o líquida (adsorbente) (Singh et al., 2018). Los mecanismos de adsorción que tienen lugar cuando se produce la interacción entre el adsorbato y el adsorbente pueden clasificarse en: 1) isothermas de adsorción, 2) cinética de adsorción y 3) termodinámica de adsorción (Lim et al., 2018, Şahin and Öztürk, 2005, Lai et al., 2019).

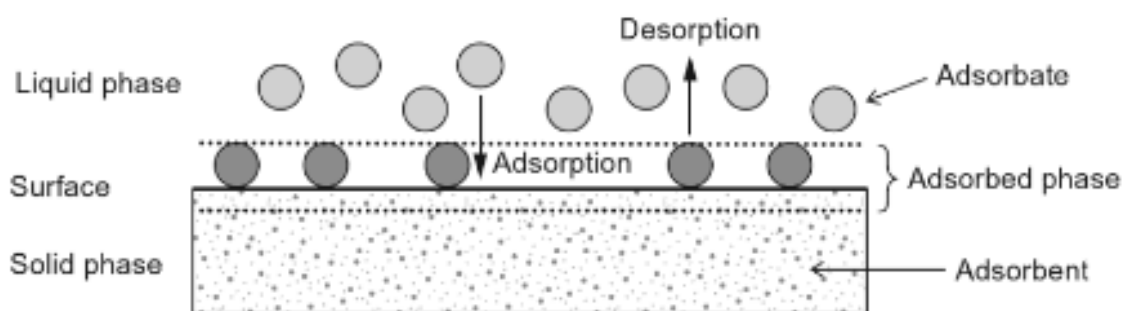


Figura 3. Esquema básico del concepto de adsorción (Worch, 2012)

En la última década, la capacidad de adsorción de los aerogeles de carbón ha despertado un gran interés debido a su alta eficiencia para resolver problemas medioambientales, en concreto, la eliminación de iones metálicos pesados en disoluciones acuosas. (Uddin 2017).

Los aerogeles de carbón han sido utilizados para la adsorción de iones metálicos tales como el plomo (Pb), mercurio (Hg), cadmio, (Cd), níquel (Ni), cromo (Cr) y hierro (Fe), debido a su bajo coste económico, extensa adaptabilidad, procesamiento simple y elevada eficacia, (Liu et al., 2013), además de sus propiedades estructurales como elevada porosidad, gran superficie específica y lo más destacable, grupos funcionales controlables (Tu et al., 2017, Xu et al., 2015, Meena et al., 2005, Dubey et al., 2014).

Por lo general, se utilizan isothermas de adsorción para explicar y analizar los comportamientos producidos en la interacción entre los iones metálicos, (adsorbato) y el aerogel de carbón (adsorbente), para tener una idea de la capacidad de adsorción que presentan estos aerogeles de carbón. Existen numerosos tipos de isothermas de adsorción como la isoterma de Langmuir, Freundlich, Temkin, BET,

entre otras, siendo las más aplicadas las isothermas de Langmuir y Freundlich, para explicar el equilibrio de adsorción entre la superficie de adsorbente y adsorbato. (Hasanpour and Hatami, 2020).

Por otra parte, las interacciones producidas entre el material adsorbente (aerogel de carbón) y los iones de metales pesados pueden controlarse modificando sus grupos funcionales superficiales y dopando al aerogel con heteroátomos. (Barrios et al., 2019).

En los últimos años, Meena y Mishra (Meena et al., 2005) realizaron una investigación sobre el proceso de adsorción de diferentes metales pesados utilizando aerogeles de carbón como adsorbente. Observaron que la velocidad de adsorción podía variar en función de diversos parámetros como el pH, la temperatura, concentración de adsorbente, la conductividad, tiempo de contacto, siendo el pH uno de los parámetros más importantes para controlar la adsorción de metales pesados en agua.

Posteriormente, Veselá y Slovák (Veselá and Slovák, 2014) desarrollaron aerogeles de carbón dopados con nitrógeno preparados mediante pirólisis asistida por amoníaco. Observaron que durante el proceso de pirólisis de NH_3 , la morfología de las muestras dopadas con N y las no dopadas era la misma, por tanto, no se provocaban daños en la estructura. Después del proceso de pirólisis se observó como la textura porosa de las muestras dopadas mejoraba notablemente debido a un aumento del área superficial y del volumen de microporos. La capacidad de adsorción de iones metálicos como el Pb y Cu de las muestras dopadas con nitrógeno es mayor en comparación con las muestras no dopadas.

Hoy en día, el agua contaminada por iones metálicos es una gran preocupación y un importante problema medioambiental. Por lo tanto, la eliminación de diversos contaminantes del agua es un tema importante estudiado por los investigadores. Por ello, los aerogeles de carbón han sido empleados para la eliminación de diversos contaminantes ya que presentan propiedades texturales excelentes para la adsorción.

2. OBJETIVOS

Las propiedades únicas de los aerogeles de carbón están motivando la investigación sobre su síntesis y aplicaciones. A pesar del enorme potencial comercial y científico de los aerogeles de carbón, existe poca bibliografía sobre el potencial de estos materiales en aplicaciones recientes. Esta revisión proporciona una breve descripción de la historia de los aerogeles de carbón y enumera los procedimientos sintéticos utilizados para su obtención. Después de eso, discutimos investigaciones recientes sobre los diversos usos de los aerogeles de carbón como adsorbentes de iones metálicos. Para ello se proponen los siguientes objetivos:

- Síntesis y caracterización de aerogeles de carbón a partir de precursores de resorcinol y formaldehído.
- Flexibilidad en la etapa de síntesis: sustitución de los parámetros empleados en la preparación, y obtener diferentes tipos de aerogeles en función de la aplicación en la que se quiera emplear.
- Estudio de la adsorción de diferentes iones metálicos utilizando aerogeles de carbón como adsorbente.

3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE AEROGEL DE CARBÓN

3.1. Síntesis aerogeles de carbón

Los aerogeles de carbón se preparan mediante la carbonización de aerogeles orgánicos, los cuales se sintetizan mediante el proceso sol-gel a partir de la policondensación de diferentes monómeros orgánicos. Los aerogeles orgánicos más utilizados son los preparados a partir de mezclas de resorcinol (R) y formaldehído (F) disueltos en agua (W) en presencia de un catalizador básico como el Na_2CO_3 (C). Estos aerogeles orgánicos basados en RF fueron estudiados por primera vez en 1990 por Pekala (Pekala et al., 1989, 1992).

Se pueden distinguir tres etapas fundamentales en la preparación de aerogeles de carbón (Figura 4): La primera etapa es la preparación de la mezcla de sol-gel y su envejecimiento. La segunda etapa es el proceso de secado y la tercera se trata de la

carbonización del gel seco. En ocasiones se realiza una última etapa que trata de la activación del gel carbonizado (Moreno-Castilla and Maldonado-Hódar, 2005).

1ª Etapa: Proceso sol-gel y envejecimiento

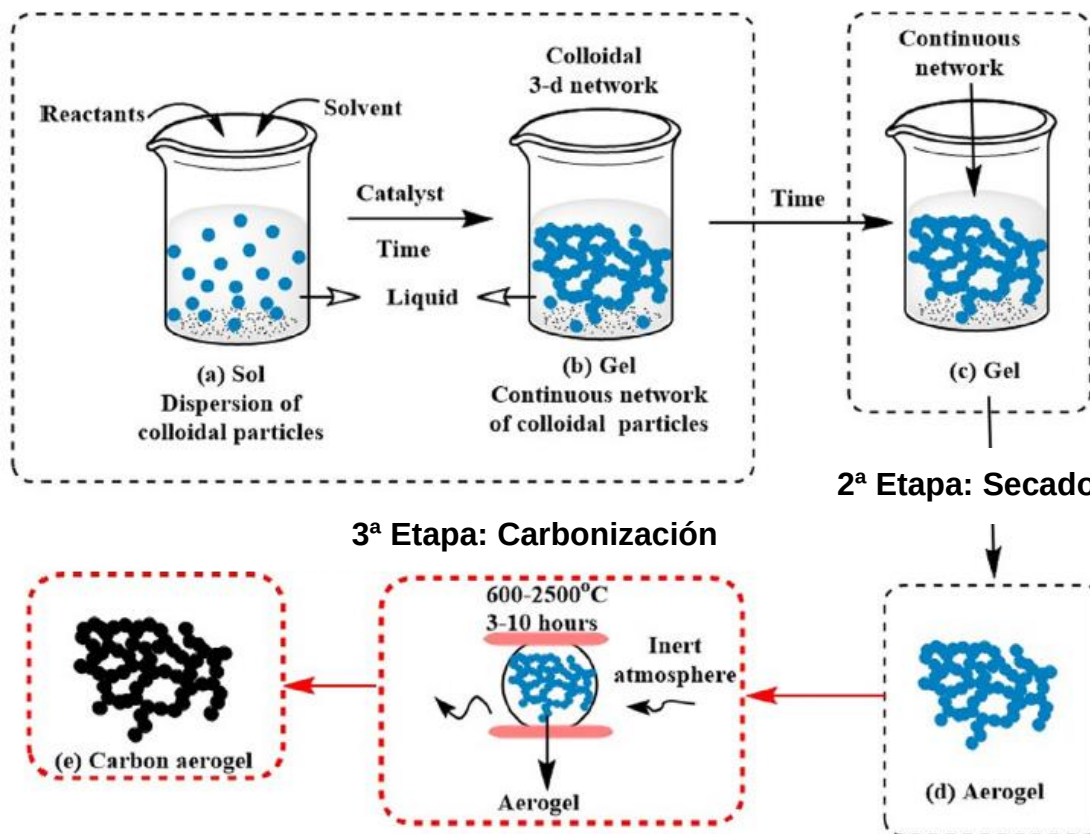


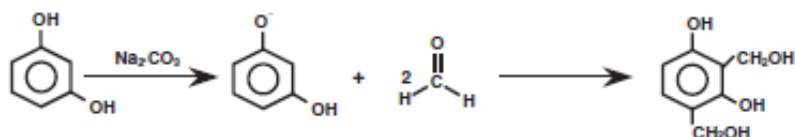
Figura 4. Etapas del proceso de síntesis de los aerogeles de carbono (Zuo et al., 2015).

3.1.1. Proceso sol-gel

Como se mencionó anteriormente, Pekala (Pekala, 1989) sintetizó aerogeles de carbono mediante el proceso sol-gel de diversos monómeros orgánicos, en este caso resorcinol y formaldehído. El mecanismo principal de la reacción formada por RF se indica en la Figura 5 (Al-Muhtaseb and Ritter, 2003). El primer paso comienza con la formación de aniones de resorcinol en presencia de un catalizador básico como el Na_2CO_3 . Estos aniones son más reactivos que las moléculas de resorcinol sin carga, lo cual favorece las dos etapas de síntesis. En la primera etapa se produce la adición de formaldehído en las tres posiciones reactivas del anillo aromático (posiciones 2,4 y 6) para formar derivados hidroximetilados, y en la segunda etapa

se produce una reacción de condensación a través de los grupos hidroximetil liberando una molécula de agua. De este modo, se forman estructuras poliméricas donde cada monómero está unido entre sí mediante puentes de éter de metileno ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) y metileno ($-\text{CH}_2-$) (Brandt et al., 2003).

1. Addition Reaction



2. Condensation Reaction

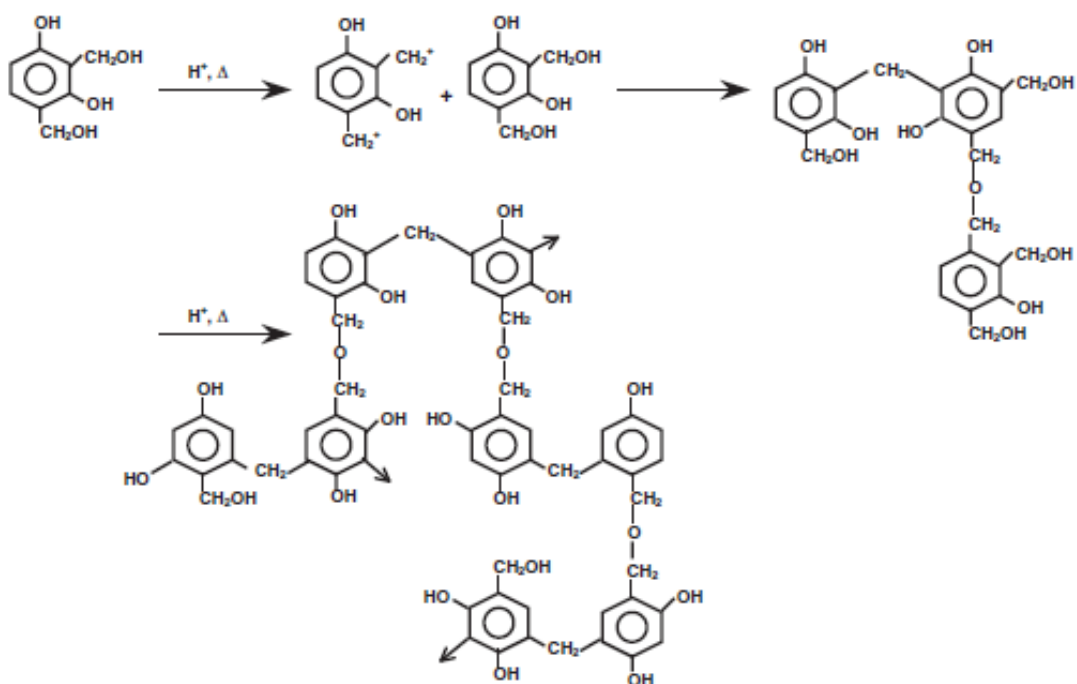


Figura 5. Mecanismo principal de la reacción formada por RF (Lin and Ritter 1997)

De esta manera, durante la polimerización sol-gel, en el estado sol de baja viscosidad se forman *clusters* de macromoléculas que reaccionan entre ellos dando lugar a partículas de tipo coloidal. Debido a que todo el R se consume prácticamente al inicio de la polimerización, la superficie de los clusters está cubierta por grupos hidroximetil, debido a esto, la reticulación entre clusters se produce por la reacción de sus grupos superficiales, lo que da lugar a una estructura entrelazada tipo coral como se muestra en la Figura 6 (Pekala et al., 1990).

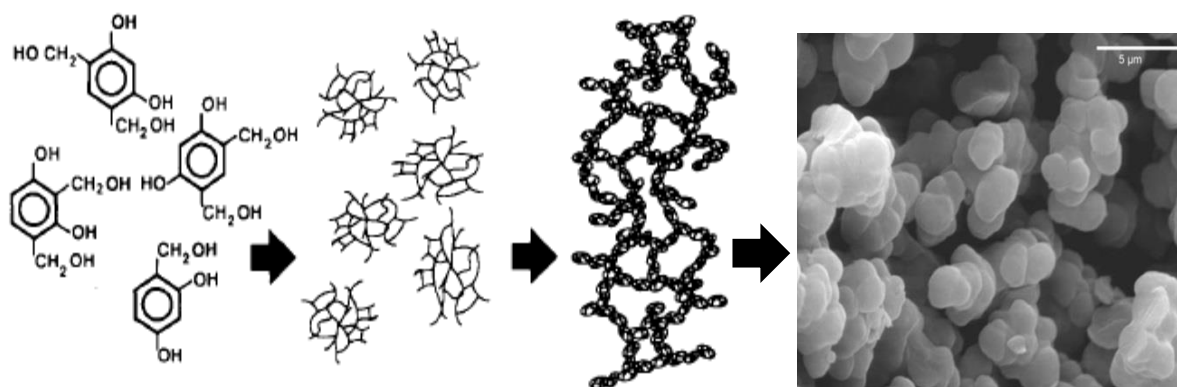


Figura 6. Crecimiento de *clusters* de monómeros de R-F (Pekala et al., 1990).

