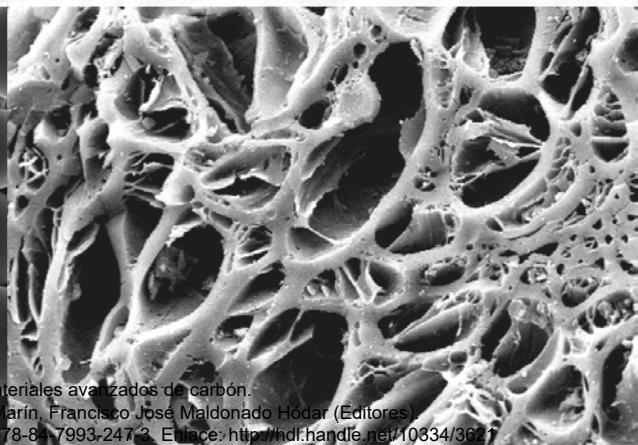




Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón

Miguel Ángel Álvarez Merino
Francisco Carrasco Marín
Francisco José Maldonado Hódar

un
i Universidad
Internacional
de Andalucía
A





CAPÍTULO VI

Aplicaciones de los materiales de carbón en catálisis

Francisco J. Maldonado-Hódar, Sergio Morales-Torres

Grupo de Investigación en Materiales de Carbón
Departamento de Química Inorgánica, Facultad de
Ciencias, Universidad de Granada.

1. Introducción

La fabricación de la mayor parte de los consumibles, incluyendo combustibles, materiales poliméricos, fármacos, etc. son, en general, procesos catalizados. La catálisis juega también un papel fundamental en la preservación del medio ambiente mediante el tratamiento de efluentes contaminados. Esto pone de manifiesto la importancia tecnológica, económica y medioambiental de la catálisis. La catálisis heterogénea es un proceso que se desarrolla en la interfase entre la superficie de un catalizador sólido y un fluido (gas o líquido) que contiene los reactivos. Al ser un proceso superficial, el comportamiento catalítico de los materiales es definido por sus características físico-químicas, incluyendo tanto porosidad como naturaleza y distribución de centros activos del sólido. Los catalizadores son seleccionados preferentemente en base a su capacidad para favorecer la formación de un producto determinado (selectividad), estabilidad, coste de preparación y regeneración, propiedades mecánicas, etc., más que en base a su actividad, pues carece de interés transformar los reactivos en productos de escaso valor.

Como se expondrá a lo largo de este capítulo, los materiales de carbón presentan una serie de características que los hacen muy apropiados para su uso en catálisis. Aunque el número de trabajos de investigación dedicados a estudiar las aplicaciones catalíticas de los materiales de carbón está creciendo en los últimos años de manera exponencial (Figura 1), la aplicación de los mismos a nivel industrial es aún limitada. No obstante, se puede señalar algunos procesos donde se usan específicamente carbones activados como catalizadores o soporte de catalizadores, como en la producción de fosgeno (usado como precursor de polímeros y pesticidas), la síntesis de herbicidas (glifosato) o la desulfuración de ciertas fracciones del petróleo.

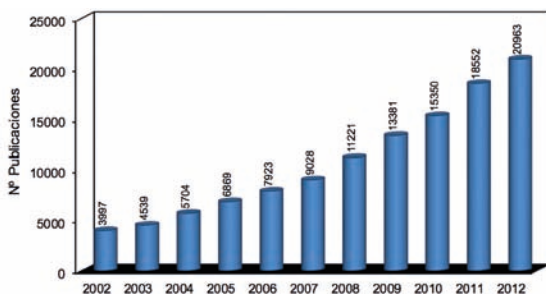


Figura 1. Número de publicaciones en los últimos 10 años en las que los materiales de carbón son utilizados en catálisis (fuente Scopus).

En un estudio ya clásico, Rodríguez-Reinoso [1], muestra las ventajas e inconvenientes de los materiales de carbón aplicados en catálisis. La implantación de estos materiales a nivel industrial se ha de basar en la facilidad que presentan sus propiedades texturales y químicas para ser modificadas mediante tratamientos sencillos, y adecuarse así a un uso determinado. El volumen de poros y su distribución de tamaños determinan la superficie activa y la difusión de reactivos y productos de reacción. Los microporos proporcionan una buena relación superficie-volumen, favoreciendo la superficie activa (número de posibles sitios activos), mientras que una red de macro y mesoporos bien desarrollada favorece la difusión de los reactivos hacia/desde esos centros activos. Como se ha expuesto en capítulos anteriores, la porosidad se desarrolla mediante el control de las condiciones experimentales de los procesos de activación física y química, o por métodos de síntesis específicos para preparar materiales de carbón avanzados.

La química superficial, es quizás, la propiedad más atractiva (y menos explotada) de este tipo de materiales. Los grupos funcionales serán en general, los centros activos de la superficie del carbón. Los hetero átomos más comunes son hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre y fósforo. Estos átomos forman parte de distintos tipos de grupos funcionales, que pueden poseer carácter ácido, como los ácidos carboxílicos, anhídridos, lactonas y fenoles; o carácter básico, como quinonas, pironas y cromeno [2-4]. La cantidad y fortaleza de este tipo de grupos va a influir sobre el carácter hidrofílico-hidrofóbico y ácido-base de la superficie del carbón. Además, los electrones π deslocalizados de los planos basales contribuyen también a la basicidad del carbón, afectando a la adsorción y a sus propiedades catalíticas. Los grupos funcionales con nitrógeno, principalmente del tipo piridina (N5) y pirrol (N6), proporcionan electrones adicionales, dando lugar a una superficie con mayor carácter básico y consecuentemente, mejorando la actividad catalítica en determinadas reacciones [5, 6].

Otro aspecto importante en catálisis es la estabilidad de los materiales en el medio de reacción. En procesos en disolución, los materiales de carbón presentan una alta estabilidad tanto en medio ácido como alcalino, siendo una excelente elección frente a otros clásicos soportes como alúmina (Al_2O_3), sílice (SiO_2), ceria (CeO_2) o titania (TiO_2). En el tratamiento de gases, su carácter combustible en atmósfera oxidante a altas temperaturas (típicamente por encima de 300 °C) es tradicionalmente el factor más limitante para su aplicación, aunque existen también tratamientos, como el dopado

con boro [7], que mejoran la resistencia a la combustión. Además, en atmósfera no oxidante la estabilidad térmica, dimensional y estructural de los materiales de carbón es excelente, evitando las típicas transformaciones de fase que presentan los óxidos inorgánicos y que modifican tanto las dimensiones como el comportamiento del catalizador. Otra ventaja adicional de estos materiales, es la posibilidad de prepararlos en diferentes formatos (*granulares*, *pellets*, telas, fibras, monolitos, espumas, recubrimientos, etc.), lo que facilita su utilización en aplicaciones muy diferentes.

Los materiales de carbón pueden ser usados como catalizadores [8-10] en base a las propiedades anteriormente descritas, no obstante, es más común su uso como soporte de fases activas metálicas [11]. Tanto óxidos metálicos como metales nobles se depositan sobre la superficie del carbón por diversas técnicas, buscando la mejora del comportamiento catalítico. Los mismos factores que determinaban su actividad catalítica favorecen también la dispersión y estabilidad de las fases activas, es decir, una adecuada porosidad favorece la accesibilidad y distribución de los precursores metálicos en la superficie del carbón, mientras que los grupos funcionales facilitan su anclaje [12]. Finalmente, una vez desactivados los catalizadores soportados en materiales de carbón presentan otra ventaja respecto a los soportados en óxidos inorgánicos: permiten recuperar fácilmente el metal activo (típicamente metales nobles) por simple combustión del soporte.

A continuación se indicarán algunos ejemplos de reacciones donde diversos tipos de materiales de carbón actúan como catalizador, analizando las características que les permiten ser activos en dichos procesos. Posteriormente se analizará el papel de los materiales de carbón como soportes de fases activas, indicando brevemente los métodos más extendidos en la preparación de catalizadores soportados y su comportamiento en algunas aplicaciones relevantes. Finalmente se recogen las perspectivas de futuro de este tipo de materiales.

2. El carbón como catalizador

Como se ha comentado, las propiedades físicas y químicas de los materiales de carbón definen su comportamiento catalítico (actividad y selectividad) en cada una de las posibles reacciones catalizadas. Es necesario, por tanto, una precisa combinación de ambos parámetros.

No es suficiente poseer una alta concentración de grupos de naturaleza apropiada (centros activos) si están localizados en rangos de porosidad inaccesibles a los reactivos (Figura 2). En el mismo sentido, si los productos de reacción formados no pueden difundir hacia el exterior, bloquearán el centro activo causando la desactivación del catalizador.