La textura final del gel seco depende de los parámetros empleados en la polimerización de resorcinol-formaldehído, como las relaciones molares R/F, R/C, pH y disolvente. La variación de estos parámetros se describe brevemente a continuación.

- Concentración de reactivos y catalizador

Por lo general, la relación molar R/F debe ser superior a 0,4 e inferior a 0,7 (Liang et al., 2000), por ello, la relación molar R/F = 0,5 es una de las más empleadas por sus excelentes propiedades estructurales que se obtienen (Pekala, 1989).

En el caso del Na_2CO_3 , la relación molar R/C puede variar entre 50 y 300; pero en ciertos casos, se pueden emplear relaciones molares con un valor superior a 1500, lo cual conlleva la formación de microesferas reticuladas (Saliger et al., 1997). Por lo general, la estructura final del gel y sus propiedades van a estar caracterizadas principalmente por la concentración de catalizador empleado en el sol (Tamon et al., 1997, Lu et al., 1995, Merzbacher et al., 2001). Si la relación molar R/C es baja, es decir, la concentración de catalizador es elevada, se forman pequeñas partículas poliméricas que están interconectadas entre sí, dando al gel una apariencia fibrosa (Lu et al., 1995, Pekala et al., 1992). Esto produce geles con una densidad elevada (Mayer et al., 1993). Por el contrario, si la relación molar R/C es alta, es decir, la concentración de catalizador es baja, se forman partículas de mayor tamaño que están conectadas por cuellos estrechos, obteniendo un gel en forma de collar de perlas (Figura 7) (Lu et al., 1995, Pekala et al., 1992, Petričević et al., 2001, Merzbacher et al., 2001). Estos dos tipos de geles se describen como geles de

resorcinol-formaldehído poliméricos y coloidales. En general, los aerogeles de carbón RF poliméricos presentan un tamaño de partícula pequeño, elevada área superficial, módulo de compresión alto y exhiben una contracción sustancial durante el secado supercrítico, mientras que los aerogeles de carbón RF coloidales inhiben dicho comportamiento y presentan características opuestas (Pekala et al., 1992).

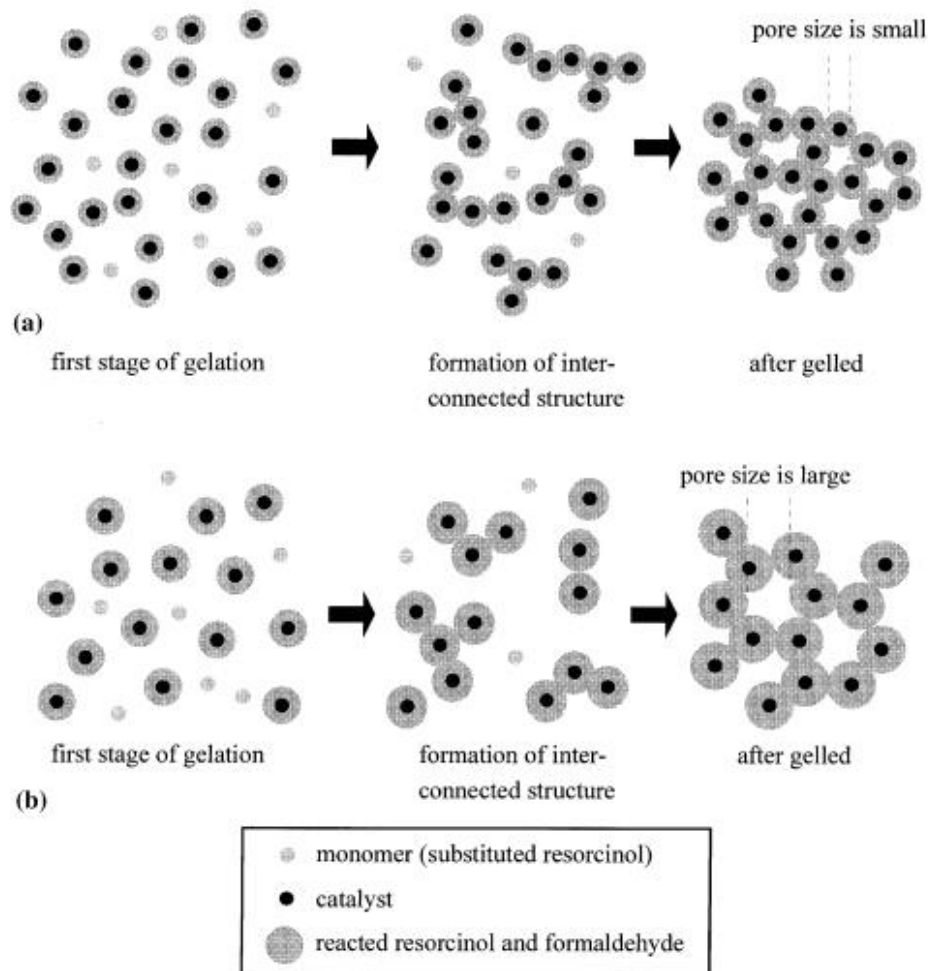


Figura 7. Modelo de gelificación con a) Concentración elevada de catalizador y b) Concentración baja de catalizador (Yamamoto et al., 2001).

Bock y col. (Bock et al., 1995) demostraron que el tamaño de la fase sólida y los poros de los geles de resorcinol-formaldehído producidos con relaciones R/C muy altas ($R/C = 1500$) se pueden escalar hasta varios cientos de nm con una porosidad y disposición de agrupaciones constantes. Debido a la tensión capilar eficientemente reducida en comparación con los geles producidos a bajas relaciones R/C, una estructura de gel tan gruesa se puede secar en condiciones atmosféricas usando

agua como fluido poroso. En la Figura 8 se observa como los aerogeles de carbón preparados con un relación molar R/C más alta presentan un tamaño de partícula más elevado (forma tipo coloidal) que los producidos con una relación R/C menor (forma tipo polimérica).

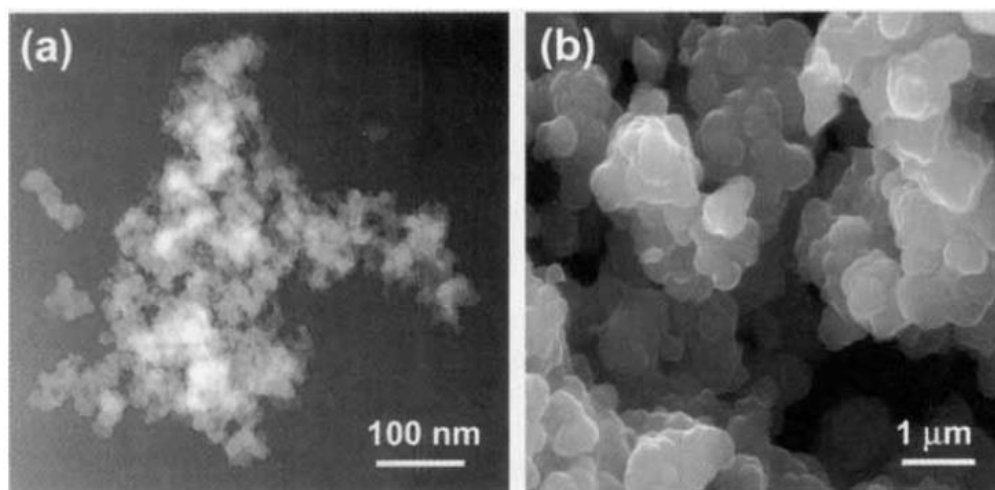


Figura 8. a) Imagen TEM de AC producido con una relación R/C baja (300). b) Imagen SEM de AC producido con una relación R/C alta (1500) (Fricke and Petricevic, 2001).

- Variación del pH

El pH de gelificación inicial tiene un efecto profundo sobre las propiedades finales de los aerogeles de carbón de RF (Zanto et al., 2002). Los reactivos tienden a precipitar a pH de solución muy bajos (Pekala, 1989), mientras que la reacción de polimerización-condensación se ve obstaculizada a pH muy alto (Lin, 1997).

Hwang y Hyun (Hwang and Hyun, 2004) sintetizaron aerogeles de carbón mediante la pirólisis de aerogeles de resorcinol-formaldehído para conocer los efectos del pH inicial de la solución de RF sobre las propiedades de los aerogeles de carbón. Como se muestra en la Figura 9, la morfología y microestructura de los aerogeles de RF obtenidos variaban dependiendo del pH inicial. La estructura de red altamente porosa con porosidad continua y tamaño de partícula coagulada de menos 100 nm se mantuvo después de la pirólisis a), b) y c), por el contrario, para el aerogel derivado del pH inicial de 7,0 la estructura era muy densa y casi no se observaron poros en las micrografías SEM d).

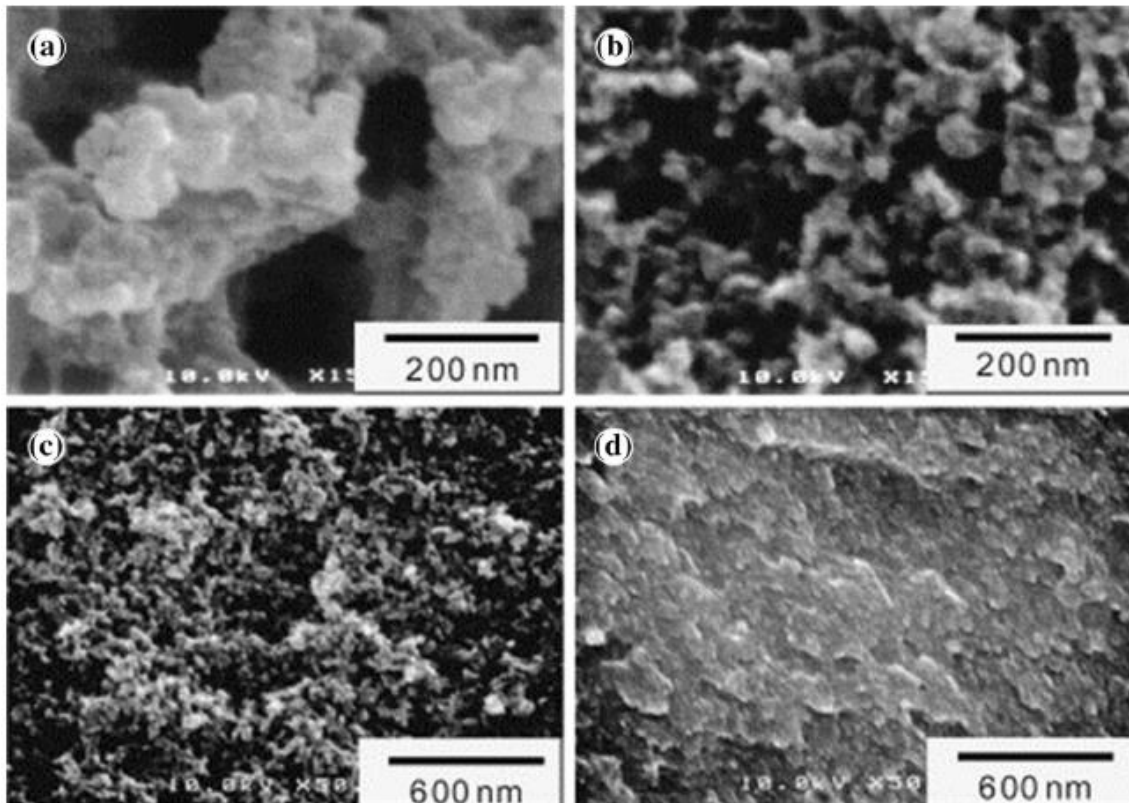


Figura 9. Micrografías SEM de los aerogeles de RF / carbón: (a) aerogel de RF (pH inicial = 6,0), (b) aerogel de carbón (pH inicial = 6,0), (c) aerogel de carbón (pH inicial = 5,5) y (d) aerogel de carbón (pH inicial = 7,0) (Hwang and Hyun, 2004).

- Tipo de disolvente

El disolvente contenido en los poros del gel puede ser un disolvente orgánico (etanol, metanol, acetona, hexano, isopropanol etc.) o un disolvente acuoso. Los aerogeles de disolventes orgánicos se denominan liogeles o alcogeles (si se trata de un disolvente alcohólico), y los acuosos se califican como acuageles o hidrogeles (Berthon et al., 2001).

Utilizar un disolvente orgánico presenta una gran ventaja a la hora de realizar el secado supercrítico. Antes de realizar el secado, es necesario sustituir el agua por un disolvente orgánico debido a que el solvente más utilizado en el secado supercrítico es el CO_2 y es inmiscible con el agua (Liang et al., 2000). Seleccionar un disolvente orgánico o acuoso puede afectar a la cinética de polimerización, además de la morfología y porosidad de los aerogeles de carbón (Fairén-Jiménez et al., 2008).

3.1.2. Envejecimiento

La reacción de polimerización de RF producida en el sol no termina con la formación del gel (Hench and West, 1990), esto es debido a la posibilidad adicional de que la red tridimensional aumente su tamaño en el disolvente de gelificación durante un proceso denominado proceso de “envejecimiento”. El disolvente de gelificación contiene dentro sus poros grupos $-OH$ reactivos y monómeros sin reaccionar que pueden condensarse entre sí en la red. Generalmente, el proceso de envejecimiento se realiza durante días u horas remojando el gel en el sol bajo unas condiciones controladas (Brinker and Scherer, 1990, Iler, 1982, Iler et al., 1986). La principal función del proceso de envejecimiento es mejorar la resistencia mecánica de la red de los aerogeles de carbón. En dicho proceso, las partículas de la red sufren diversos fenómenos siendo los de mayor importancia la maduración de Ostwald o el engrosamiento. La maduración de Ostwald se debe al hecho de que las moléculas o partículas en disolución se disuelven en lugares menos favorecidos energéticamente (convexos) y se acumulan en sitios de la red más favorecidos energéticamente (cóncavos) como se muestra en la Figura 10 (Alenxander et al., 1956). Varios parámetros como el pH, el tiempo y la temperatura, son los factores determinantes que pueden cambiar la cinética del procedimiento de envejecimiento (Hench and West, 1990, David, 1992, Iler et al., 1986). La mayoría de las propiedades estructurales de los aerogeles como el tamaño de poro, porosidad y área superficial pueden cambiar durante el proceso de envejecimiento. Este procedimiento es esencial para obtener una red más fuerte y terminar totalmente con la formación de del gel (Nadargi et al., 2008, Estella et al., 2007, Strøm et al., 2006).