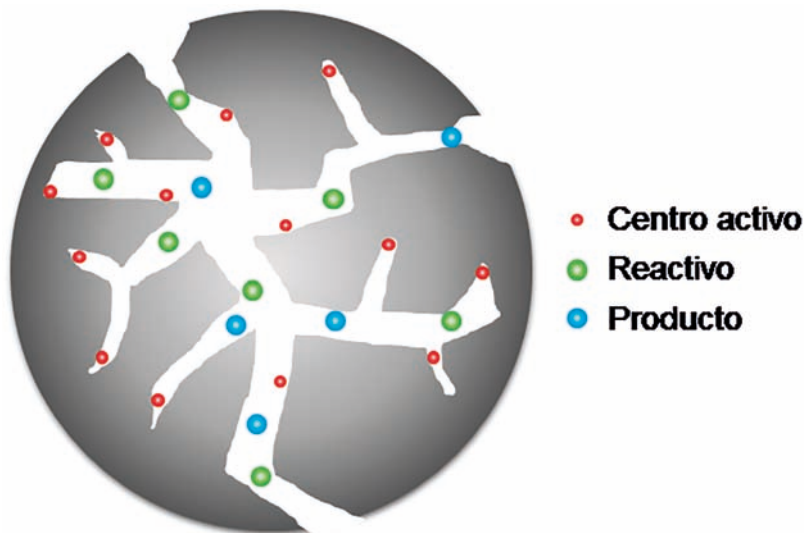


Figura 2. Representación de una partícula porosa de catalizador con una distribución aleatoria de centros activos.

Las interacciones con el medio aumentan con el número de heterogeneidades e imperfecciones en las capas grafénicas que forman los materiales de carbón, regulando la adsorción de reactivos que es la etapa previa necesaria para que tenga lugar el proceso catalítico. En este sentido, la modificación de la química superficial de los materiales de carbón juega un importante papel en el control de sus propiedades catalíticas, proporcionando sitios activos capaces de quimisorber los reactivos y formar intermedios sobre la superficie [11, 13]. Grupos funcionales como los ácidos carboxílicos y sulfónicos, proporcionan catalizadores altamente eficientes en determinadas reacciones de catálisis ácida [14]. Por su parte, la combinación de grupos quinona-hidroquinona está relacionada con reacciones de tipo redox, y pueden promover por tanto, reacciones como la deshidrogenación oxidativa de hidrocarburos [5]. En la Figura 3 se relacionan, de acuerdo con la bibliografía [14-29], distintos tipos de grupos funcionales con las reacciones que favorecen.



Figura 3. Reacciones catalizadas por materiales de carbón en fase líquida (color naranja) y gaseosa (color amarillo), así como sus correspondientes sitios activos. Adaptado de [29].

2.1 Reacciones catalizadas por materiales de carbón con implicaciones medioambientales.

2.1.1. Eliminación de contaminantes gaseosos, SH₂, SO_x y NO_x

Los óxidos de azufre y nitrógeno pueden ser eliminados de los efluentes gaseosos por oxidación o reducción catalítica. El carbón cataliza la transformación del SO₂ en H₂SO₄ en presencia de O₂ y H₂O [16], mientras que el SH₂ puede ser oxidado a H₂SO₄ o reducido a S elemental [15]. La actividad de carbones activados y fibras de carbón activadas en la oxidación de SO₂ está favorecida por basicidad del material y la presencia de microporos estrechos (se ha determinado un óptimo para microporos de 0.7 nm de diámetro) [30]. Aunque algunos estudios encuentran un efecto favorable de los grupos oxigenados ácidos, la mayoría de ellos indican una mejora de la actividad cuanto menor es el contenido en oxígeno del carbón (carbones más básicos). En este sentido, la preparación de carbones dopados con nitrógeno favorece la actividad en procesos de desulfuración. Se ha observado

que los grupos tipo piridina son los centros activos, existiendo una correlación lineal entre la actividad del material y la concentración de dichos grupos [16]. La reacción transcurre entre el SO_2 adsorbido y el O_2 gaseoso (mecanismo Eley-Rideal) [31].

También se ha estudiado la oxidación de NO usando carbones activados y fibras de carbón activadas [32], así como usando xerogeles de carbón con diferente química superficial [17]. En este caso la reacción transcurre a través de dos etapas: (I) la quimisorción de oxígeno y (II) la reacción del NO con los grupos oxigenados para formar NO_2 adsorbido [17, 33]. Como en la desulfuración, la introducción de grupos nitrogenados mejora significativamente la actividad catalítica, principalmente con grupos de tipo piridina y pirrol, que son los que presentan mayor basicidad [17].

La eliminación de NO_x también se puede llevar a cabo a partir de su reducción selectiva con amoníaco, formando nitrógeno y agua a temperaturas relativamente bajas (100–200 °C) [34]. El mecanismo de dicha reacción requiere la quimisorción del NH_3 en grupos ácido carboxílicos, lactonas y fenoles, formando iones NH_4^+ en la superficie y que a su vez favorecen la quimisorción de NO [18, 19] (Figura 4).

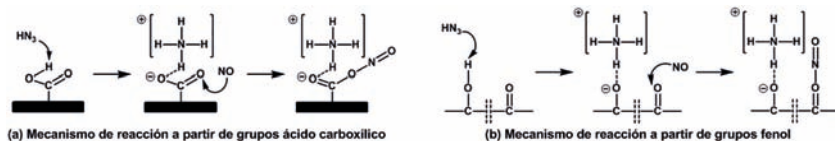


Figura 4. Esquema de la reducción de NO con NH_3 usando carbón como catalizador. Formación de intermedios superficiales a partir de (a) grupos carboxílicos o (b) fenoles. Adaptado de [19].

2.1.2. Oxidación de contaminantes orgánicos en fase líquida

Dentro de las tecnologías encaminadas al tratamiento y eliminación de contaminantes en fase líquida, los procesos avanzados de oxidación (PAO), son los más importantes. Estos procesos permiten tratar los contaminantes orgánicos evitando la generación de lodos y la inhibición de microorganismos, problemas típicos en los tratamientos biológicos convencionales. Los materiales de carbón juegan un papel importante como catalizadores en diversos tipos de PAO. Todos estos procesos emplean un agente oxidante determinado: oxígeno o aire (*catalytic wet air oxidation*, CWAO) [35-37], peróxido de hidrógeno (*catalytic wet*

peroxide oxidation, CWPO) [21, 38] u ozono (ozonización) [22, 23, 39]. En el proceso WAO se oxida el contaminante empleando oxígeno o aire pero requiere elevar la temperatura (130–250 °C) y la presión (0.5–50 bar). El uso de un catalizador (CWAO), reduce estas condiciones de operación, además de mejorar la actividad y selectividad del proceso [40]. La capacidad de los materiales de carbón para eliminar contaminantes orgánicos de la disolución está favorecida por su alta especificidad como adsorbentes. El equilibrio entre la adsorción y la oxidación del contaminante estarán controlados a su vez por la química superficial y la porosidad del material. Se han usado carbones comerciales como catalizadores en la CWAO de fenol, mostrando altos valores de actividad y mineralización [41, 42]. Sin embargo, las condiciones de reacción de dicho proceso provocan cambios sobre la textura del material, como la disminución de la capacidad de adsorción debida al bloqueo de los microporos por adsorción de las moléculas de contaminante y/o de intermedios de reacción [42].

En la CWAO de contaminantes nitrogenados, como la anilina y el trinitrofenol (TNP), se ha observado distinto comportamiento catalítico dependiendo del carácter micro o macro-mesoporoso de los materiales de carbón [36, 37]. La mayor contribución a la adsorción corresponde obviamente a los microporos, pero la superficie del carbón es catalíticamente activa, como demuestra el hecho de que una vez saturados, los carbones más activos en la degradación de anilina sean los de mayor superficie externa (C800 en Figura 5a) [37]. De manera análoga (Figura 5b), al usar carbones de distinto grado de activación en la eliminación del TNP se observa que ésta aumenta con el grado de activación, es decir, al aumentar la superficie ($S_{\text{BET}} = 1530 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, C800). No obstante al analizar la cantidad de nitratos (NO_3^-) formados como subproducto de la oxidación del TNP, es decir, el grado de mineralización del TNP, se pone de manifiesto el efecto contrario. De esta forma, la Figura 5b muestra como la eliminación de TNP en los carbones con elevada microporosidad (C800) se produce principalmente por adsorción (más rápida), mientras que con carbones poco activados (por ejemplo C500, $S_{\text{BET}} = 121 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), con bajos volúmenes de microporos la eliminación transcurre principalmente por oxidación catalítica sobre la superficie del carbón [36].

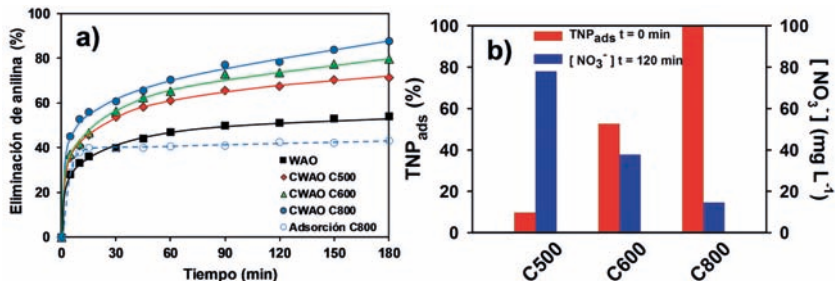
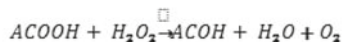
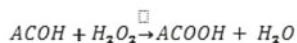


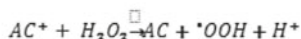
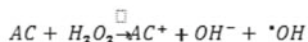
Figura 5. (a) Eliminación de anilina por adsorción, WAO y CWAO usando carbones activados con diferente porosidad. (b) Eliminación de TNP y concentración de nitratos formados tras la oxidación de TNP. Adaptado de [36, 37].

La química superficial también tiene influencia sobre la actividad de los materiales de carbón, aunque aún existe cierta controversia sobre qué grupos son los centros activos. Las espumas y fibras de carbón con altos contenidos en nitrógeno permiten obtener altos valores de conversión de anilina, obteniendo un aumento de la mineralización con el contenido de grupos tipo piridina [43]. Análogamente se observó que nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) con mayor carácter básico (mayor pH_{PZC}) presentan mayor actividad en la CWAO de ácido oxálico [20]. Sin embargo, otros autores observaron un mejor comportamiento para MWCNTs oxidados con $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ en la CWAO de fenol como consecuencia de la mayor concentración de grupos funcionales -COOH [44].

Es conocida también la actividad catalítica de los materiales de carbón en la descomposición del H_2O_2 [45]. Esta actividad está relacionada en general con la basicidad de la superficie del carbón y con la concentración de electrones desapareados, mientras que los grupos ácidos actúan como inhibidores [45]. El mecanismo aceptado es el siguiente:



Más recientemente se ha propuesto también otro mecanismo donde el carbón actúa catalizando la transferencia de electrones en un proceso redox:



donde la generación de radicales hidróxido ($\cdot\text{OH}$), las especies más oxidantes, representa una etapa crucial en reacciones de oxidación de contaminantes (clorofenol, colorantes, etc.) tipo CWPO o Fenton. La actividad de los carbones activados usados como catalizadores en reacciones tipo CWPO también está favorecida por una disminución de la acidez de su superficie [38]. Sin embargo, tras tratamientos de oxidación con ácido sulfúrico, los carbones activados presentaron mayor actividad que los carbones básicos en la degradación de colorantes. Esta mayor actividad fue atribuida a la creación de grupos sulfónicos y tioles [21]. En este caso, puesto que el colorante presentaba características ácidas, la adsorción está favorecida por la formación de atracciones electrostáticas cuando se usan carbones más básicos, mientras que los grupos sulfónicos y tioles promueven las interacciones superficiales con el peróxido de hidrógeno favoreciendo la formación de radicales $\cdot\text{OH}$.

Sin duda alguna, el PAO más extendido es la ozonización [24, 46]. En este caso, los electrones π deslocalizados y los grupos superficiales básicos tipo cromeno y pirona [22] o pirrol [23, 24], han sido identificados como los sitios activos para la descomposición del ozono con la formación de radicales $\cdot\text{OH}$. Se han propuesto dos posibles vías para explicar el papel catalítico de los materiales de carbón en reacciones de ozonización [39]: (I) el carbón actúa como un iniciador de la descomposición, formando radicales $\cdot\text{OH}$ que pasan a la disolución y oxidan el contaminante, siendo así la oxidación un proceso homogéneo [47] y (II) las moléculas de ozono se adsorben sobre la superficie del carbón y reaccionan con grupos superficiales oxigenados, dando lugar a radicales superficiales, que reaccionan a su vez con especies orgánicas adsorbidas [46]. En este caso el proceso sería puramente heterogéneo.

2.2 Reacciones catalizadas por materiales de carbón con implicaciones en química fina

2.2.1 Deshidrogenación oxidativa de hidrocarburos

La deshidrogenación oxidativa (ODH) de etilbenceno a estireno presenta un alto interés económico ya que el estireno es utilizado en la fabricación de materiales poliméricos. En esta reacción se han usado diversos tipos de materiales como catalizadores, incluyendo carbones activados (ACs), nanofibras de carbono (CNFs) y nanotubos de carbono (CNTs) [48-52]. Solo son relevantes en esta reacción

los microporos menores de 1.2 nm, siendo la química superficial el parámetro que controla el comportamiento catalítico de los materiales meso-macroporosos [53]. Los grupos carbonilo/quinona son los sitios activos, observándose que un aumento de su concentración produce una mejora de la actividad catalítica [25, 54, 55], mientras que los grupos introducidos por oxidación con HNO_3 no modifican la actividad catalítica de los MWCNTs [56]. La utilización de CNTs y CNFs en esta reacción dan lugar a una menor formación de coque, debido a su mayor resistencia a la oxidación [57-59]. La ODH de etilbenzeno a estireno es también una reacción sensible a la estructura del material de carbón al observarse que materiales tipo diamante (hibridación sp^3) promueven la formación de benceno con ruptura de enlaces C-C, mientras que materiales con hibridación sp^2 favorecen la formación selectiva de estireno [60].

Se ha estudiado la ODH de otros hidrocarburos, como propano [61, 62], isobutano [63] o butano [64], utilizando CNTs, CNFs, ACs o carbones tipo CMK-3, los resultados son similares a los anteriormente expuestos y muestran el importante papel de los grupos carbonilo/quinona. No obstante, también se han usado materiales menos específicos, pero muy baratos, como los carbones minerales, para la ODH de butano [65]. En este estudio se usaron lignitos, carbones subbituminosos y bituminosos sin ningún tratamiento adicional, siendo los carbones bituminosos los más activos y el butadieno el producto mayoritario en cualquiera de las condiciones experimentales usadas. La selectividad a productos de deshidrogenación (butenos + butadieno) alcanzó el 70%.

2.2.2 Catálisis ácida en fase líquida

En muchos procesos industriales de química fina se usan ácidos minerales (HF , H_2SO_4) o de Lewis (AlCl_3 , ZnCl_2) como catalizadores. Sin embargo, este tipo de ácidos tienen un impacto negativo sobre el medio ambiente y por ello es necesario el desarrollo de nuevos catalizadores ácidos menos contaminantes.

Un ejemplo típico son las reacciones de descomposición de alcoholes usando materiales de carbón oxidados. La deshidratación se produce sobre centros ácidos, mientras que las reacciones de deshidrogenación transcurren sobre centros básicos o pares conjugados de centros ácido-base. Aunque habitualmente se usan diversos agentes oxidantes (H_2O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, HNO_3 , etc.) para generar grupos oxigenados sobre

la superficie del carbón, se ha observado que los grupos ácidos generados por el persulfato ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) son más fuertes y conllevan a una mayor actividad en la deshidratación del metanol a dimetiléter [26]. La actividad de los materiales de carbón no solo aumenta con la fortaleza de los grupos carboxílicos sino que también lo hace linealmente con la concentración de H^+ en el pH_{PZC} (centros Brönsted). La actividad del material depende también de la localización de los centros activos, siendo activos solo aquellos grupos localizados en la superficie externa del carbón [28]. Por otro lado, las reacciones de deshidrogenación se producen por lo general simultáneamente y en menor proporción, obteniéndose por ejemplo acetaldehído a partir del etanol [28] o acetona a partir del isopropanol [66]. Se ha descrito también, que otros tratamientos químicos como la halogenación [27] permiten aumentar la acidez de los carbones activados. Este incremento se basa en una mayor concentración de centros ácidos tipo Lewis en detrimento de los de tipo Brönsted, por tanto, aunque disminuye el pH_{PZC} y se obtiene propeno como producto único de la deshidratación de isopropanol, la actividad del catalizador disminuye puesto que esta reacción está controlada por centros ácidos tipo Brönsted.

Otra alternativa para aumentar la acidez de los materiales de carbón es la incorporación de grupos sulfónicos, los cuales presentan un marcado carácter ácido ($\text{pK}_a = -6.5$). Los carbones con grupos ácido sulfónico parecen promover reacciones de acetilación, esterificación, acilación, alquilación o alcoholisis de epóxidos que transcurren en fase líquida (Figura 3).

La carbonización de almidón expandido genera carbones mesoporosos (*Starbon*) [67, 68], los cuales, tras un tratamiento para incorporar grupos ácido sulfónico, son catalizadores ácidos muy activos en diferentes tipos de reacciones: esterificación de ácidos orgánicos con etanol, acilación de alcoholes con ácido acético o alquilación de compuestos aromáticos con cloruro bencílico [69]. Su actividad incluso es superior a la mayoría de los ácidos inorgánicos, incluyendo al ácido sulfúrico [70].