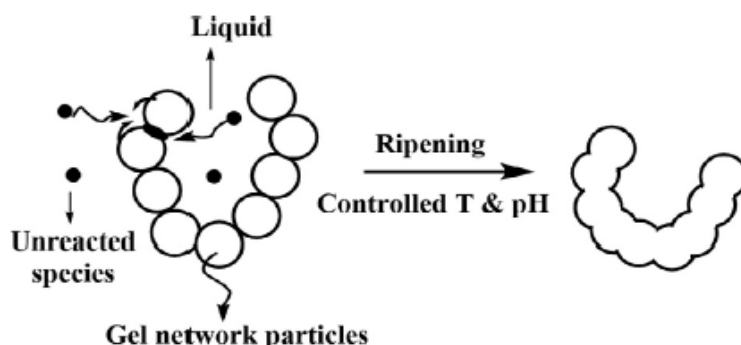


Figura 10. Fenómeno de maduración de Ostwald en el proceso de envejecimiento. (Maleki 2016)

3.1.3. Secado

Una vez finalizado el proceso de envejecimiento, es necesario proceder al secado del gel húmedo. Esta etapa de secado es fundamental para la preparación de los aerogeles de carbón, ya que afecta significativamente a la estructura final del gel y a sus propiedades estructurales (Lee and Oh, 2002). El proceso de secado consiste en eliminar el disolvente del gel húmedo dejando sólo una red sólida, es decir el aerogel.

Por lo general, pueden emplearse tres procedimientos de secado diferentes (Figura 11): Secado supercrítico (Pekala, 1989, Haghgoo et al., 2014, Attia et al., 2013, Liang et al., 2000), la eliminación del disolvente se realiza en condiciones supercríticas y da lugar a la producción de aerogeles; Secado a temperatura ambiente (Guo et al., 2014, Liu et al., 2013, Reuss and Ratke, 2009), el disolvente se elimina por simple evaporación en un ambiente atmosférico y produce los denominados xerogeles; Secado por congelación (Tamon et al., 1999, Kocklenberg et al., 1998) el disolvente se congela y posteriormente es eliminado por sublimación, dando lugar a los criogeles.

- Secado en condiciones supercríticas

La forma más eficaz y apropiada de secar los geles húmedos es mediante la eliminación del disolvente en condiciones supercríticas (Maleki et al., 2014). Las fases líquida y de vapor son indistinguibles en el estado supercrítico, por lo tanto, la tensión superficial de la interfase sólido-líquido-gas se reduce en este estado, y el colapso de la estructura porosa es evitable (Crane et al., 2017). El secado supercrítico es, entre las demás técnicas, la que produce geles con estructuras más uniformes y porosas (Moreno-Castilla and Maldonado-Hódar, 2005). La condición crítica de secado es muy diferente según el tipo de disolvente que impregna el gel húmedo (Kawagishi et al., 2007, Matson and Smith, 1989). El disolvente más empleado es el CO₂ debido a su temperatura crítica suave ($T_c = 31^\circ\text{C}$). En este caso, el disolvente acuoso contenido en los poros del gel debe ser sustituido por un disolvente orgánico, ya que el agua y el CO₂ líquido son inmiscibles (Liang et al., 2000).

- Secado en condiciones subcríticas

El secado se realiza a 100°C y presión atmosférica y es un fuerte candidato para la producción a gran escala por su seguridad y bajo costo (Yu et al., 2014, Robertson and Mokaya, 2013). Aunque es un método prometedor, este tipo de secado crea una tensión capilar grave en la interfaz sólido-líquido-vapor, lo que podría originar el colapso estructural y la contracción dimensional.

Existen dos estrategias para solucionar dicho problema y garantizar una buena estabilidad mecánica (Peng et al., 2015): (1) reducir la tensión superficial del disolvente para reducir la tensión capilar; (2) fortalecer la estructura para resistir la tensión capilar. Los métodos para reducir la tensión superficial del disolvente incluyen principalmente la sustitución del disolvente y la adición de tensioactivo.

- Secado en condiciones criogénicas

La liofilización se usa generalmente para preparar aerogeles de carbón porosos, ya que es una técnica simple, relativamente asequible y ecológica. El disolvente del aerogel se congela y se elimina por sublimación a baja presión sin que se forme una interfaz gas-líquido (Song et al., 2019, Hao et al., 2014). La velocidad de congelación y la concentración de precursores son factores importantes que controlan la estructura porosa. Las muestras congeladas rápidamente contienen pequeños cristales de hielo que generan pequeños poros y grandes superficies de poros. Las bajas concentraciones de precursores promueven el crecimiento de cristales de hielo, que afectan las estructuras porosas de los aerogeles resultantes.

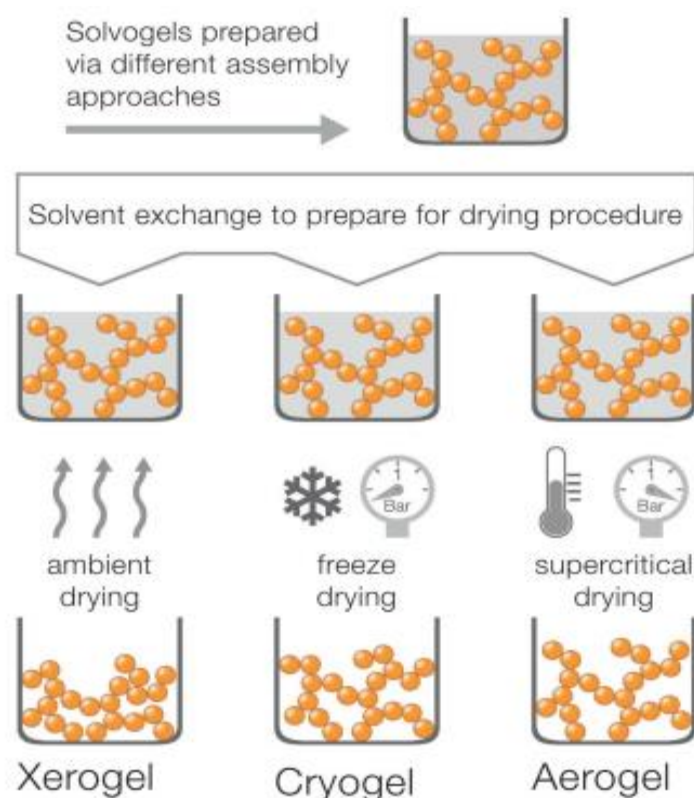


Figura 11. Estructura final de los diferentes tipos de secado (Ziegler et al., 2017)

3.1.4. Carbonización

La etapa de pirólisis (carbonización) transforma el gel orgánico en una estructura de carbono relativamente pura mediante la eliminación de cualquier resto de óxido e hidrógeno a una temperatura elevada. Las estructuras de resorcinol-formaldehído carbonizadas se denominan a menudo aerogeles de carbón. La pirólisis de aerogeles de resorcinol-formaldehído se lleva a cabo más en un horno de tubular pasando una corriente de gas inerte, como N_2 , argón o He a temperatura ambiente durante una hora (Yamamoto et al., 2001), y finalmente a una temperatura fija que varía de 600 a 2100°C (Kaschmitter et al., 1998).

Wiener y col. (Wiener et al., 2006) sintetizaron aerogeles de resorcinol-formaldehído para posteriormente ser carbonizados a diferentes temperaturas. Observaron que modificar la temperatura de pirolisis podía originar cambios significativos en las propiedades de los aerogeles de carbón. Para ello, se prepararon una serie de muestras de aerogeles de RF que se carbonizaron en un rango de temperaturas comprendido entre 1000 y 3000°C. Observaron que la conductividad eléctrica aumentaba rápidamente para muestras pirolizadas hasta 1250°C y que más allá de

dicha temperatura, la conductividad eléctrica seguía incrementándose moderadamente hasta permanecer constante (Figura 12).

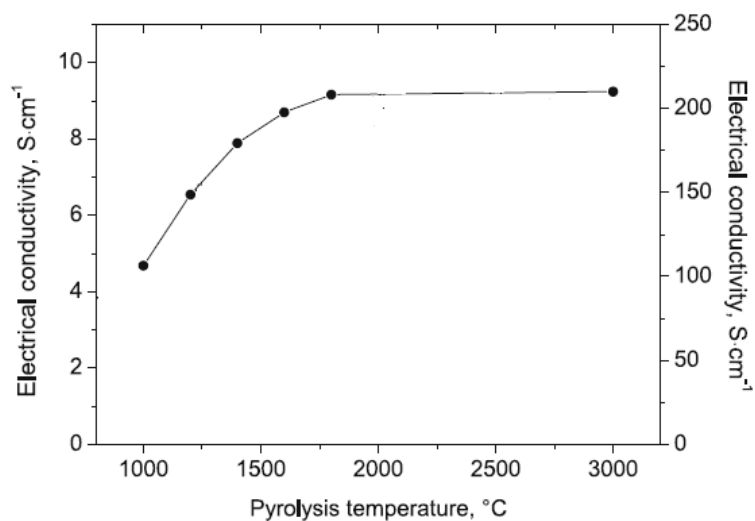


Figura 12. Relación entre la temperatura de pirólisis y la conductividad de los aerogeles de carbón (Wiener et al., 2006).

Zhang y col. (Zhang et al., 1999) sintetizaron aerogeles de RF para observar los cambios producidos en el área superficial durante el proceso de pirólisis. Se prepararon varias muestras y cada una de ellas fue carbonizada a una temperatura determinada. Como se observa en la Figura 13, el área superficial de los aerogeles de carbón se incrementa con el aumento de la temperatura de pirólisis, alcanzando un valor límite para $T_p > 600^\circ\text{C}$, y el aerogel de carbón pirolizado a 600°C tiene la mayor área superficial.

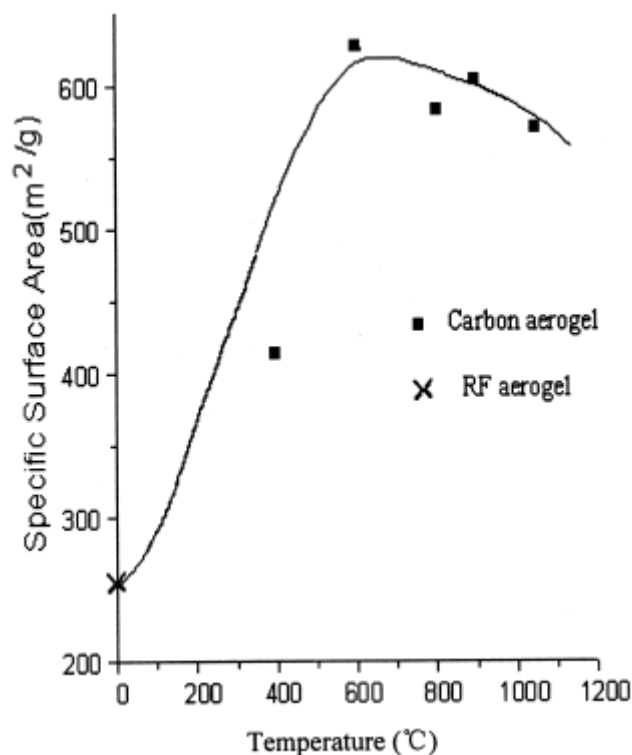


Figura 13. Relación entre la temperatura de pirólisis y el área superficial de los aerogeles de carbón (Zhang et al., 1999).

3.1.5. Activación

Los aerogeles de carbón pueden tener áreas superficiales que oscilan entre 200 m²/g y 1000 m²/g. Estas áreas superficiales pueden aumentar su tamaño mediante el proceso de activación, además de incrementar el volumen de poros estrechos. Se pueden distinguir dos métodos de activación: térmica y química. La activación térmica de los aerogeles de carbón consiste en la combustión controlada del carbono en una atmósfera oxidante, como vapor, aire o dióxido de carbono, a temperaturas elevadas (700-1000°C) (Baumann et al., 2008, Feaver and Cao, 2006, Wu et al., 2005, Lin et al., 2000, Saliger et al., 1998, Hanzawa et al., 1996).

Biener y col. (Biener et al., 2011) realizaron el proceso de activación con CO₂ para generar aerogeles de carbón de gran superficie con distribuciones uniformes de tamaño de microporos (Al-Muhtaseb and Ritter, 2003). Como se observa en la Figura 14, el incremento de tiempo de activación con CO₂ produce un aumento en el área superficial y, de manera significativa, la distribución del tamaño de los poros se ensancha.

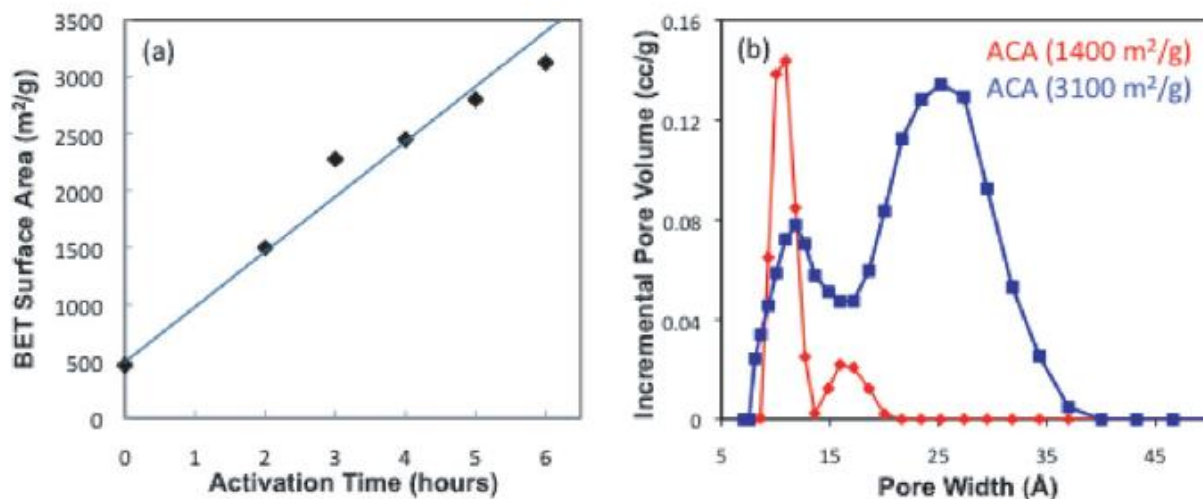


Figura 14. (a) Área de superficial BET de aerogel de carbón activado en función del tiempo de activación utilizando CO₂ a 950°C. (b) Distribución de tamaño de microporos para dos aerogeles de carbón activados con diferentes áreas de superficie BET (Biener et al., 2011).

Por otro lado, los geles RF pueden activarse químicamente colocando el gel de carbón en una disolución ácida (HNO₃) o básica (KOH) durante dos días.

Saliger y col (Saliger et al., 1998) oxidaron aerogeles de resorcinol-formaldehído con HNO₃ y observaron que, independientemente de la relación molar R/C, este paso incrementaba la masa del aerogel de carbón en un 10%. El análisis elemental de muestras tratadas y sin tratar con HNO₃ reveló que el contenido de oxígeno había aumentado del 4% al 14% tras la activación. Esto provoca la unión de grupos funcionales oxigenados a la superficie del gel de carbón. En consecuencia, el aerogel de carbón activado químicamente exhibe un aumento significativo tanto en la capacidad electroquímica de doble capa como en la capacidad de adsorber CO₂.

3.1.6. Flexibilidad en el proceso sol-gel

En los últimos años, se han realizado importantes esfuerzos para mejorar las características de los aerogeles, reducir los costes y mejorar las posibles aplicaciones mediante el análisis de la influencia de las proporciones de reactivos (Pekala et al., 1990, 1992, Al-Muhtaseb and Ritter, 2003), catalizador (Pekala and Schaefer, 1993, Tamon and Ishizaka, 2000, Fujikawa et al., 2007), dopaje metálico, (Maldonado-Hódar et al., 1999, 2000), y así sucesivamente. Aunque el resorcinol es

el producto normalmente utilizado, otros precursores de carbono han ido ganando interés progresivamente como medio para reducir el coste de los materiales implicados, manteniendo su potencial.

Jirglová y col. (Jirglová et al., 2009) sintetizaron aerogeles de carbón con mezclas de Floroglucinol-Fenol-Formaldehído. Observaron que las características estructurales se veían afectadas por el contenido de fenol. Los aerogeles sintetizados con un bajo contenido de fenol desarrollaron un gran volumen de micro/mesoporos, por tanto, eran aptos para ser empleados en diversas aplicaciones como catalizadores. Por otra parte, los xerogeles con bajo contenido de fenol presentaban una estructura más densa que no contenía mesoporos, pero sí un buen desarrollo de la microporosidad, mostrando un fuerte efecto de tamiz molecular.

La investigación sobre cómo preparar aerogeles de carbón con una relación precio-rendimiento competitiva es actualmente un área de investigación activa. Se han realizado muchos esfuerzos para simplificar el proceso de preparación (Fu et al., 2003, Wu et al., 2004, Albert et al., 2001, Mayer et al., 1995) y explotar las materias primas baratas.

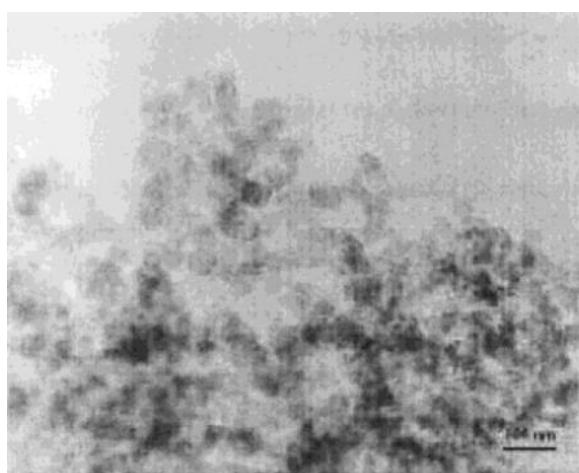
Wu y Fu (Wu and Fu, 2006) sintetizaron aerogeles de carbón a partir de fenol-furfural dividiendo la polimerización sol-gel en dos pasos: En primer lugar, la prepolimerización de fenol-furfural con NaOH como catalizador dando lugar a una alta densidad reticular, y posteriormente la gelificación de los precursores con HCL como catalizador. Observaron que la densidad de reticulación de los precursores del gel, controlada por el tiempo catalítico, ejercía una gran influencia sobre el rendimiento, la contracción del secado, la densidad aparente y la textura de los aerogeles obtenidos. Un aumento apropiado en la densidad de reticulación ayudaba a aumentar el rendimiento y la mesoporosidad, lo que conduce a un aumento de la densidad aparente, pero disminuye el tamaño de partícula de los aerogeles de carbón.

Li y col (Li et al., 2001) sintetizaron aerogeles de carbón a partir de una mezcla de cresol-formaldehído. Mostraron que los aerogeles CF son materiales mesoporosos típicos y sus estructuras porosas experimentan cambios apreciables con el aumento de la temperatura de pirolisis. Por lo general, los aerogeles de cresol-formaldehído

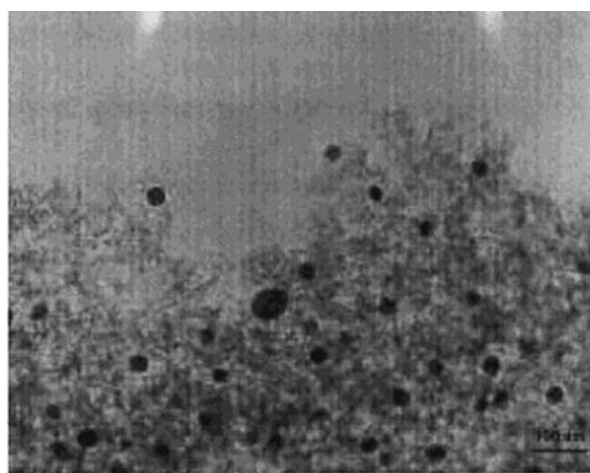
son muy similares estructuralmente a los aerogeles de resorcinol-formaldehído con la gran ventaja de que el cresol es un reactivo más económico que el resorcinol.

Para ampliar las aplicaciones potenciales, los esfuerzos recientes se han centrado en la modificación de los aerogeles de carbón mediante el uso de dopantes. Un área de gran interés es la incorporación de especies metálicas en la estructura del carbono con el objetivo de modificar la estructura, conductividad y actividad catalítica del aerogel (Bekyarova and Kaneko, 1999, 2000, Maldonado-Hódar et al., 1999, 2000, Moreno-Castilla and Maldonado-Hódar, 2000, Moreno-Castilla et al., 2002, Miller and Dunn, 1999).

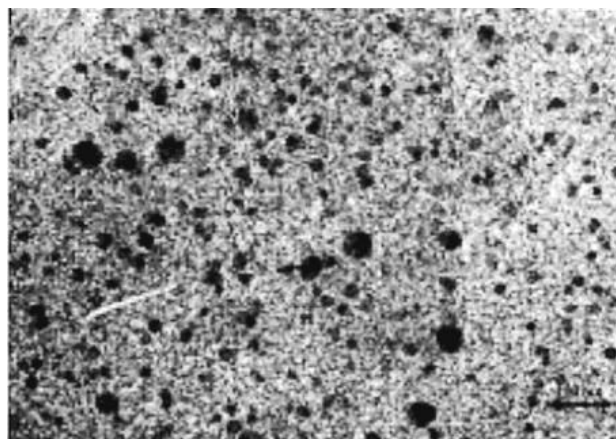
Baumann y col (Baumann et al., 2002) realizaron la síntesis de aerogeles dopados con cobre y observaron que la carbonización de los aerogeles orgánicos dopados con cobre daba como resultado la formación de nanopartículas de cobre esféricas dentro del marco carbonoso, reflejando un impacto significativo en las propiedades físicas del aerogel (Figura 15).



(a)



(b)



(c)

Figura 15. Micrografías electrónicas de transmisión de alta resolución de aerogeles dopados con cobre: (a) aerogel orgánico antes de la carbonización, (b) aerogel de carbón con 1% de Cu después de la carbonización a 1050°C, (c) otro aerogel de carbón con 9,25% de Cu. (Baumann et al., 2002).

En la Figura 15a se observa como antes de la carbonización, la estructura del aerogel de carbón presenta una densa red de partículas primarias esféricas con diámetros entre 15-30 nm, pero no se aprecian partículas de cobre, lo cual indica que los iones de cobre están distribuidos uniformemente y molecularmente por todo el gel como contraiones. Después de la carbonización a 1050°C (Figura 15b), el aerogel de carbón conserva la morfología general de la red de carbono que se muestra antes de la carbonización (Figura 15a) pero con un tamaño de partículas ligeramente más pequeño. Además presenta una dispersión de nanopartículas de cobre dentro de la estructura del aerogel debido a que los iones de Cu^{2+} se reducen durante la carbonización, dando lugar a la formación de partículas metálicas de cobre. El tamaño de las nanopartículas está relacionado con el contenido de cobre en la matriz del aerogel de carbón, de esta forma, los materiales con mayores cargas de cobre presentan nanopartículas de cobre de mayor tamaño (Figura 15c) mientras que las de menor contenido de cobre, presentan pequeñas nanopartículas de cobre (Figura 15b).

Existe un interés considerable en la investigación sobre la síntesis y caracterización de nanoestructuras de carbono dopadas con nitrógeno debido a sus nuevas aplicaciones como materiales de electrodos para condensadores de doble capa (EDLC) y materiales catalíticos para pilas de combustible de membrana de

intercambio de protones (PEMFC) (Maldonado and Stevenson, 2005, Ozaki et al., 2006)

Pérez-Cadenas y col. (Pérez-Cadenas et al., 2009) sintetizaron xerogeles de carbón dopados con N a partir de xerogeles orgánicos usando diferentes compuestos orgánicos que contenían N como 3-hidroxianilina, melanina y 3-hidroxipiridina. Se obtuvieron xerogeles de carbón dopados con N con una amplia variedad de contenidos y grupos funcionales de N según los integrantes y la temperatura de carbonización empleada. Los xerogeles de carbón contenían, en diferente proporción, grupos funcionales del tipo: piridínicos, pirrólicos y/o piridónicos, y n-cuaternarios. Observaron que se trataban de carbonos microporosos con microporos estrechos que tenían constricciones en sus entradas, produciendo áreas de superficie de microporos más altas. Los estudios de morfología mostraron que las muestras estaban constituidas por microesferas aisladas o grupos de microesferas y que los diámetros de estas dependían de la receta y la temperatura de carbonización utilizada (Figura 16).

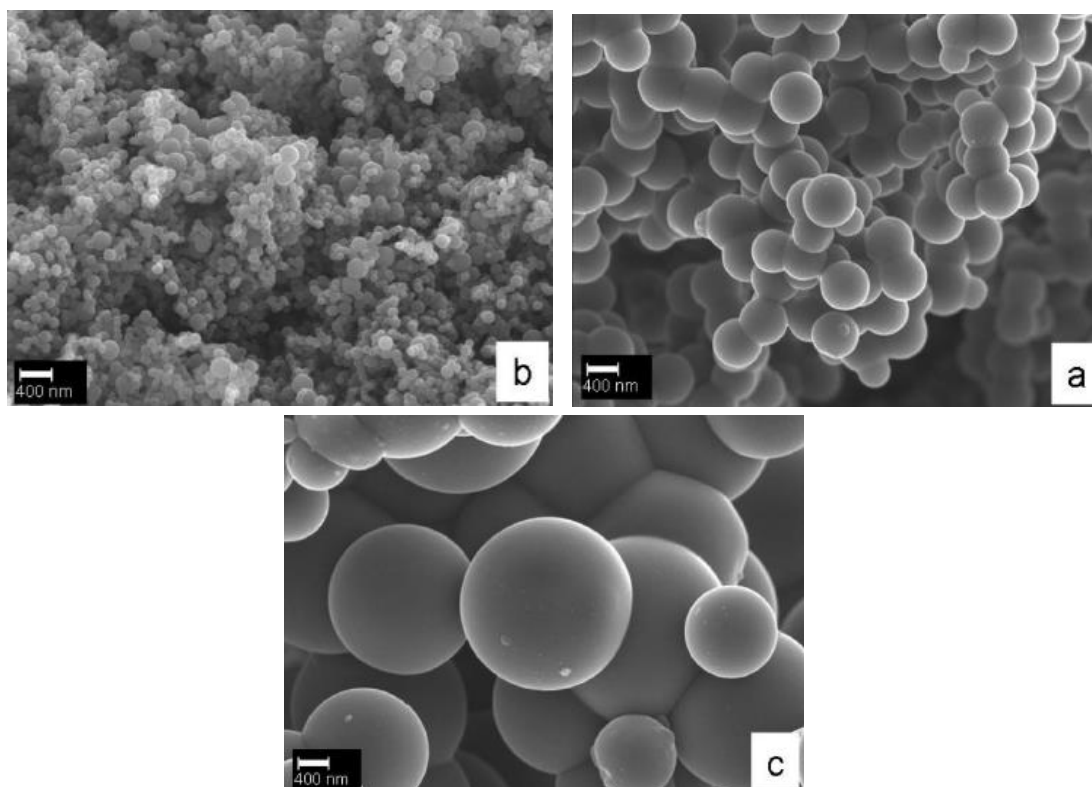
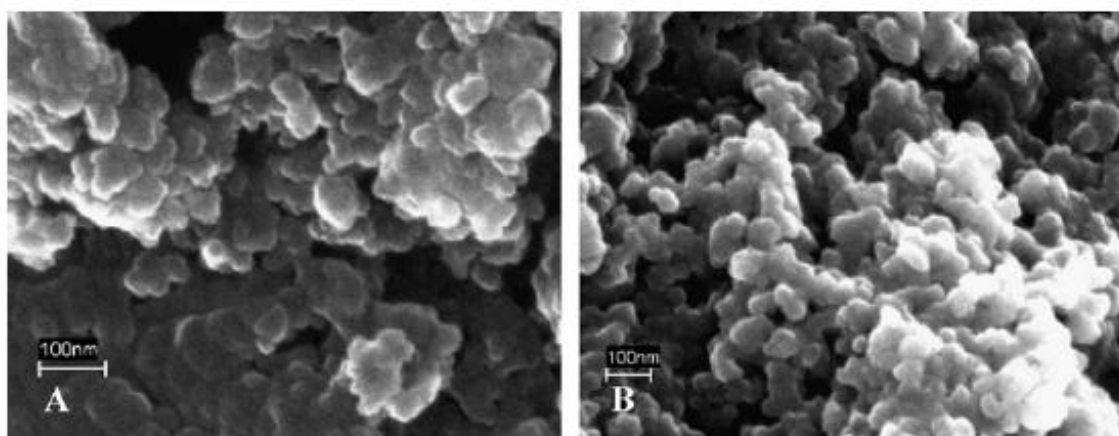


Figura 16. Microfotografías SEM de xerogeles de carbón: (a) 3-hidroxianilina, melanina y formaldehído; (b) resorcinol, melanina y formaldehído; y (c) 3-hidroxipiridina, resorcinol y formaldehído (Pérez-Cadenas et al., 2009).

Otro parámetro fundamental en la síntesis de los aerogeles de carbón es el catalizador empleado durante la polimerización. Pekala sintetizó aerogeles de carbón utilizando Na_2CO_3 como catalizador, y desde entonces la mayoría de los aerogeles de carbón se obtienen mediante catálisis básica, principalmente utilizando carbonatos alcalinos como catalizador (Pekala et al., 1992, Pekala and Schaefer, 1993). Sin embargo también se han utilizado diferentes catalizadores ácidos para preparar aerogeles de carbón, incluido el ácido perclórico disuelto en acetona (Pajonk et al., 1998), ácido nítrico (Merzbacher et al., 2001) y ácido acético (Brandt et al., 2003).

Fairén-Jiménez y col. (Fairén-Jiménez et al., 2006) sintetizaron aerogeles orgánicos de resorcinol-formaldehído utilizando diferentes catalizadores en la polimerización. Observaron que para una relación molar R/C dada, obtuvieron muestras, en condiciones ácidas, dos o tres veces más densas que las muestras preparadas usando carbonatos alcalinos como catalizadores (Figura 17). Esto era originado debido a una mayor agregación de grupos formados (clusters) durante la reacción de polimerización en condiciones básicas, lo que conduciría a una disminución de los espacios vacíos entre grupos. La variación en la naturaleza del catalizador ácido solo afectó a los volúmenes de meso y macroposo pero no afectó a la textura de microporos. Estos resultados muestran que la naturaleza del ácido utilizado en la preparación de estos aerogeles solo afectó al proceso de gelificación



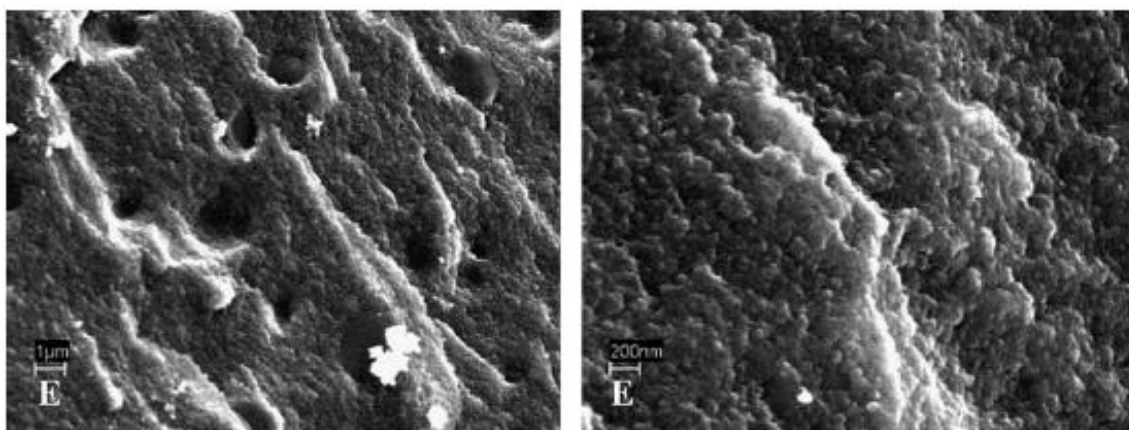


Figura 17. (a)(b) Micrografías SEM de aerogeles de carbón obtenidos utilizando carbonatos alcalinos como catalizadores durante la polimerización. (e) Micrografías SEM de aerogeles de carbón activados utilizando ácidos orgánicos como catalizador durante el proceso de polimerización (Fairén-Jiménez et al., 2006).