Se han preparado otros materiales de carbón funcionalizados con grupos sulfónicos por carbonización incompleta en ácido sulfúrico de compuestos aromáticos (como el naftaleno) [71] o la sulfonación de compuestos orgánicos parcialmente carbonizados, como la D-glucosa [72]. Estos materiales fueron muy activos en reacciones como la

esterificación de ácido acético, la hidrólisis de ciclohexilacetato y la hidratación de 2,3-dimetil-2-butano, encontrando, en la mayoría de los casos, un aumento de la actividad con la concentración de grupos sulfónicos. La hidrólisis de celulosa es también un proceso catalizado por carbones activados sulfonados, dando lugar a altos rendimientos sin apenas lixiviación de iones sulfato [73].

Los grupos carboxílicos superficiales generados en xerogeles de carbón por oxidación con HNO_3 se han usado para anclar grupos sulfónicos. Tras esta segunda funcionalización, aumenta el contenido en oxígeno y disminuye el pH_{PZC} . La actividad de los xerogeles de carbón aumenta en la alcoholisis y aminolisis de epóxidos respecto a los que fueron solamente oxidados con ácido nítrico, obteniendo rendimientos por encima del 95% [14].

3. El carbón como soporte de catalizadores

Como se ha puesto de manifiesto anteriormente, la superficie de los materiales de carbón, fundamentalmente la de aquellos debidamente funcionalizados, es activa en multitud de procesos. No obstante, los materiales de carbón se usan generalmente como soportes de otras fases activas, incluyendo metales nobles, óxidos metálicos o complejos de metales de transición. Con ello se logra mejorar el comportamiento catalítico, tanto en actividad como en selectividad, aunque la utilización de fases metálicas implica un incremento de los costes de producción del catalizador. Por otro lado, la pérdida de estas fases activas por procesos de lixiviación o volatilización no solo conlleva a la desactivación del catalizador sino que causa contaminación al ser arrastrados por los efluentes. Los materiales de carbón son excelentes soportes de catalizadores debido a sus propiedades fisicoquímicas. Estas características, influenciarán notablemente la naturaleza, distribución y dispersión de la fase activa depositada, así como las interacciones soporte-fase activa.

En los catalizadores soportados sobre materiales de carbón (M/C) los centros activos son las partículas metálicas (M). El mismo principio que regía anteriormente para los grupos superficiales, es decir, cada grupo superficial puede ser un centro activo (siempre que sea accesible y tenga la fortaleza necesaria), sigue siendo válido para catalizadores metálicos soportados, de modo que un átomo metálico superficial puede corresponder a un centro activo. Esto da lugar al concepto de dispersión de la fase metálica. Obviamente, si se consiguiese una

distribución superficial de átomos individuales sobre la superficie del soporte, toda la masa metálica depositada se transformaría en sitios activos, y la dispersión sería total (100%). La dispersión se define como el cociente entre los átomos superficiales y los átomos totales, de forma que al aumentar el tamaño de partícula de la fase metálica perdemos dispersión y, consecuentemente, disminuye el número de centros activos (actividad catalítica). La disminución de la dispersión no es siempre un factor negativo, ya que algunas reacciones (como ya se señaló para la ODH) son sensibles a la estructura del catalizador, es decir, se producen solo cuando el ordenamiento superficial de los átomos es el adecuado (por ejemplo en determinados planos cristalográficos). Obviamente, en este tipo de reacciones sensibles a la estructura, la conversión (y la selectividad) disminuye al aumentar la dispersión, ya que con ello se dificulta la formación de dichos planos.

Para preparar catalizadores metálicos soportados en materiales de carbón se utilizan gran variedad de sales que actúan como precursores de la correspondiente fase activa. Estos precursores son solubles y/o volátiles, y acceden de esta forma a la superficie del carbón, donde una vez depositados se transforman en la correspondiente fase activa por medio de tratamientos químicos o térmicos, como se describirá a continuación. Por tanto, materiales de carbón con elevada área superficial y porosidad bien definida permiten obtener una alta dispersión de la fase activa [74]. La dispersión de la fase activa depende además de las interacciones entre la superficie del soporte (carbón) y el precursor metálico, por lo que estará influenciada por otros factores como son la química superficial, la naturaleza del precursor (catiónico o aniónico), el disolvente empleado, etc. [1, 75, 76].

La sinterización de las partículas metálicas depositadas depende de la química superficial del soporte. Así, los grupos superficiales oxigenados influyen la dispersión del Pt al preparar catalizadores Pt/C, aunque este hecho es aún motivo de controversia. Unos estudios señalan que la oxidación del soporte tiene un efecto negativo sobre la dispersión del Pt, independientemente del precursor usado [77], otros que este efecto adverso se produce solo con el precursores aniónicos (H_2PtCl_6), dado que la oxidación disminuye el número de grupos básicos considerados centros de anclaje de las especies $PtCl_6^{2-}$ [78]. Por el contrario, otros trabajos apuntan al papel positivo de la oxidación sobre la dispersión, favoreciendo el anclaje de especies $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ [79]. En general, los grupos superficiales oxigenados básicos anclan especies aniónicas y evitan la sinterización [80, 81]

pues son muy estables térmicamente. Los grupos ácidos carboxílicos, por el contrario, actúan concentrando el precursor catiónico lo cual tiene un efecto negativo sobre la dispersión final del Pt [12, 82], ya que estos grupos son térmicamente muy inestables y se eliminan durante el pretratamiento favoreciendo la sinterización por la mayor concentración local de Pt que generan.

Finalmente, destacar que la superficie de los materiales de carbón es menos reactiva (más inerte) que la de otros soportes inorgánicos (alúmina, titania, etc.) en parte debida al carácter básico y la escasa funcionalización de la capas grafénicas que los forman. Este carácter inerte hace que las interacciones entre el soporte y la fase activa sean más débiles, permitiendo el estudio del comportamiento catalítico de metales y promotores sin efectos indeseables del soporte. Además, este carácter inerte disminuye también la deposición de coque (desactivación) en los catalizadores soportados sobre materiales de carbón [83].

3.1 Preparación de catalizadores soportados

Una vez escogido el soporte adecuado, la preparación de catalizadores soportados se desarrolla típicamente en dos etapas: i) la deposición de la sal precursora y ii) la formación de las especies activas. En ambas etapas se pueden usar distintos métodos.

3.1.1 Impregnación

Existen dos procedimientos para llevar a cabo la impregnación. Ambos métodos se basan en poner en contacto el soporte con una disolución que contiene el precursor metálico. En el primero, denominado impregnación incipiente, se añade gota a gota sobre el soporte una disolución del precursor cuyo volumen debe ser igual al volumen de poros del carbón. Con ello, tras el secado, el precursor quedaría depositado en el interior de los poros. La otra opción implica el uso de un volumen de disolución mayor que el volumen de poros del soporte y por tanto, se añade en diversas etapas de mojado-secado. Con este procedimiento se obtienen partículas mayores a las obtenidas con la impregnación incipiente.

3.1.2 Adsorción en disolución

En los procesos de adsorción en disolución el volumen de la disolución usado es mucho mayor que en la impregnación, de forma

que el material de carbón queda en suspensión durante el periodo de tiempo necesario hasta alcanzar la capacidad de adsorción del precursor sobre el material de carbón. Una vez alcanzado el equilibrio, se recupera el sólido por filtración. Por lo general, la cantidad de precursor depositada es inferior a la inicialmente puesta en disolución pues parte de la sal precursora se pierde disuelta en el filtrado, siendo necesario pues determinar la carga metálica del catalizador que no será conocida *a priori*.

3.1.3 Deposición – precipitación

En este método también se prepara una disolución del precursor en la que el material de carbón queda de nuevo en suspensión. La deposición se realiza forzando la precipitación del precursor bien por variación del pH, induciendo un cambio de valencia del ion metálico o por eliminación del ligando que estabiliza la especie metálica. Alternativamente, se elimina el exceso de disolvente por evaporación.

3.1.4 Adsorción / deposición desde la fase vapor

Implica el uso de compuestos volátiles, como los carbonilos metálicos o algunos organometálicos, como los acetilacetatos. Generalmente se prepara una mezcla de los dos sólidos (material de carbón y precursor metálico) que se somete a vacío en una ampolla de vidrio. Una vez desgasificado el carbón, la ampolla se sella a vacío y se calienta para producir la evaporación del precursor hasta que se alcance el equilibrio de adsorción. Al igual que en los procesos de adsorción en disolución, la química superficial también ejerce un fuerte efecto sobre la dispersión de los metales, pues los grupos oxigenados actúan como centros de anclaje.

3.1.5 Anclaje de compuestos de coordinación

Los compuestos de coordinación de metales de transición y en general los compuestos organometálicos se usan como catalizadores homogéneos. No obstante, de esta forma presentan dos importantes limitaciones: baja solubilidad y dificultad para recuperar y reusar el catalizador. El anclaje de complejos metálicos sobre materiales de carbón es un campo de investigación con fuerte desarrollo, obteniendo así catalizadores heterogéneos, fáciles de manejar y recuperar, mejorando además la actividad y selectividad del complejo con respecto a su comportamiento en fase homogénea [29, 84].