Cabe destacar que las características estructurales del gel no sólo dependen del catalizador, sino de las modificaciones en las relaciones molares (R/F, R/C) que ocurren en el proceso de polimerización. De esta forma, se pueden obtener diferentes propiedades estructurales utilizando el mismo catalizador.

Fairén-Jiménez y col. (Fairén-Jiménez et al., 2006) sintetizaron aerogeles de carbón de resorcinol-formaldehído utilizando diferentes catalizadores. Observaron que para una relación molar R/C dada, las muestras preparadas con Na_2CO_3 eran más densas, con un tamaño de poro más pequeño y valores de ancho de poro medio más estrechos que las preparadas con K_2CO_3 . Por el contrario, Horikawa y col. (Horikawa et al., 2004) sintetizaron aerogles de carbón utilizando diferentes catalizadores básicos. Observaron que las muestras sintetizadas con Na_2CO_3 y NaHCO_3 como catalizadores, presentaban un volumen de mesoporos mayor que las muestras preparadas con K_2CO_3 y KHCO_3 .

De esta forma, las características de los poros de los aerogeles se controlan fácilmente cambiando la especie y proporciones del catalizador.

4. APLICACIONES AEROGEL DE CARBÓN

4.1. Proceso de adsorción

Como se mencionó anteriormente, la adsorción es un proceso de transferencia de fase que se utiliza ampliamente en la práctica para eliminar sustancias de las fases fluidas (gases o líquidos). La definición más general describe la adsorción como un enriquecimiento de especies químicas de una fase fluida en la superficie de un líquido o un sólido. En el tratamiento del agua, se ha demostrado que la adsorción es un proceso de eliminación eficaz de numerosas solutos. Aquí, las moléculas o iones se eliminan de la disolución acuosa por adsorción sobre superficies sólidas. Estas superficies sólidas se caracterizan por sitios activos ricos en energía que puede interactuar con solutos en la fase acuosa adyacente debido a sus propiedades electrónicas y espaciales específicas. Normalmente, los sitios activos tienen diferentes energías o, en otras palabras, la superficie es energéticamente heterogénea. El material sólido que proporciona la superficie para la adsorción se denomina adsorbente; las especies que serán adsorbidas se denominan adsorbato. Al cambiar las propiedades de la fase líquida (concentración, temperatura, pH, etc.) las especies adsorbidas pueden liberarse de la superficie y transferirse de nuevo a la fase líquida. Este proceso inverso se denomina desorción. Dado que la adsorción es un proceso de superficie, el área de superficie es un parámetro de calidad clave de los adsorbentes (Worch, 2012).

Los aerogeles de carbón han sido considerados materiales altamente porosos, con una gran superficie, baja densidad, además de proporcionar al usuario la capacidad de modificar su estructura química mezclándose con otros compuestos orgánicos. Debido a estas magníficas propiedades, los aerogeles de resorcinol-formaldehído son materiales excelentes para aplicaciones de adsorción (Schäfer et al 2013, El Kadib and Bousmina, 2012).

Este apartado se va a centrar en la adsorción de iones de metales pesados en disoluciones acuosas.

4.2. Eliminación metales pesados

Iones de metales pesados, incluidos cromo (Cr), cobre (Cu), plomo (Pb), mercurio (Hg), manganeso (Mn), cadmio (Cd), níquel (Ni), zinc (Zn) y hierro (Fe), etc. son de los contaminantes más importantes presentes en el medio acuático. Se descargan principalmente de las emisiones y efluentes industriales. Los metales pesados son conocidos por su alta toxicidad y carcinogenicidad para los seres humanos, y

pueden permanecer en el medioambiente durante un largo plazo debido a su no biodegradabilidad (Kawata et al., 2007). Por lo tanto, es muy deseable la eliminación de iones de metales pesados del entorno contaminado. Entre los diferentes procesos de tratamiento, la adsorción es el enfoque más adecuado debido a sus ventajas.

Los aerogeles de carbón son candidatos interesantes para el tratamiento de aguas residuales debido a sus propiedades texturales (Zhao et al., 2017), variedad de grupos funcionales superficiales que interactúan con iones de metales pesados e incluso la posibilidad de incrementar la capacidad de adsorción modificándose con otros grupos funcionales o con el uso de aditivos (Zhao et al., 2017, Yang et al., 2017, Vickery et al., 2009).

Meena y col. (Meena et al., 2005) realizaron un estudio sobre el efecto de la eliminación de Cd (II), Pb (II), Hg (II), Cu (II), Ni (II), Mn (II) y Zn (II) en disolución acuosa utilizando un aerogel de carbón como adsorbente. Observaron que la eliminación de los metales pesados de las aguas dependía de la concentración del metal, el pH, el tiempo de contacto, la dosis de adsorbente y la temperatura, siendo el pH uno de los parámetros más relevantes a la hora de controlar la adsorción. En la Figura 18 se muestra el efecto del pH en el porcentaje de eliminación de metales pesados usando un aerogel de carbón. El porcentaje de adsorción aumenta con el pH para alcanzar un máximo a pH 6 y luego disminuye con un aumento adicional del pH. Esta diferencia en el comportamiento de adsorción de diferentes iones de metales pesados podría deberse a la diferencia en su capacidad de intercambio iónico en la superficie del aerogel dependiendo de su densidad de carga, grado de hidrólisis y solubilidad de los iones metálicos hidrolizados en solución.

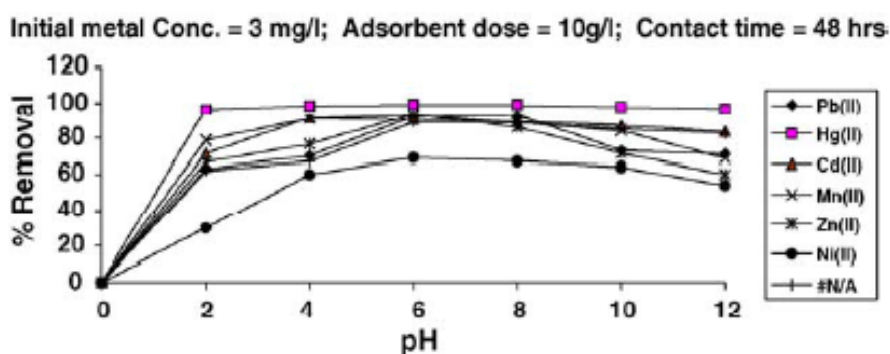


Figura 18. Efecto del pH sobre el porcentaje de eliminación de metales pesados usando un aerogel de carbón (Meena et al., 2005).

Los resultados obtenidos mediante la aplicación de la ecuación de Langmuir a las isothermas de adsorción de diferentes metales se muestran en la Figura 19. La capacidad de adsorción fue de: Cd (II) (400,8 mg / g), Cu (II) (561,71 mg / g), Hg (II) (45,62 mg / g) y Ni (II) (12,85 mg / g), Zn (II) (1,84 mg / g), Mn (II) (1,27 mg / g) y Pb (II) (0,70 mg / g). El tiempo de equilibrio fue de 48 h, con un pH óptimo a 6,0, una dosis de adsorbente de 10 g/L y una concentración de 3mg/L.

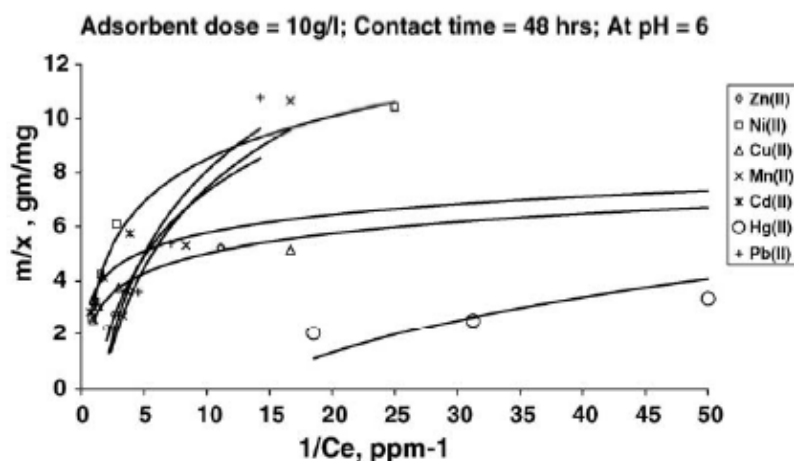


Figura 19. Isotherma de Langmuir de metales pesados usando un aerogel de carbón (Meena et al., 2005).

Goel y col. (Goel et al., 2005) realizaron el mismo estudio sobre los aerogeles de carbón para encontrar los efectos de parámetros variables como el tiempo de agitación, la concentración de iones metálicos, la dosis de adsorbente y el pH sobre la remoción de Hg (II), Pb (II) y Ni (II) de disoluciones acuosas. La Figura 20 muestra las isothermas de eliminación de plomo, mercurio y níquel usando un aerogel de carbón. La adsorción de Pb (II), Hg (II) y Ni (II) siguió el modelo de Langmuir, debido a que se obtienen mejores valores del coeficiente de correlación. Se encontró que las capacidades de adsorción fueron de 34,72, 34,96 y 2,80 mg/g a pH 4,5 para Pb (II), Hg (II) y Ni (II) respectivamente.

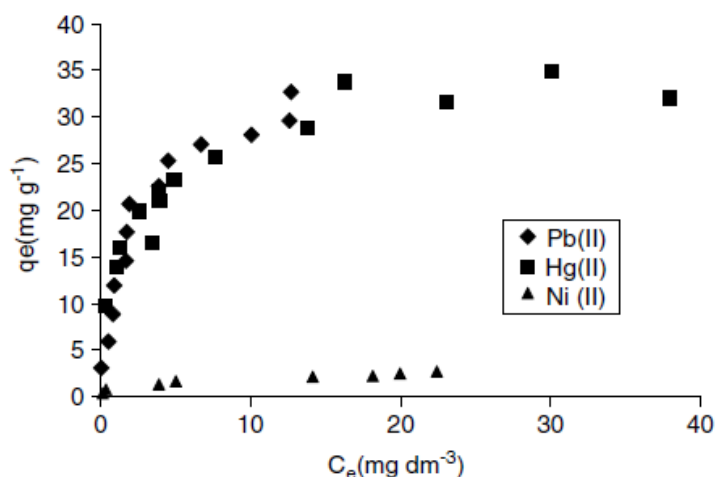


Figura 20. Isoformas de adsorci3n para plomo, mercurio y n3quel. (Goel et al., 2005)

En otro estudio, Goel y col (Goel et al., 2006) utilizaron aerogeles de carb3n para eliminar compuestos inorg3nicos, especialmente iones met3licos Cd (II) mediante el proceso de adsorci3n. Aplicando la ecuaci3n de Langmuir, la capacidad m3xima de adsorci3n obtenida para Cd (II) fue de 15,53 mg/g. Por otro lado, realizaron un estudio de la influencia de las variables operacionales. Utilizaron el enfoque de la metodolog3a de superficie de respuesta (RSM) para explorar la concentraci3n de adsorbente (0,02-0,1 g) por 50 ml de soluci3n de metal, el pH de la soluci3n (2-10) y la temperatura (20-70°C) (Figura 21).

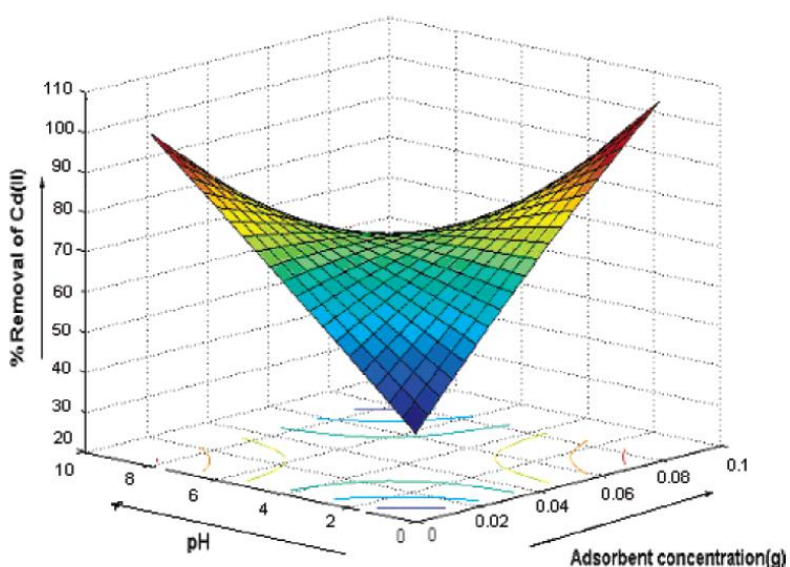


Figura 21. Superficie de respuesta para estimar el porcentaje de remoci3n de Cd (II) sobre las variables concentraci3n de adsorbente y pH (Goel et al., 2006).

Como se muestra en la Figura 21, la eliminación de Cd es mayor al aumentar la concentración de adsorbente. Este aumento se debe a un incremento en el área de superficie como consecuencia del aumento en el número de partículas de carbón con un mayor número de sitios de superficie activa para la adsorción y la saturación. Esto se puede explicar porque, a una relación metal/carbono baja, la adsorción de iones metálicos involucra los sitios de alta energía y, a medida que aumenta la relación metal/carbono, los sitios de mayor energía se saturan y la adsorción comienza en los sitios inferiores, lo que resulta en una disminución de las eficiencias de adsorción.

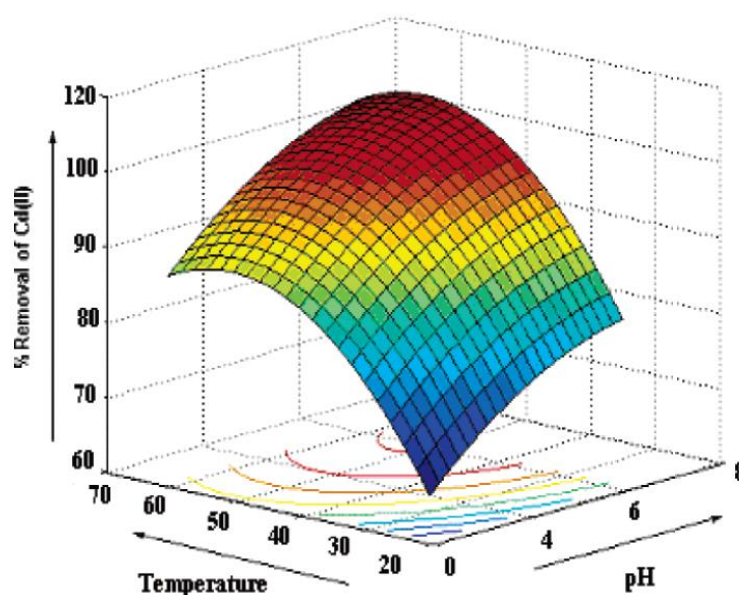


Figura 22. Gráfico de superficie de respuesta para el porcentaje de eliminación de Cd (II) sobre las variables temperatura y pH (Goel et al., 2006).

Como se observa en la Figura 22, la temperatura también tiene influencia directa sobre la cantidad de sustancia adsorbida. La adsorción de Cd (II) en el aerogel de carbón aumenta del 75 al 100 % al incrementar la temperatura de 20 a 70°C. Este aumento en el porcentaje de adsorción con respecto a la temperatura indica las interacciones químicas que tienen lugar durante el proceso de adsorción.

Por otro lado, las Figuras 21 y 22 muestran el efecto del pH inicial de la disolución sobre el porcentaje de eliminación de cadmio mediante aerogel de carbón. Un aumento del pH de la solución inicial de 2 a 10 aumenta el porcentaje de eliminación del ion Cd (II). La adsorción de iones metálicos depende de la naturaleza de la

superficie adsorbente y de la distribución de especies adsorbidas de los iones en disolución acuosa, que a su vez depende principalmente del pH de la disolución.

El objeto de estudio de Goel y col. (Goel et al., 2005) fue investigar y explorar la viabilidad del uso de aerogel de carbón para la eliminación de Pb (II) de una disolución acuosa. La adsorción de Pb (II) siguió mejor el modelo de Langmuir y se encontró que su capacidad de adsorción fue de 35,0 mg/g. Determinaron las condiciones óptimas para conseguir la máxima capacidad de adsorción del Pb (II) ajustando tres variables: pH) 4-7, concentración de adsorbente) 0,1 g por 50 ml de disolución de metal y temperatura) 70°C. Se llevó a cabo un análisis SEM para el adsorbente antes y después del proceso de adsorción (Figura 23). La SEM de las superficies de carbón activado después del proceso de adsorción muestra claramente la presencia de iones Pb (II). La microfotografía de la Figura 23b muestra una gran cantidad de manchas o puntos blancos debido a la adsorción de Pb(II), que están ausentes en el aerogel de carbón original antes de adsorber los iones metálicos, que se muestran en la Figura 23a.

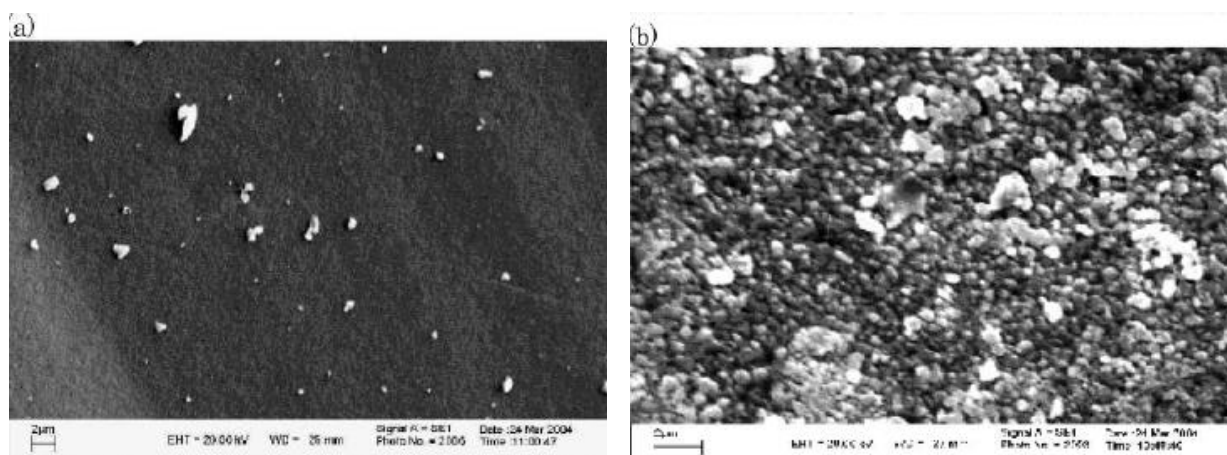


Figura 23. a) SEM de Aerogel de carbón y b) SEM de aerogel de carbón con Pb (II) adsorbido (Goel et al., 2005).

Debido al control que se puede ejercer durante la síntesis, los aerogeles de carbón se han convertido en un material que se puede explorar para retener contaminantes de la fase acuosa.

Fonseca-Correa y col. (Fonseca-Correa et al., 2019) prepararon aerogeles de resorcinol- formaldehído de carbón en medio básico en diferentes proporciones de

resorcinol/catalizador para explorar la viabilidad de usar estos materiales para la remoción de iones Ni (II) (Figura 24). Al llevar a cabo la síntesis de varias muestras con diferentes relaciones R/C, realizaron las isothermas de adsorción a partir de disolución acuosa. Observaron que al aumentar la relación R/C aumentaba la capacidad de adsorción de Ni (II) y todas las isothermas tenían un comportamiento homogéneo, con sitios de igual energía y que estaban disponibles de igual manera para la adsorción.

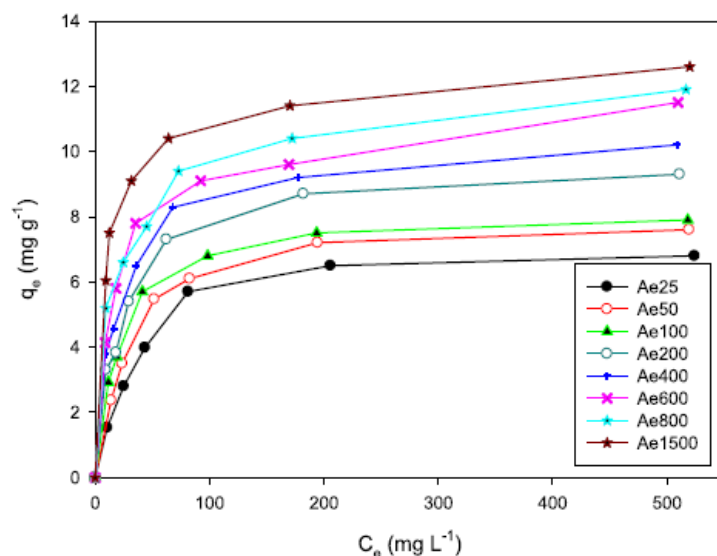


Figura 24. Isothermas de adsorción de Ni (II) de disoluciones acuosas en aerogeles de carbón con diferentes relaciones R/C (Fonseca-Correa et al., 2019).

Como se observa en la figura 24, para una concentración de 70-90, la adsorción empieza a alcanzar el equilibrio y la cantidad adsorbida no aumenta más a elevadas concentraciones de Ni (II). Las únicas muestras que no alcanzan un equilibrio total son las Ae600, Ae800 y Ae1500, lo cual podría estar asociado con el hecho de que estas muestras podrían adsorber aun algo más de Ni (II). Las capacidades de adsorción varían desde 6,8 mg/g para la muestra Ae25 (R/C=25), hasta 12,6 mg/g para la muestra Ae 1500 (R/C=1500) siendo esta última, la máxima capacidad de adsorción del Ni (II).

Varios investigadores han examinado el comportamiento del adsorbente en la adsorción de un ion metálico en particular en presencia de otros iones metálicos.

Kadirvelu y col. (Kadirvelu et al., 2008) investigaron la adsorción de tres metales pesados Pb (II), Hg (II) y Cd (II) sobre aerogel de carbón en sistemas

monocomponentes, binarios y ternarios. Para un sistema monocomponente, los resultados de la aplicación de la ecuación de Langmuir y Freundlich a las isothermas de adsorción se muestran en la Tabla 1. Se observa que el coeficiente de determinación, r^2 , de las ecuaciones de Freundlich y Langmuir estaba próximo a la unidad, lo cual indicaba la buena concordancia de los datos experimentales con ambos modelos de isothermas en el caso de un sistema monocomponente.

Tabla 1. Modelos de equilibrio para la adsorción de Pb, Cd y Hg sobre aerogel de carbón en un sistema monocomponente (Kadirvelu et al., 2008).

Ion metálico	Parámetros Langmuir			Parámetros Freundlich		
	Q_0 (mg/g)	b (l/mg)	r^2	K_f (mg/g)	$1/n$	r^2
Pb (II)	34.72	0.027	0.980	2.91	0.418	0.934
Hg (II)	34.96	0.483	0.992	3.19	0.258	0.946
Cd (II)	15.53	0.1641	0.956	1.40	0.540	0.836

Por otro lado, modelaron el comportamiento de adsorción de iones metálicos en sistemas binarios y ternarios [Pb (II) + Cd (II)], [Hg (II) + Pb (II)], [Cd (II) + Hg (II)] y [Hg (II) + Cd (II) + Pb (II)] usando las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. En el caso del Pb, la capacidad máxima de adsorción fue de 23.3, 12.4 y 8.5 mg/g para sistemas binarios [Pb (II) + Hg (II) y Pb (II) + Cd (II)] y sistema terciario [Pb (II) + Hg (II) + Cd (II)], respectivamente. Se observó que la adsorción disminuía en presencia de otros iones metálicos bivalentes (Figura 25). Esto era provocado por el efecto de apantallamiento de la carga superficial producida por los iones metálicos que habían sido añadidos.

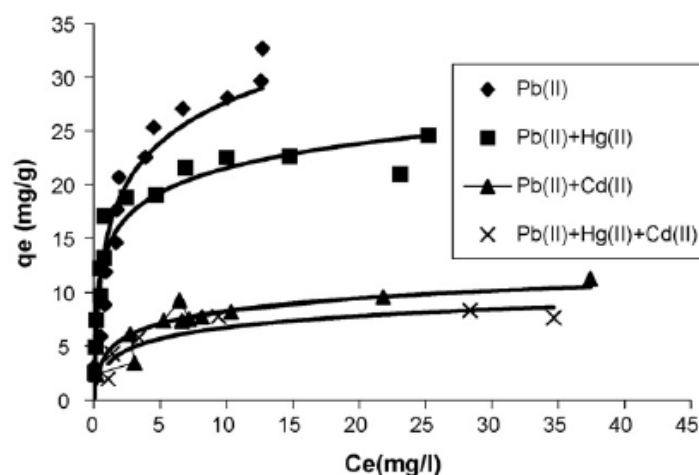


Figura 25. Adsorción de Pb (II) sobre un aerogel de carbón en un sistema binario y terciario con Hg y Cd (Kadirvelu et al., 2008).

Como resultado de las comparaciones realizadas entre los diferentes sistemas empleados, encontraron que la máxima capacidad de adsorción de cada metal en los sistemas binarios y terciarios era menor que su sistema monocomponente.

Motahari y col. (Motahari et al., 2015) investigaron la viabilidad de usar aerogeles de resorcinol-formaldehído modificados con grupos amina para adsorber metales pesados (Pb (II), Hg (II) y Cd (II)) y proporcionar adsorción. En su estudio, examinaron los efectos del tiempo de contacto, el pH de la solución, la temperatura, la concentración de adsorción y la concentración inicial del metal. Observaron que un mayor porcentaje de grupos amina se correlacionaba con un aumento en la eliminación de metales pesados, pero que disminuía en cierto punto (Figura 26). Un aumento en la relación APTES/R (3-aminopropil trimetoxisilano/Resorcinol), provocaba un aumento en el nivel de aminación lo cual mejoraba la eliminación de los metales pesados, y desde otra perspectiva provocaba una disminución en la superficie que originaba una disminución en la tasa de eliminación de metales pesados. Se observó que el aerogel de carbón elaborado con una relación molar de APTES/R = 0,1 proporcionaba el mejor porcentaje de adsorción de los iones metálicos, por tanto fue la muestra empleada para realizar las isoterma de equilibrio de cada metal.

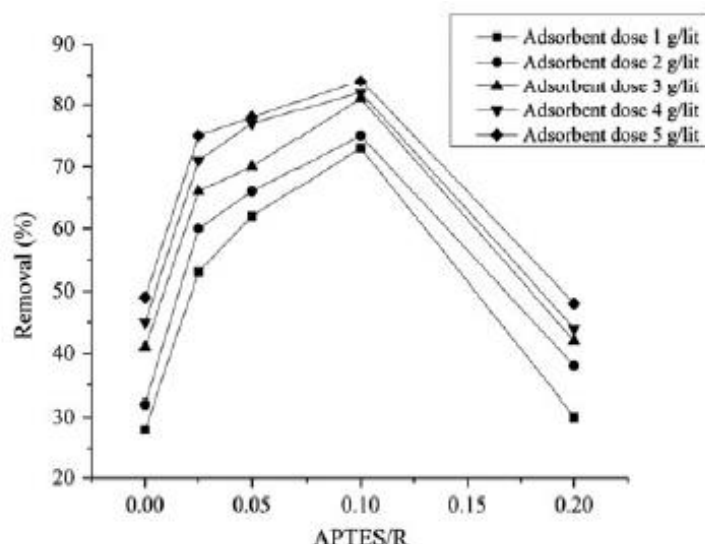


Figura 26. Efecto de la cantidad de APTES en aerogeles modificado por resorcinol-formaldehído sobre la eliminación de iones Cd (II) de una solución acuosa (Motahari et al., 2015).

Por otro lado, se encontró que la capacidad máxima de adsorción de los iones metálicos Pb (II), Hg (II), y Cd (II) tenía lugar entorno a pH 6-5, durante la primera hora. Las isotermas de equilibrio se ajustaron correctamente a los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich. Los valores más altos de la capacidad de adsorción mediante la isoterma de Langmuir fueron 158,8 mg/g (Hg (II)), 156,3 mg/g (Pb (II)) y 151 mg/g (Cd (II)).

5. CONCLUSIONES

Los aerogeles de carbón son materiales muy prometedores para una variedad de aplicaciones debido a sus propiedades físicas únicas y ajustables, como baja densidad, elevada superficie específica y alta porosidad. Estas notables propiedades combinadas con la química superficial, llevan a estos materiales a convertirse en candidatos adecuados para una variedad de aplicaciones medioambientales.

A pesar de las numerosas ventajas que exhiben los aerogeles de carbón, existen muchos desafíos para las aplicaciones prácticas: 1) los procesos sintéticos de los aerogeles de carbón son bastante prolongados y la mayoría de los precursores son

costosos, lo que genera altos costos en producción; 2) la alta tensión capilar provoca la contracción y el colapso estructural bajo el secado a presión ambiental; 3) muchos aerogeles prístinos son frágiles, lo cual debilita la regeneración del adsorbente, especialmente para diversos fines de tratamiento de aguas; 4) las características micromorfológicas de una gran cantidad de aerogeles de carbón son amorfas, lo que conduce a la limitación de su selectividad en algunas aplicaciones.