Existen varios métodos para llevar a cabo la heterogenización de complejos metálicos. El más usado es el anclaje por enlace covalente, donde generalmente el complejo reacciona con grupos funcionales del soporte, lo que previene la lixiviación del metal al medio de reacción. En general, los grupos carboxílicos y los fenólicos son los más empleados para llevar a cabo el enlace covalente. De este modo, se han heterogenizado complejos de Zr (IV), Rh, Ir, Pd, Fe (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) y Mn (III) sobre diferentes materiales de carbón, como ACs, CNTs, xerogeles de carbón, etc. [84-91].

3.1.6 Pretratamientos y obtención de la fase activa

Después de depositar la sal precursora sobre el soporte carbonoso por cualquiera de los métodos anteriores, ésta debe ser transformada en su correspondiente fase activa. En el caso de metales nobles, la fase activa corresponde con el estado de oxidación cero y por tanto, se procede con un proceso de reducción bien por vía térmica en atmósfera reductora (He o H₂) o bien vía química usando reductores específicos como el borohidruro sódico o la hidracina. El procedimiento seleccionado y sus condiciones experimentales determinarán la dispersión de la fase metálica. Así, las mejores dispersiones se obtienen por reducción química puesto que se desarrollan a temperatura ambiente [92], mientras que el tratamiento por vía térmica empleando He produce mejores dispersiones que con H₂ a la misma temperatura [93].

En determinados casos, como en el desarrollo de células de combustible, es necesario utilizar métodos diferentes a los indicados anteriormente con objeto de conseguir mayores contenidos de metal, estabilidad, dispersión, etc. Las técnicas alternativas más usadas son la electrodeposición y la fotodeposición. La electrodeposición consiste en la deposición y reducción del metal contenido en una disolución acuosa sobre un objeto conductor por acción de una corriente eléctrica. En la fotodeposición la reducción del metal se lleva a cabo bien por reducción directa promovida por los electrones fotogenerados por un soporte semiconductor (TiO₂) o bien por reducción indirecta, favorecida por compuestos orgánicos presentes sobre dicho semiconductor [94].

3.2 Catalizadores Metal/Carbón usados en reacciones con implicaciones energéticas.

3.2.1 Reacciones de hidrogenación para obtención de hidrocarburos

Los materiales de carbón presentan diversas ventajas frente a soportes inorgánicos en reacciones de hidrogenación. El carácter reductor de la superficie del carbón favorece la reducción de los catalizadores y su carácter inerte permite obtener grandes dispersiones. A título de ejemplo, los catalizadores Fe/C o Ru/C permiten obtener mayores rendimientos en la hidrogenación de CO (reacciones de tipo Fischer-Tropsch) que los soportados sobre óxidos inorgánicos, como Fe/SiO₂ o Fe/Al₂O₃. El carácter inerte también favorece las interacciones entre dos fases activas en catalizadores bimetálicos (por ejemplo Fe-Ru/C), que son más estables que sus respectivos catalizadores monometálicos y donde la distribución de productos depende de la relación M₁/M₂ (Fe/Ru). La actividad está directamente relacionada con la dispersión pero también con la localización de las partículas [95]. Por tanto, el método de síntesis, incluyendo las condiciones de pretratamiento que determinan la formación de las fases activas [96], es un factor importante en el comportamiento catalítico. Las reacciones de hidrogenación de CO y CO₂ son sensibles a la estructura usando catalizadores de cobalto (Co). El dopado con MnO evita la reducción de este tipo de catalizadores, favoreciendo un aumento del carácter ácido y consecuentemente, el rendimiento a olefinas frente a parafinas, es decir, se modera la capacidad hidrogenante del Co.

3.2.2 Reacciones de isomerización de hidrocarburos

Las reacciones de isomerización están favorecidas por catalizadores ácidos. Uno de los sólidos más ácidos es el WO₃ debido al alto estado de oxidación del wolframio (W) y la existencia de enlaces dobles W=O que aumenta la deslocalización de la carga iónica tras la donación del protón. Los catalizadores WO₃/C soportados sobre ACs con distinto grado de oxidación muestran una relación lineal entre la actividad para la formación de isobuteno a partir del 1-buteno con la [H⁺] (pH_{pzc}) del soporte [97]. Sin embargo, la energía de activación (E_a) para la formación del isobuteno, indica que la fortaleza de los sitios ácidos es la misma tras la oxidación y por tanto, ésta solo produce un aumento del número de sitios activos en la isomerización del 1-buteno.

En la isomerización del 1-buteno a isobuteno también se han empleado aerogeles de carbón dopados con elementos del grupo VI: Cr, Mo, W como catalizadores [98]. La acidez de estos materiales aumenta al bajar en el grupo y disminuye cuando los aerogeles dopados son carbonizados a mayor temperatura (de 500 a 1000 °C). En este sentido se produce una reducción de los óxidos metálicos (MO_3) que varía en función del dopante. Así, se encontró una relación similar de $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+6}$ en ambas muestras, mientras que aumenta la proporción de Mo^{+3} respecto al Mo^{+5} y Mo^{+6} y se detecta también una pequeña fracción de W en forma de carburo (CW) al aumentar la temperatura de carbonización. La muestra más activa en la deshidratación fue la muestra dopada con W y carbonizada a baja temperatura (más ácida).

3.2.3 Gasificación y licuefacción del carbón

Aunque en este tipo de reacciones se deposite una fase activa metálica (Fe, Mo, etc.) sobre el carbón mineral, la función de éste no es servir de soporte clásico, sino ser transformado en productos de mayor valor añadido. La gasificación y licuefacción del carbón mineral son reacciones que tienen un gran peso económico, pues el carbón sigue siendo la fuente de energía fósil más abundante y su transformación en combustibles líquidos está siendo de nuevo no solo investigada, sino también puesta en práctica por algunos países como Japón (Proyecto NEDOL) o China (Proyecto SHENHUA) [99, 100].

Por lo tanto, en esta sección se hará una breve referencia a los procesos denominados CTL (*coal to liquid*). La licuefacción del carbón se puede llevar a cabo por dos vías: licuefacción indirecta (ICL) (Figura 6a) y licuefacción directa (DCL) (Figura 6b).

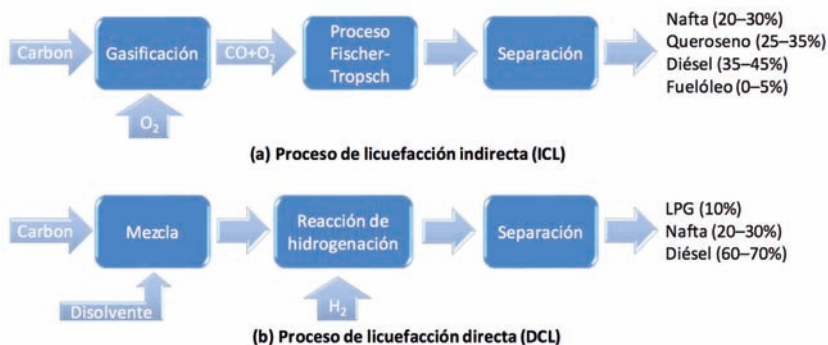


Figura 6. Esquemas del proceso de licuefacción (a) indirecta y (b) directa de carbonos minerales.

La ICL es el proceso actualmente más usado y se basa en una gasificación inicial del carbón con vapor de agua, generando el denominado gas de síntesis ($C + H_2O = CO + H_2$) con el que se producen hidrocarburos mediante el proceso Fischer-Tropsch. Ambos procesos (gasificación y Fischer-Tropsch) son catalizados generalmente por metales alcalinos (K), alcalinotérreos (Ca), así como catalizadores de hierro y níquel [101]. En los procesos de Fischer-Tropsch los catalizadores de hierro favorecen la producción de gasolina por encima de 300 °C, mientras que los catalizadores de Co favorecen la de gasóleo a 200 °C.

La gasificación del carbón no solo se usa para alimentar el proceso Fischer-Tropsch, sino que también el gas de síntesis se emplea en centrales de ciclo combinado para la producción de electricidad, como en la central de ELCOGAS en Puertollano (España). Actualmente, están en desarrollo procesos para la gasificación del carbón directamente en las minas, evitando su extracción, transporte y transformación [102].

En el proceso de licuefacción directa (DCL), el carbón se suspende en distintos disolventes orgánicos (tetralina, naftaleno, etc.) y después es presurizado con H_2 . Los catalizadores típicos son de Ni-Mo. Este proceso es el más antiguo, fue desarrollado en Alemania (Proceso Bergius) a partir de 1920 y usado durante la segunda guerra mundial para producir gasóleo, aunque más tarde sería sustituido por la ICL y abandonado dado los bajos precios del petróleo. Alternativamente, también se han desarrollado procesos de DCL sin la utilización de disolventes orgánicos usando catalizadores de Mo o Fe, y demostrando que algunas fracciones de la propia materia mineral del carbón (como la pirita) son activas en este proceso [103-105].