Sin embargo, las etapas prolongadas de producción, procesamiento y secado y el costo de síntesis se pueden mitigar cambiando al uso de precursores de bajo costo, métodos de envejecimiento corto, procesamiento y secado ambiental que aún requieren más investigaciones para ampliar sus aplicaciones.

Hasta ahora, los aerogeles de carbón han sido utilizados principalmente para la eliminación de contaminantes mediante adsorción y catálisis.

En la perspectiva del tratamiento de aguas, los aerogeles se han considerado como adsorbentes interesantes para una eliminación eficaz de iones metálicos que se descargan de los desechos industriales y municipales. Además, la capacidad de regeneración de los aerogeles durante el proceso también era prometedora desde el punto de vista económico y de producción a gran escala.

Los estudios realizados sobre la adsorción de iones metálicos en agua utilizando aerogeles de carbón como adsorbente han concluido que la técnica de adsorción es la más empleada por los investigadores debido a su simplicidad, bajo costo y efectividad para eliminar iones metálicos y que dicha eliminación dependía significativamente del tiempo de contacto, pH de la disolución, concentración inicial del metal, dosis de adsorbente y temperatura.

Por otro lado, debido a las excelentes propiedades texturales y químicas, los aerogeles de carbón pueden considerarse como un medio de adsorción de otros contaminantes ambientales en el futuro.

6. BIBLIOGRAFÍA

Albert, D. F., Andrews, G. R., Mendenhall, R. S., & Bruno, J. W. (2001). *Supercritical methanol drying as a convenient route to phenolic–furfural aerogels*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 296(1-2), 1–9.

Al-Muhtaseb, S.A., and Ritter, J.A. (2003). Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels, *Adv. Mater.*, 15, pp. 101–114.

Alhwaige, A. A., Ishida, H., & Qutubuddin, S. (2016). *Carbon Aerogels with Excellent CO₂ Adsorption Capacity Synthesized from Clay-Reinforced Biobased Chitosan-Polybenzoxazine Nanocomposites*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(3), 1286–1295

Attia, S. M., Sharshar, T., Abd-Elwahed, A. R., & Tawfik, A. (2013). *Study of transport properties and conduction mechanism of pure and composite resorcinol formaldehyde aerogel doped with Co-ferrite*. *Materials Science and Engineering: B*, 178(14), 897–910.

Banat, F., Al-Asheh, S., & Abu-Aitah, L. (2002). *Competitive Adsorption of Phenol, Copper Ions and Nickel Ions on to Heat-Treated Bentonite*. *Adsorption Science & Technology*, 20(2), 107–117.

Baumann, T. F., Fox, G. A., Satcher, J. H., Yoshizawa, N., Fu, R., & Dresselhaus, M. S. (2002). *Synthesis and Characterization of Copper-Doped Carbon Aerogels*. *Langmuir*, 18(18), 7073–7076.

Baumann, T. F., Worsley, M. A., Han, T. Y.-J., & Satcher, J. H. (2008). *High surface area carbon aerogel monoliths with hierarchical porosity*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(29), 3513–3515.

Bekyarova, E., & Kaneko, K. (1999). *Microporous Nature of Ce,Zr-Doped Carbon Aerogels*. *Langmuir*, 15(21), 7119–7121.

Bekyarova, E., & Kaneko, K. (2000). *Structure and Physical Properties of Tailor-Made Ce,Zr-Doped Carbon Aerogels*. *Advanced Materials*, 12(21), 1625–1628

Berthon, S., Barbieri, O., Ehrburger-Dolle, F., Geissler, E., Achard, P., Bley, F., ... Rochas, C. (2001). *DLS and SAXS investigations of organic gels and aerogels*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285(1-3), 154–161.

Bi, H., Yin, Z., Cao, X., Xie, X., Tan, C., Huang, X., ... Zhang, H. (2013). *Carbon Fiber Aerogel Made from Raw Cotton: A Novel, Efficient and Recyclable Sorbent for Oils and Organic Solvents*. *Advanced Materials*, 25(41), 5916–5921.

Biener, J., Stadermann, M., Suss, M., Worsley, M. A., Biener, M. M., Rose, K. A., & Baumann, T. F. (2011). *Advanced carbon aerogels for energy applications*. *Energy & Environmental Science*, 4(3), 656.

Biesmans, G., Randall, D., Francois, E., & Perrut, M. (1998). *Polyurethane-based organic aerogels' thermal performance*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225, 36–40.

V. Bock, U. Fischer, U. Klett, J. Fricke, *GDCh Monographie*, 1995, 3, 471-480

Brandt, R., Petricevic, R., Pröbstle, H., and Fricke, J. (2003). Acetic acid catalyzed carbon aerogels, *J. Porous Mater.*, **10**, pp. 171–178.

Brinker, C.J. Scherer, G.W. *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York, 1990.

Calvo, E. G., Lufrano, F., Staiti, P., Brigandì, A., Arenillas, A., & Menéndez, J. A. (2013). *Optimizing the electrochemical performance of aqueous symmetric supercapacitors based on an activated carbon xerogel*. *Journal of Power Sources*, 241, 776–782

Canal-Rodríguez, M., Menéndez, J. A., & Arenillas, A. (2018). *Performance of carbon xerogel-graphene hybrids as electrodes in aqueous supercapacitors*. *Electrochimica Acta*, 276, 28–36.

Crane, M. J., Lim, M. B., Zhou, X., & Pauzauskie, P. J. (2017). *Rapid synthesis of transition metal dichalcogenide–carbon aerogel composites for supercapacitor electrodes*. *Microsystems & Nanoengineering*, 3, 17032

Davis, P. J., Jeffrey Brinker, C., & Smith, D. M. (1992). *Pore structure evolution in silica gel during aging/drying I. Temporal and thermal aging*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 142, 189–196.

Dubey, S. P., Dwivedi, A. D., Kim, I.-C., Sillanpää, M., Kwon, Y.-N., & Lee, C. (2014). *Synthesis of graphene–carbon sphere hybrid aerogel with silver nanoparticles and its catalytic and adsorption applications*. *Chemical Engineering Journal*, 244, 160–167

El Kadib, A., & Bousmina, M. (2012). *Chitosan Bio-Based Organic-Inorganic Hybrid Aerogel Microspheres*. *Chemistry - A European Journal*, 18(27), 8264–8277

Enterría, M., & Figueiredo, J. L. (2016). *Nanostructured mesoporous carbons: Tuning texture and surface chemistry*. *Carbon*, 108, 79–102.

Estella, J., Echeverría, J. C., Laguna, M., & Garrido, J. J. (2007). *Effects of aging and drying conditions on the structural and textural properties of silica gels*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 102(1-3), 274–282.

Fairén-Jiménez, D., Carrasco-Marín, F., & Moreno-Castilla, C. (2006). *Porosity and surface area of monolithic carbon aerogels prepared using alkaline carbonates and organic acids as polymerization catalysts*. *Carbon*, 44(11), 2301–2307

- Fairén-Jiménez, D., Carrasco-Marín, F., & Moreno-Castilla, C. (2008). *Inter- and Intra-Primary-Particle Structure of Monolithic Carbon Aerogels Obtained with Varying Solvents*. *Langmuir*, 24(6), 2820–2825.
- Feaver, A., & Cao, G. (2006). *Activated carbon cryogels for low pressure methane storage*. *Carbon*, 44(3), 590–593.
- Fonseca-Correa, R. A., Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. C. (2019). *Thermodynamic study of adsorption of nickel ions onto carbon aerogels*. *Heliyon*, 5(6), e01789.
- Fricke, J., & Petricevic, R. (2001). Carbon Aerogels. *Handbook of Porous Solids*, 2037–2062.
- Fricke, J., Tillotson, T. (1997). *Aerogels: production, characterization, and applications*. *Thin Solid Films*, 297(1-2), 212–223.
- Fujikawa, D., Uota, M., Sakai, G., & Kijima, T. (2007). *Shape-controlled synthesis of nanocarbons from resorcinol–formaldehyde nanopolymers using surfactant-templated vesicular assemblies*. *Carbon*, 45(6), 1289–1295.
- Fu, R., Lin, Y.-M., Rabin, O., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Satcher, J. H., & Baumann, T. F. (2003). *Transport properties of copper-doped carbon aerogels*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 317(3), 247–253.
- Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C., & Garg, V. K. (2005). *Removal of Lead(II) from Aqueous Solution by Adsorption on Carbon Aerogel Using a Response Surface Methodological Approach*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(7), 1987–1994.
- Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C., & Garg, V. K. (2005). *Investigation of adsorption of lead, mercury and nickel from aqueous solutions onto carbon aerogel*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80(4), 469–476.
- Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C., & Garg, V. K. (2006). *Cadmium(II) Uptake from Aqueous Solution by Adsorption onto Carbon Aerogel Using a Response Surface Methodological Approach†*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(19), 6531–6537.
- Guo, K., Song, H., Chen, X., Du, X., & Zhong, L. (2014). *Graphene oxide as an anti-shrinkage additive for resorcinol–formaldehyde composite aerogels*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(23), 11603–11608.
- Haghighi, M., Yousefi, A. A., Zohouriaan Mehr, M. J., Celzard, A., Fierro, V., Léonard, A., & Job, N. (2014). *Characterization of multi-walled carbon nanotube dispersion in resorcinol–formaldehyde aerogels*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 184, 97–104.

- Hanzawa, Y., Kaneko, K., Pekala, R. W., & Dresselhaus, M. S. (1996). *Activated Carbon Aerogels*. *Langmuir*, 12(26), 6167–6169.
- Hao, P., Zhao, Z., Tian, J., Li, H., Sang, Y., Yu, G., ... Umar, A. (2014). *Hierarchical porous carbon aerogel derived from bagasse for high performance supercapacitor electrode*. *Nanoscale*, 6(20), 12120–12129.
- Hench, L. L., & West, J. K. (1990). *The sol-gel process*. *Chemical Reviews*, 90(1), 33–72.
- Horikawa, T., Hayashi, J., & Muroyama, K. (2004). *Controllability of pore characteristics of resorcinol–formaldehyde carbon aerogel*. *Carbon*, 42(8-9), 1625–1633.
- Hu, P., Tan, B., & Long, M. (2016). *Advanced nanoarchitectures of carbon aerogels for multifunctional environmental applications*. *Nanotechnology Reviews*, 5(1)
- Hu, J., Chen, D., Li, N., Xu, Q., Li, H., He, J., & Lu, J. (2018). *3D Aerogel of Graphitic Carbon Nitride Modified with Perylene Imide and Graphene Oxide for Highly Efficient Nitric Oxide Removal under Visible Light*. *Small*, 14(19), 1800416.
- Hwang, S.-W., & Hyun, S.-H. (2004). *Capacitance control of carbon aerogel electrodes*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 347(1-3), 238–245.
- Iler, R.K. *Soluble Silicates*, ACS American Chemical Society, Washington, DC, 1982.
- Iler, R.K. Hench, L.L. Ulrich, D.R. (Eds.), *Science of Ceramic Chemical Processing*, Wiley, New York, 1986.
- Jirglová, H., Pérez-Cadenas, A. F., & Maldonado-Hódar, F. J. (2009). *Synthesis and Properties of Phloroglucinol–Phenol–Formaldehyde Carbon Aerogels and Xerogels*. *Langmuir*, 25(4), 2461–2466
- Jones, S. M. (2006). *Aerogel: Space exploration applications*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 40(2-3), 351–357
- Kadirvelu, K., Goel, J., & Rajagopal, C. (2008). *Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent*. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 502–507.
- Kawagishi, K., Saito, H., Furukawa, H., & Horie, K. (2007). *Superior Nanoporous Polyimides via Supercritical CO₂ Drying of Jungle-Gym-Type Polyimide Gels*. *Macromolecular Rapid Communications*, 28(1), 96–100.
- Kawata, K., Yokoo, H., Shimazaki, R., & Okabe, S. (2007). *Classification of Heavy-Metal Toxicity by Human DNA Microarray Analysis*. *Environmental Science & Technology*, 41(10), 3769–3774

Kaschmitter, J L; Mayer, S T; Pekala, R W. (1998). Process for producing carbon foams for energy storage devices, us patent 5789338.

KISTLER, S. S. (1931). *Coherent Expanded Aerogels and Jellies*. *Nature*, 127(3211), 741–741.

Kistler, S. S. (1931). *Coherent Expanded-Aerogels*. *The Journal of Physical Chemistry*, 36(1), 52–64.

Kocklenberg, R., Mathieu, B., Blacher, S., Pirard, R., Pirard, J. ., Sobry, R., & Van den Bossche, G. (1998). *Texture control of freeze-dried resorcinol–formaldehyde gels*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225, 8–13.

Kuhn, J., Brandt, R., Mehling, H., Petričević, R., & Fricke, J. (1998). *In situ infrared observation of the pyrolysis process of carbon aerogels*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225, 58–63.

Lai, K. C., Lee, L. Y., Hiew, B. Y. Z., Thangalazhy-Gopakumar, S., & Gan, S. (2019). Environmental application of three-dimensional graphene materials as adsorbents for dyes and heavy metals: Review on ice-templating method and adsorption mechanisms. *Journal of Environmental Sciences*, 79, 174–199.

Lee, K. T., & Oh, S. M. (2002). *Novel synthesis of porous carbons with tunable pore size by surfactant-templated sol–gel process and carbonisation*. *Chem. Commun.*, (22), 2722–2723.

Li, J., Li, J., Li, L., Yu, M., Ma, H., & Zhang, B. (2014). *Flexible graphene fibers prepared by chemical reduction-induced self-assembly*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(18), 6359

Li, W.-C., Lu, A.-H., & Guo, S.-C. (2001). *Characterization of the microstructures of organic and carbon aerogels based upon mixed cresol–formaldehyde*. *Carbon*, 39(13), 1989–1994

Li, W., & Guo, S. (2000). *Preparation of low-density carbon aerogels from a cresol/formaldehyde mixture*. *Carbon*, 38(10), 1520–1523.

Liang, C., Sha, G., & Guo, S. (2000). *Resorcinol–formaldehyde aerogels prepared by supercritical acetone drying*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 271(1-2), 167–170.

Lim, J. Y., Mubarak, N. M., Abdullah, E. C., Nizamuddin, S., Khalid, M., & Inamuddin. (2018). *Recent trends in the synthesis of graphene and graphene oxide based nanomaterials for removal of heavy metals — A review*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.

Lin, C., & Ritter, J. A. (2000). *Carbonization and activation of sol–gel derived carbon xerogels*. *Carbon*, 38(6), 849–861.