3.3 Catalizadores Metal/Carbón usados en reacciones con implicaciones medioambientales

3.3.1 Eliminación de contaminantes gaseosos, COVs y NO_x

Los catalizadores soportados en materiales de carbón ofrecen una alternativa interesante a los tratamientos de efluentes gaseosos, tanto para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COVs), como para la reducción de óxidos de nitrógeno (NO_x). En estos procesos se genera agua como producto de reacción, que junto al vapor de agua que pueda llevar la corriente de aire usada, puede desactivar el catalizador al quedar quimisorbida sobre la superficie de los soportes hidrofílicos. El uso de superficies hidrofóbicas, como la del carbón,

puede favorecer en consecuencia la estabilidad de los catalizadores. Por el contrario, dado el carácter combustible del carbón, el proceso de combustión de los COVs debe ser desarrollado a temperatura suficientemente baja como para evitar la combustión del soporte carbonoso, lo que repercute además sobre el coste energético y en la estabilidad del catalizador. En este sentido, los catalizadores de Pt/C ofrecen la combinación de la hidrofobicidad del carbón con la alta actividad del Pt, lo que permite disminuir la temperatura de reacción respecto a catalizadores basados en óxidos metálicos como el MnO, Cr₂O₃, WO₃, etc., que si bien son más baratos necesitan cargas mayores y se desactivan antes. El bajo contenido de Pt empleado, su mayor estabilidad y menor consumo energético, justifican sus posibles aplicaciones. Se han usado diversos tipos de materiales para preparar catalizadores de combustión como WO₃/AC [106], Pt/aerogel de carbón [12] o Pt y Pd sobre monolitos cerámicos recubiertos con diferentes tipos de carbón, entre ellos CNFs [107-109].

Se ha demostrado que la reacción de oxidación de COVs con catalizadores Pt/C es sensible a la estructura existiendo un tamaño óptimo para el tamaño de partícula del Pt [93]. En este sentido, el pretratamiento y el método de preparación de los catalizadores Pt/aerogel de carbón (impregnación vs. dopado) influyen en su comportamiento catalítico [110]. En el caso de los materiales dopados, algunas partículas de Pt quedan atrapadas en la matriz del aerogel de carbón quedando pues inaccesibles a los reactivos. Por otro lado, el uso de monolitos cerámicos tipo panal de abeja (*honeycomb*) presenta ciertas ventajas frente a lechos compactos, como son las menores pérdidas de carga en los reactores de combustión [109].

Se usaron estructuras de cordierita tipo panal de abeja para crecer CNFs y después se impregnaron con Pt o Pd (Figura 7) [107]. Las CNFs fueron seleccionadas debido a su mayor resistencia a la oxidación y su carácter mesoporoso. El Pt fue siempre más activo que el Pd, siendo este último más afectado por la presencia de H₂O o O₂ en el flujo de reacción [107]. Por otro lado, los catalizadores de Pt y Pd sobre monolitos recubiertos con CNFs fueron más activos que los correspondientes recubiertos con Al₂O₃.



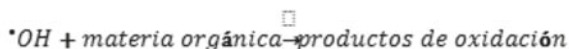
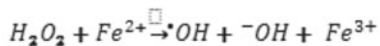
Figura 7. Distintas etapas en la preparación de monolitos de cordierita recubiertos con carbón. De izquierda a derecha: monolito de cordierita, recubierto con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, tras la deposición de Ni, tras el crecimiento de CNFs y detalle de las CNFs (imagen de SEM).

Este tipo de estructuras, recubiertas tanto de carbón como de Al_2O_3 , se usaron también para la reducción de NO_x con NH_3 , en este caso usando V_2O_5 como fase activa [111]. Se observó que el recubrimiento de carbón (preparado a partir de la polimerización de resinas furánicas y de polietilén glicol) es más delgado, está mejor adherido a la cordierita y presenta una mayor resistencia al choque térmico y a las vibraciones, que el recubrimiento de Al_2O_3 . Sin embargo, el comportamiento catalítico de ambos tipos de catalizadores es similar en estado estacionario. En ausencia de NH_3 u otro reductor en el flujo, el NO se reduce directamente sobre aerogeles de carbón, aumentando la actividad cuando estos son dopados con Co o Cu [112]. El Cu es más activo que el Co en esta reacción, alcanzando un 85% de conversión a 450 °C y obteniendo exclusivamente CO, CO_2 y N_2 como productos de reacción. Esta mayor actividad se debe a la mayor facilidad del Cu para completar ciclos de oxidación-reducción. La formación de complejos intermedios nitrogenados y oxigenados se puso de manifiesto mediante medidas de FTIR *in situ*.

3.3.2 Eliminación de contaminantes orgánicos en fase líquida

Como se puso de manifiesto anteriormente, la superficie del carbón es activa en los principales procesos avanzados de oxidación (PAOs). No obstante, los materiales de carbón suelen ser usados como soportes de distintas fases activas en procesos CWAO, CWPO, tipo-Fenton, ozonización y fotocatalisis, existiendo incluso numerosas posibilidades a partir de sus combinaciones, como los procesos foto-Fenton [113], la combinación CWAO-CWPO [114], foto-ozonización, etc. Existe una amplia bibliografía al respecto dada la creciente necesidad de recursos hídricos y la alta eficiencia conseguida con este tipo de materiales. A continuación se analizan alguno de los ejemplos más destacados.

Una de las reacciones típicas para la oxidación de los compuestos orgánicos en disolución son los procesos tipo-Fenton. Estos procesos se desarrollan en fase homogénea a presión y temperatura ambiente de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



No obstante, el Fe en disolución es en sí mismo un contaminante, por lo que las disoluciones o efluentes tratados no pueden ser vertidos sin un tratamiento adicional con objeto de precipitar el Fe y separar los lodos formados. Para facilitar el tratamiento de aguas lo ideal es operar de modo continuo de forma que los efluentes fluyan a través de un lecho fijo que contiene el catalizador. Los parámetros a controlar son pues tanto la actividad como la estabilidad del catalizador heterogéneo, de modo que la lixiviación de la fase metálica sea mínima y consecuentemente, la contaminación adicional del efluente, así como la desactivación del catalizador.

Se ha estudiado el comportamiento catalítico de diversos metales (Fe, Co y Ni) soportados en aerogeles de carbón [74] en la degradación de colorantes usando un reactor agitado discontinuo. De nuevo, los catalizadores preparados por impregnación sobre aerogeles de carbón son más activos que los correspondientes aerogeles dopados, pero éstos presentan menor grado de lixiviación debido al íntimo contacto entre ambas fases (metal y carbón). El Fe es el metal más activo de los probados, y aunque el Co presenta un buen comportamiento, sus niveles de lixiviación son mucho mayores. La influencia de la textura porosa sobre el comportamiento de los catalizadores Fe/C se estudió usando aerogeles de carbón de distinta porosidad, poniendo de manifiesto que la mesoporosidad favorece el grado de dispersión de la fase metálica, pero esta disminución del tamaño de partícula favorece simultáneamente la lixiviación [115]. En este sentido, es imprescindible llegar a una situación de compromiso donde la porosidad favorezca la dispersión pero evite la lixiviación. También han sido empleados como soporte de catalizadores ACs y telas de carbón obteniendo los mejores resultados con materiales con microporos anchos [116]. El tamaño de grano del soporte es otro parámetro que influencia la dispersión de la fase metálica y los procesos de transferencia de masa. En este sentido, los catalizadores más dispersos se obtienen con soportes en polvo,

disminuyendo la dispersión (actividad) con el aumento del tamaño de grano. Sin embargo nuevamente, se observa un mayor grado de lixiviación en los materiales más dispersos [117]. Las distintas sales precursoras de la fase activa (Fe) también tienen distinta afinidad por la superficie del carbón, de forma que al comparar acetatos, nitratos y sulfatos de Fe, los mejores resultados (mayor actividad y menor lixiviación) se obtienen con catalizadores impregnados con acetato ferroso [118]. Una vez establecidas las mejores condiciones para la preparación de catalizadores Fe/C, se prepararon columnas de lecho fijo (Figura 8), para el tratamiento en continuo de efluentes, analizando parámetros, como el pH, la temperatura, el flujo y la concentración de H_2O_2 , obteniendo una alta eficiencia de mineralización y una buena estabilidad del catalizador al menos tras tres ciclos consecutivos de reacción [119].

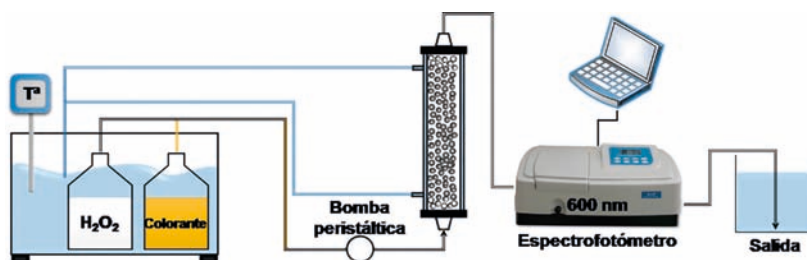


Figura 8. Sistema experimental usado en tratamientos tipo-Fenton en continuo usando catalizadores Fe/C. Adaptado de [119].