Lin, C., & Ritter, J. A. (1997). *Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels. Carbon, 35(9), 1271–1278.*

Lin, C, Ritter, J. A, Popov B. N. (1999). *Correlation of Double-Layer Capacitance with the Pore Structure of Sol-Gel Derived Carbon Xerogels. Journal of The Electrochemical Society, 146(10), 3639.*

Liu, L., Yang, J., & Meng, Q. (2013). *The preparation and characterization graphene-cross-linked phenol–formaldehyde hybrid carbon xerogels. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 67(2), 304–311.*

Liu, X., Li, S., Mi, R., Mei, J., Liu, L.-M., Cao, L., ... Liu, H. (2015). *Porous structure design of carbon xerogels for advanced supercapacitor. Applied Energy, 153, 32–40.*

Liu, X., Liu, H., Mi, M., Kong, W., Ge, Y., & Hu, J. (2019). *Nitrogen-doped hierarchical porous carbon aerogel for high-performance capacitive deionization. Separation and Purification Technology.*

LU, X., ARDUINI-SCHUSTER, M. C., KUHN, J., NILSSON, O., FRICKE, J., & PEKALA, R. W. (1992). *Thermal Conductivity of Monolithic Organic Aerogels. Science, 255(5047), 971–972.*

Lu, X., Caps, R., Fricke, J., Alviso, C. T., & Pekala, R. W. (1995). *Correlation between structure and thermal conductivity of organic aerogels. Journal of Non-Crystalline Solids, 188(3), 226–234.*

Maldonado-Hódar, F. J., Ferro-García, M. A., Rivera-Utrilla, J., & Moreno-Castilla, C. (1999). *Synthesis and textural characteristics of organic aerogels, transition-metal-containing organic aerogels and their carbonized derivatives. Carbon, 37(8), 1199–1205.*

Maldonado, S., & Stevenson, K. J. (2005). *Influence of Nitrogen Doping on Oxygen Reduction Electrocatalysis at Carbon Nanofiber Electrodes. The Journal of Physical Chemistry B, 109(10), 4707–4716*

Maldonado-Hódar, F. J., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., Hanzawa, Y., & Yamada, Y. (2000). *Catalytic Graphitization of Carbon Aerogels by Transition Metals. Langmuir, 16(9), 4367–4373.*

Maldonado-Hódar, F. J., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., & Ferro-García, M. A. (2000). *Metal-carbon aerogels as catalysts and catalyst supports. 12th International Congress on Catalysis, Proceedings of the 12th ICC, 1007–1012*

Maleki, H. (2016). *Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: A review. Chemical Engineering Journal, 300, 98–118*

Maleki, H., Durães, L., & Portugal, A. (2014). *An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 385, 55–74.

Matson, D. W., & Smith, R. D. (1989). *Supercritical Fluid Technologies for Ceramic-Processing Applications*. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(6), 871–881

Mayer S.T, James, L and Pekala, R.W. US patent 5420168 (1995)

Mayer, S. T., Pekala R. W and Kaschmitter J. L. (1993). *The Aerocapacitor: An Electrochemical Double-Layer Energy-Storage Device*. *Journal of The Electrochemical Society*, 140(2), 446.

Meena, A. K., Mishra, G. K., Rai, P. K., Rajagopal, C., & Nagar, P. N. (2005). *Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent*. *Journal of Hazardous Materials*, 122(1-2), 161–170.

Merzbacher, C. I., Meier, S. R., Pierce, J. R., & Korwin, M. L. (2001). *Carbon aerogels as broadband non-reflective materials*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285(1-3), 210–215.

Mi, X., Huang, G., Xie, W., Wang, W., Liu, Y., & Gao, J. (2012). *Preparation of graphene oxide aerogel and its adsorption for Cu²⁺ ions*. *Carbon*, 50(13), 4856–4864.

Miller, J. M., & Dunn, B. (1999). *Morphology and Electrochemistry of Ruthenium/Carbon Aerogel Nanostructures*. *Langmuir*, 15(3), 799–806.

Mohan, D., & Singh, K. P. (2002). *Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste*. *Water Research*, 36(9), 2304–2318.

Moreno-Castilla, C., & José' Maldonado-Hódar, F. (2000). *Synthesis and surface characteristics of silica– and alumina–carbon composite xerogels*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2(20), 4818–4822

Moreno-Castilla, C., Maldonado-Hódar, F. J., Carrasco-Marín, F., & Rodríguez-Castellón, E. (2002). *Surface Characteristics of Titania/Carbon Composite Aerogels*. *Langmuir*, 18(6), 2295–2299.

Moreno-Castilla, C., & Maldonado-Hódar, F. J. (2005). *Carbon aerogels for catalysis applications: An overview*. *Carbon*, 43(3), 455–465.

Motahari, S., Heidari, B. S., & Motlagh, G. H. (2015). *Resorcinol formaldehyde xerogels modified with mercapto functional groups as mercury adsorbent*. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(37), n/a–n/a

Motahari, S., Nodeh, M., & Maghsoudi, K. (2015). *Absorption of heavy metals using resorcinol formaldehyde aerogel modified with amine groups. Desalination and Water Treatment, 1–12*

Nadargi, D. Y., Latthe, S. S., & Venkateswara Rao, A. (2008). *Effect of post-treatment (gel aging) on the properties of methyltrimethoxysilane based silica aerogels prepared by two-step sol–gel process. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 49(1), 53–59.*

Ozaki, J., Anahara, T., Kimura, N., & Oya, A. (2006). *Simultaneous doping of boron and nitrogen into a carbon to enhance its oxygen reduction activity in proton exchange membrane fuel cells. Carbon, 44(15), 3358–3361*

Pajonk GM, Venkateswara RN, Pinto F, Ehrburger-Dolle F, Bellido-Gil M. Preparation of catalysis VII. New York: Elsevier Science; 1998, p. 167–74.

Peng, Q., Zhao, H., Qian, L., Wang, Y., & Zhao, G. (2015). *Design of a neutral photo-electro-Fenton system with 3D-ordered macroporous Fe₂O₃/carbon aerogel cathode: High activity and low energy consumption. Applied Catalysis B: Environmental, 174-175, 157–166.*

Pekala RW.(1989). *Low density, Resorcinol-formaldehyde aerogels*, US patent 4873218.

Pekala, R. W., Alviso, C. T., & LeMay, J. D. (1990). *Organic aerogels: microstructural dependence of mechanical properties in compression. Journal of Non-Crystalline Solids, 125(1-2), 67–75.*

Pekala, R. W., Alviso, C. T., Kong, F. M., & Hulsey, S. S. (1992). *Aerogels derived from multifunctional organic monomers. Journal of Non-Crystalline Solids, 145, 90–98.*

Pekala R. W., and Schaefer D. W. (1993). *Structure of Organic Aerogels. Macromolecules* 1993, 26, 5487-5493

Pekala RW, Farmer JC, Alviso CT, Tran TD, Mayer ST, Miller JM, et al. Carbon aerogels for electrochemical applications. *J Non-Cryst Solids* 1998;225:74–80.

Pekala, R. W. (1989). *Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. Journal of Materials Science, 24(9), 3221–3227*

Pekala, R. ., Alviso, C. ., Lu, X., Gross, J., & Fricke, J. (1995). *New organic aerogels based upon a phenolic-furfural reaction. Journal of Non-Crystalline Solids, 188(1-2), 34–40.*

Pérez-Cadenas, M., Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marín, F., & Pérez-Cadenas, A. F. (2009). *Surface Chemistry, Porous Texture, and Morphology of N-Doped Carbon Xerogels. Langmuir, 25(1), 466–470.*

- Petričević, R., Glogar, M., & Fricke, J. (2001). *Planar fibre reinforced carbon aerogels for application in PEM fuel cells*. *Carbon*, 39(6), 857–867.
- Reuss, M., & Ratke, L. (2009). *RF-aerogels catalysed by ammonium carbonate*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 53(1), 85–92.
- Robertson, C., & Mokaya, R. (2013). *Microporous activated carbon aerogels via a simple subcritical drying route for CO₂ capture and hydrogen storage*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 179, 151–156.
- Saliger, R., Bock, V., Petricevic, R., Tillotson, T., Geis, S., & Fricke, J. (1997). *Carbon aerogels from dilute catalysis of resorcinol with formaldehyde*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 221(2-3), 144–150.
- Saliger, R., Fischer, U., Herta, C., & Fricke, J. (1998). *High surface area carbon aerogels for supercapacitors*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225, 81–85.
- Şahin, Y., & Öztürk, A. (2005). *Biosorption of chromium(VI) ions from aqueous solution by the bacterium Bacillus thuringiensis*. *Process Biochemistry*, 40(5), 1895–1901.
- Schäfer, H., Milow, B., & Ratke, L. (2013). *Synthesis of inorganic aerogels via rapid gelation using chloride precursors*. *RSC Advances*, 3(35), 15263.
- Seraji, M. M., Kianersi, S., Hosseini, S. H., Davarpanah, J., & Elahi, S. (2018). *Performance evaluation of glass and rock wool fibers to improve thermal stability and mechanical strength of monolithic phenol-formaldehyde based carbon aerogels*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 491, 89–97.
- Singh, N. B., Nagpal, G., Agrawal, S., & Rachna. (2018). *Water purification by using Adsorbents: A Review*. *Environmental Technology & Innovation*, 11, 187–240.
- Song, J., Guo, X., Zhang, J., Chen, Y., Zhang, C., Luo, L., Wang, G. (2019). *Rational Design of Free-Standing 3D Porous MXene/RGO Hybrid Aerogels as Polysulfides Reservoir for High-Energy Lithium-Sulfur Batteries*. *Journal of Materials Chemistry A*.
- Strøm, R. A., Masmoudi, Y., Rigacci, A., Petermann, G., Gullberg, L., Chevalier, B., & Einarsrud, M.-A. (2006). *Strengthening and aging of wet silica gels for up-scaling of aerogel preparation*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 41(3), 291–298.
- Tamon, H., Ishizaka, H., Yamamoto, T., & Suzuki, T. (1999). *Preparation of mesoporous carbon by freeze drying*. *Carbon*, 37(12), 2049–2055.
- Tamon, H., Ishizaka, H., Mikami, M., & Okazaki, M. (1997). *Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde*. *Carbon*, 35(6), 791–796.

- Tamon, H., & Ishizaka, H. (2000). *Influence of Gelation Temperature and Catalysts on the Mesoporous Structure of Resorcinol–Formaldehyde Aerogels*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 223(2), 305–307.
- Tang, Z., Jiang, J., Liu, S., Chen, L., Liu, R., Zheng, B., Wu, D. (2017). *Polyaniline-Coated Activated Carbon Aerogel/Sulfur Composite for High-performance Lithium-Sulfur Battery*. *Nanoscale Research Letters*, 12(1).
- Tu, W., Xu, Y., Wang, J., Zhang, B., Zhou, T., Yin, S., Xu, R. (2017). *Investigating the Role of Tunable Nitrogen Vacancies in Graphitic Carbon Nitride Nanosheets for Efficient Visible-Light-Driven H₂ Evolution and CO₂ Reduction*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(8), 7260–7268.
- Uddin, M. K. (2017). *A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade*. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438–462.
- Vickery, J. L., Patil, A. J., & Mann, S. (2009). *Fabrication of Graphene-Polymer Nanocomposites With Higher-Order Three-Dimensional Architectures*. *Advanced Materials*, 21(21), 2180–2184.
- Wan, W., Zhang, R., Li, W., Liu, H., Lin, Y., Li, L., & Zhou, Y. (2016). *Graphene–carbon nanotube aerogel as an ultra-light, compressible and recyclable highly efficient absorbent for oil and dyes*. *Environmental Science: Nano*, 3(1), 107–113.
- Wiener, M., Reichenauer, G., Hemberger, F., & Ebert, H.-P. (2006). *Thermal Conductivity of Carbon Aerogels as a Function of Pyrolysis Temperature*. *International Journal of Thermophysics*, 27(6), 1826–1843.
- Worch, Eckhard, 2012. *Adsorption Technology in Water Treatment*. Hubert & Co. GmbH & Co. KG, Goettingen.
- Wu, D., & Fu, R. (2006). *Synthesis of organic and carbon aerogels from phenol–furfural by two-step polymerization*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 96(1-3), 115–120.
- Wu, D., Fu, R., Zhang, S., Dresselhaus, M. S., & Dresselhaus, G. (2004). *The preparation of carbon aerogels based upon the gelation of resorcinol–furfural in isopropanol with organic base catalyst*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 336(1), 26–31
- Wu, D., Fu, R., Zhang, S., Dresselhaus, M. S., & Dresselhaus, G. (2004). *Preparation of low-density carbon aerogels by ambient pressure drying*. *Carbon*, 42(10), 2033–2039.
- Wu, D., Sun, Z., & Fu, R. (2005). *Structure and adsorption properties of activated carbon aerogels*. *Journal of Applied Polymer Science*, 99(5), 2263–2267.

Xu, X., Zhou, J., Nagaraju, D. H., Jiang, L., Marinov, V. R., Lubineau, G., Oh, M. (2015). *Flexible, Highly Graphitized Carbon Aerogels Based on Bacterial Cellulose/Lignin: Catalyst-Free Synthesis and its Application in Energy Storage Devices*. *Advanced Functional Materials*, 25(21), 3193–3202.

Yang, M., Zhao, N., Cui, Y., Gao, W., Zhao, Q., Gao, C., Xie, T. (2017). *Biomimetic Architected Graphene Aerogel with Exceptional Strength and Resilience*. *ACS Nano*, 11(7), 6817–6824.

Yamamoto, T., Nishimura, T., Suzuki, T., & Tamon, H. (2001). *Control of mesoporosity of carbon gels prepared by sol–gel polycondensation and freeze drying*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 288(1-3), 46–55.

Yamashita, J., Ojima, T., Shioya, M., Hatori, H., & Yamada, Y. (2003). *Organic and carbon aerogels derived from poly(vinyl chloride)*. *Carbon*, 41(2), 285–294.

Yu, J., Guo, M., Muhammad, F., Wang, A., Zhang, F., Li, Q., & Zhu, G. (2014). *One-pot synthesis of highly ordered nitrogen-containing mesoporous carbon with resorcinol–urea–formaldehyde resin for CO₂ capture*. *Carbon*, 69, 502–514.

Zanto, E. J., Al-Muhtaseb, S. A., & Ritter, J. A. (2002). *Sol–Gel-Derived Carbon Aerogels and Xerogels: Design of Experiments Approach to Materials Synthesis*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(13), 3151–3162.

Zhang, S. ., Wang, J., Shen, J., Deng, Z. ., Lai, Z. ., Zhou, B., Chen, L. (1999). *The investigation of the adsorption character of carbon aerogels*. *Nanostructured Materials*, 11(3), 375–381.

Zhang, X., Gao, B., Creamer, A. E., Cao, C., & Li, Y. (2017). *Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review*. *Journal of Hazardous Materials*, 338, 102–123.

Zhao, H., Chen, Y., Peng, Q., Wang, Q., & Zhao, G. (2017). *Catalytic activity of MOF(2Fe/Co)/carbon aerogel for improving H₂ O₂ and OH generation in solar photo–electro–Fenton process*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 203, 127–137.

Zhao, X., Yao, W., Gao, W., Chen, H., & Gao, C. (2017). *Wet-Spun Superelastic Graphene Aerogel Millispheres with Group Effect*. *Advanced Materials*, 29(35), 1701482.

Zhi, Y., Li, Z., Feng, X., Xia, H., Zhang, Y., Shi, Z., Liu, X. (2017). *Covalent organic frameworks as metal-free heterogeneous photocatalysts for organic transformations*. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(44), 22933–22938.

Zhuo, H., Hu, Y., Tong, X., Zhong, L., Peng, X., & Sun, R. (2016). *Sustainable hierarchical porous carbon aerogel from cellulose for high-performance supercapacitor and CO₂ capture*. *Industrial Crops and Products*, 87, 229–235.

Ziegler, C., Wolf, A., Liu, W., Herrmann, A.-K., Gaponik, N., & Eychmüller, A. (2017). *Modern Inorganic Aerogels. Angewandte Chemie International Edition*, 56(43), 13200–13221.

Zuo, L., Zhang, Y., Zhang, L., Miao, Y.-E., Fan, W., & Liu, T. (2015). *Polymer/Carbon-Based Hybrid Aerogels: Preparation, Properties and Applications. Materials*, 8(10), 6806–6848.