Los materiales de carbón son también empleados como soportes de catalizadores en la CWAO de contaminantes orgánicos, como fenoles, ácidos carboxílicos, colorantes, compuestos nitrogenados e incluso efluentes reales [40, 120]. En general, los catalizadores más empleados son óxidos metálicos (Co, Mn, Mo, Cu, Zn y Fe) y metales nobles (Pt, Pd, Ru y Ir). Los metales nobles suelen presentar mayor actividad y resistencia a la lixiviación que los óxidos metálicos. Sin embargo, son más caros y suelen desactivarse por deposición de subproductos o envenenamiento por compuestos con haluros, azufre y fósforo [40]. En general, el Ru es uno de los metales nobles más activos en la CWAO de fenol [121] y su actividad depende del tipo de soporte donde se deposita. Cuando se usaron diferentes soportes (ZrO_2 , grafito y AC) para preparar catalizadores de Ru, se observó que el AC mejoraba la mineralización debido a su alta capacidad de adsorción [122]. Catalizadores de Pt/AC y Ru/AC fueron también preparados y usados en la CWAO de un efluente compuesto de fenol y amonio. En este

estudio, el catalizador Pt/AC fue más activo que los Pt/TiO₂, Pt/Al₂O₃, o Pt/MCM-41 [123]. Otros estudios indican que los catalizadores M/C son más activos usando soportes mesoporosos, como xerogeles de carbón y MWCNTs [124, 125].

Los catalizadores Fe/AC también se usaron en la CWAO de fenol sin apenas lixiviación del Fe [126, 127]. Sin embargo, durante la reacción se produce una pérdida de la microporosidad y una disminución de la mesoporosidad así como la agregación de los cristalitas de -Fe₂O₃[127]. Los productos intermediarios de reacción, o incluso moléculas de contaminante, quedan fuertemente adsorbidos sobre la superficie del catalizador, lo que conlleva a una disminución de la actividad tras el primer ciclo de reacción. Sin embargo, catalizadores Pt/AC presentaron actividad constante tras un segundo ciclo [37]. También se han descrito cambios en el estado de oxidación del metal, aunque sin repercusión negativa sobre la actividad y estabilidad del catalizador [37, 123].

El avance de la reacción de CWAO depende de la dispersión de la fase activa. Usando catalizadores Pt/C para la CWAO de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular y anilina, el catalizador con mayor dispersión presentaba el mejor desempeño catalítico [37, 128]. Esta correlación es lineal a tiempos cortos de reacción [37]. Este efecto también ha sido descrito para catalizadores Ru/MWCNT [125]. Por otro lado, se han usado catalizadores de Cu soportados sobre fibras de carbón activado, MWCNTs y ACs [123, 129, 130], encontrando una fuerte dependencia de la actividad con las interacciones CuO-soporte [130]. El proceso CWAO ha sido estudiado para el tratamiento de efluentes reales de almazara usando catalizadores Pt/AC e Ir/AC a diferente temperatura de reacción (100 y 200 °C) [131].

La fotocatalisis presenta algunas ventajas frente a otros PAO, como operar a temperatura y presión ambiente y el aprovechamiento de la radiación UV y/o Visible. Los catalizadores son semiconductores que en estas condiciones generan radicales altamente oxidantes, como los hidroxilo y superóxido [132]. El dióxido de titanio (TiO₂) es el semiconductor más usado en fotocatalisis debido a su efectividad, bajo coste, estabilidad química y baja toxicidad [133]. Sin embargo, presenta dos serias limitaciones: (I) la recombinación de portadores de carga fotogenerados (desactivación) y por tanto, bajo rendimiento fotónico y (II) una actividad limitada en la región del visible del espectro solar, debido a su alta energía (3.2 eV) entre la banda de valencia

(BV) y la de conducción (BC) [134]. Para superar estas desventajas existen diferentes alternativas: soportar partículas metálicas (Pt, Ag, Au y Pd), dopado con heteroátomos (N, F, S y C) o la preparación de materiales compuestos [135]. Existen diferentes materiales de carbón que han sido combinados con TiO_2 , como ACs, grafito, xerogeles de carbón, etc. [136]. Sin embargo, de entre todos ellos destacan por sus propiedades eléctricas y estructurales, los nanotubos de pared simple (SWCNTs), MWCNTs, fullerenos (C_{60}) y más recientemente, el grafeno u óxido de grafeno (GO) [137-142]. La fase de carbón produce un efecto sinérgico, no solo aporta sitios activos para la adsorción de moléculas orgánicas sino que extiende la capacidad de absorción de luz del TiO_2 hacia longitudes de onda mayores del rango del espectro visible [143]. En algunos casos (ej., CNTs o grafeno) se ha considerado que el carbón puede actuar introduciendo electrones directamente a la banda de conducción del TiO_2 y generando radicales adicionales [144]. Por otro lado, se ha descrito el comportamiento contrario, es decir, que actúa como aceptor de los electrones del TiO_2 , lo que permite disminuir la recombinación de pares electrón-hueco y formar nuevos radicales a partir de estos electrones almacenados y deslocalizados en su estructura (Figura 9a) [138, 144, 145].

A diferencia de otros procesos, la porosidad y la química superficial del carbón no son los principales factores que definen la actividad del fotocatalizador, ya que otros parámetros del TiO_2 como la fase cristalina, el tamaño de partícula y la creación de planos preferenciales (001), son parámetros más importantes. Sin embargo, si es relevante que la interacción carbón-óxido sea lo más íntima posible con el fin de que la transferencia electrónica entre ambas fases sea lo más eficiente posible. Ciertos grupos funcionales oxigenados han sido considerados importantes para establecer enlaces Ti-O-C con grupos hidroxilo del TiO_2 [137], estabilizando la estructura resultante (Figura 9b) y mejorando su actividad, principalmente en el rango del visible. En la Figura 9c, se observa como el fotocatalizador basado en GO (GO-TiO_2 -4) e incluso en CNT (CNT-TiO_2 -4), son más activos que el fotocatalizador comercial Degussa-P25 en la degradación de naranja de metilo con radiación UV-Vis.

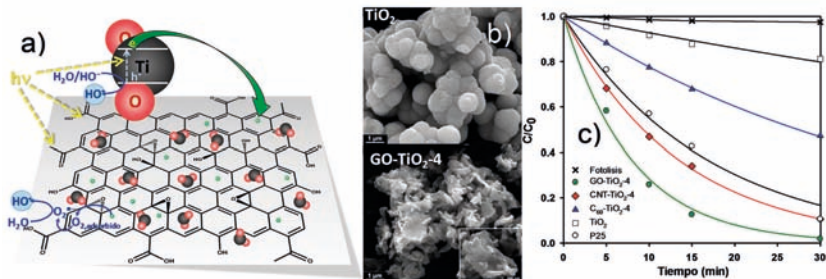


Figura 9. (a) Nanopartículas de TiO₂ sobre una lámina de GO y formación de radicales a partir de agua y oxígeno adsorbido. (a) Morfología de TiO₂ con y sin 4% de GO. (b) Degradación fotocatalítica de naranja de metilo con radiación UV-Vis. Adaptado de [138, 142].

3.4 Catalizadores Metal/Carbón usados en reacciones con implicaciones en química fina

Una de las reacciones más interesantes en las que se utilizan los materiales de carbón como soporte de catalizadores son las reacciones de hidrogenación selectiva de compuestos α,β -insaturados, como el citral, el cinamaldehído o el crotonaldehído. Los productos de reacción de mayor valor añadido son los alcoholes insaturados, pues son usados en diversos procesos de síntesis de productos farmacéuticos, de perfumería, etc. Sin embargo, la hidrogenación del enlace C=C está favorecida termodinámicamente frente a la del enlace C=O, existiendo además reacciones secundarias tanto de hidrogenación, ciclación, isomerización, etc. La selectividad de los catalizadores usados en este tipo de reacciones depende de las interacciones metal-soporte.

Al analizar la influencia de la naturaleza del soporte (zeolita KL, zirconia y grafito) en el comportamiento catalítico del Ru soportado, se ha puesto de manifiesto la formación de distintos tipos de interacciones metal-soporte que favorecen la hidrogenación del enlace C=O [146]. Mientras que el grafito favorece la formación de especies Ruⁿ⁻ y la zirconia de pares Ru⁰/Zrⁿ⁺, la zeolita aumenta la formación de alcoholes por un efecto geométrico de su microporosidad.

Catalizadores de Pt soportados sobre aerogeles de carbón con diferente tipo de porosidad (mesoporosos y macroporosos) y grado de oxidación, mostraron que la actividad catalítica (TOF) estaba favorecida por el carácter mesoporoso del soporte carbonoso y la presencia de grupos ácidos en la superficie del carbón (Figura 10). No obstante, los catalizadores son más selectivos para la hidrogenación

del enlace C=O tras el tratamiento con H_2O_2 y no con persulfato, a pesar de que este agente introduce grupos ácidos más fuertes, lo que indica la especificidad de los grupos oxigenados en este tipo de reacciones [147].

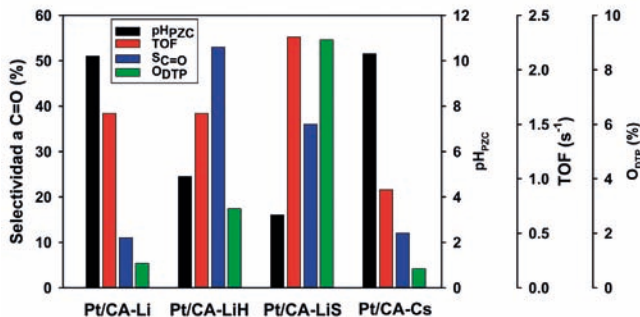


Figura 10. Influencia de la textura porosa, química superficial, tamaño de partícula de Pt, sobre la actividad (TOF) y selectividad al enlace C=O para catalizadores Pt/aerogel de carbón. (CA-Li soporte mesoporoso, CA-Cs soporte macroporoso, H – tratamiento de oxidación con H_2O_2 , S – oxidación con $(NH_4)_2S_2O_8$). Adaptado de [147].

En literatura, existe una gran variedad de catalizadores soportados en materiales de carbón aplicados en reacciones de química fina. Calvino y col. [148] utilizaron ACs dopados con metales alcalinos (Na y Cs) en la síntesis de α -lactámicos sustituidos con N, productos que presentan actividad biológica y que son usados en la síntesis de antibióticos, psicofármacos y antihipertensivos. La reacción inducida por microondas presenta mayores rendimientos que por vía térmica y está favorecida por la basicidad del carbón combinada con la de los metales alcalinos, fundamentalmente el Cs. Los valores de conversión fueron constantes entorno al 70% al menos durante 4 ciclos consecutivos. Por otro lado, estos autores usaron catalizadores similares, preparados por co-impregnación con distintos metales alcalinos (Na, K, Cs), y estudiaron el efecto de los ultrasonidos durante la N-alkilación de imidazoles, encontrando que el tratamiento de ultrasonidos mejora la eficiencia del proceso respecto a la vía térmica [149]. Los tratamientos con radiaciones permiten aumentar la selectividad de las reacciones hacia los productos deseados en condiciones muy suaves. Este grupo de investigación ha aplicado estos principios de sonocatálisis o sonoquímica a otros tipos de reacciones, como la síntesis de calconas [150] o condensaciones tipo Knoevenagel, en cualquier caso, libres de disolventes[151], por lo que se consideran reacciones de la “química verde”.

En este tipo de reacciones de química fina se usan también catalizadores basados en compuestos de coordinación anclados a materiales de carbón. Así, los catalizadores de acetilacetato de Cu (II) $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ anclados sobre AC mostraron un buen comportamiento catalítico en la síntesis de aziridinas a partir de estireno [85], mientras que complejos de Mn (III) con ligandos tipo *salen* (catalizador de *Jacobsen*) [91, 152], alcanzaron buena actividad y selectividad para la epoxidación asimétrica de olefinas, aunque lixivian en el medio de reacción [90].

4. Desactivación de catalizadores

A lo largo del presente capítulo se ha resaltado la íntima relación entre comportamiento catalítico (actividad y selectividad) y la naturaleza y accesibilidad de los centros activos. Los procesos de desactivación del catalizador están pues relacionados con la pérdida de dichas propiedades. La desactivación y la posible regeneración del catalizador tienen un fuerte impacto sobre el balance económico del proceso, ya que la sustitución del catalizador a nivel industrial tiene un coste enorme, no solo en términos de sustitución del material, sino también asociados a los tiempos de parada. Por lo tanto, para finalizar el capítulo se expondrá de manera breve las causas más comunes de desactivación y la posibilidad de regeneración de los catalizadores usados.

La desactivación de los catalizadores, tanto del carbón usado como catalizador o de los catalizadores soportados sobre él, se produce debido a tres factores: (I) la pérdida de centros activos, (II) la disminución de la fortaleza de los centros activos y (III) la pérdida de accesibilidad a estos centros.

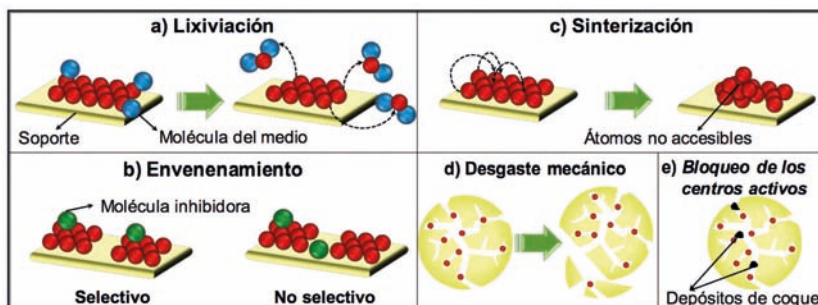


Figura 11. Causas que producen la desactivación de catalizadores soportados sobre materiales de carbón.

Estos procesos se llevan a cabo por distintas causas, las más comunes son las siguientes:

- a) Pérdida de centros activos: El ejemplo más evidente es la disolución de la fase activa (lixiviación) debida a las condiciones experimentales (pH, temperatura, disolvente, etc.) en las que se producen las reacciones en disolución (Figura 11a). También se produce la pérdida de centros activos durante los tratamientos térmicos, por gasificación de los mismos, como la eliminación de los grupos ácidos carboxílicos. Son procesos claramente irreversibles.
- b) Envenenamiento: se produce por reacción del centro activo con alguna de las sustancias que se encuentran en el medio de reacción, tanto reactivos como impurezas. Las impurezas (venenos) son compuestos de distinta naturaleza, como el CO, compuestos halogenados, que contienen azufre, etc. La desactivación puede ser permanente o reversible, dependiendo de la estabilidad del enlace formado entre la fase activa y el veneno. También podrá ser selectivo o no, como se muestra en la Figura 11b. Estos factores permiten, o no, procesos de regeneración del catalizador.
- c) Sinterización de la fase activa: el aumento del tamaño de partícula disminuye el número de centros activos por unidad masa de fase activa, ya que los átomos del interior del cristal son inaccesibles a los reactivos y consecuentemente, inactivos en catálisis (Figura 11c). La sinterización es un proceso irreversible y por tanto la desactivación es permanente.

- d) Pérdida de fases activas por desgaste mecánico: Las partículas de carbón se van desgastando y fragmentando bien por la fricción en los reactores agitados o bien por aplastamiento en los lechos fijos (Figura 11d). Las partículas finas son arrastradas por las corrientes de reactivos o portadores, de forma que la pérdida de material catalítico por esta vía, es también irreversible.
- e) Desactivación por pérdida de accesibilidad a los centros activos: Se produce por deposición de materiales durante la reacción, como la deposición de coque (Figura 11e) o de los materiales finos procedentes del desgaste mecánico del catalizador y que son arrastrados por el flujo. Cuando éste se deposita bien a la entrada de los poros o sobre la fase activa, los reactivos no pueden difundir hasta los centros activos. En general, es un proceso reversible, a veces basta con quemar el coque o bien, se realizan procesos de extracción con disolventes [153].

5. Conclusiones y perspectivas futuras

El uso de los materiales de carbón en catálisis, tanto como catalizador o soporte de otras fases activas, se basa en la extraordinaria versatilidad de los mismos para modificar sus propiedades texturales y químicas mediante tratamientos sencillos, de forma que sus características sean las más apropiadas a un determinado fin.

Se puede disponer de materiales muy baratos obtenidos a partir de subproductos o incluso residuos, o por el contrario, de materiales altamente específicos, diseñados y sintetizados por técnicas avanzadas. Su forma y dimensiones pueden ser también ajustadas a una aplicación específica, desde un formato pulverulento obtenido por molienda, hasta monolitos por extrusión, compactación o polimerización, recubrimientos en capa delgada, etc. La química superficial se puede modificar generando/eliminando determinados grupos funcionales, lo que permite ajustar el carácter hidrofóbico-hidrofílico o ácido-base de su superficie. Estos grupos superficiales son activos y selectivos en determinadas reacciones. La textura porosa se modifica por métodos químicos o físicos, obteniendo materiales con distinto grado de activación y características que van desde los materiales microporosos a los macroporosos, lo que permite ajustar la relación superficie activa/volumen del catalizador.

Dada la gran variedad de materiales de carbón, éstos ofrecen alternativas con distintas características: carbones activados, nanotubos, nanofibras, telas, geles de carbón, espumas, grafitos, etc. Los nuevos materiales de carbón, como el grafeno, abren campos adicionales de investigación en el desarrollo y aplicaciones de dichos materiales y sus combinaciones. En este sentido, nacen inmensas posibilidades para la aplicación de los materiales de carbón en catálisis.

Si son muchas las opciones que ofrecen los materiales de carbón por sí solos, cuando actúan como soporte de otras fases activas las posibilidades se multiplican aún más. Junto a las múltiples opciones para elegir soporte, las fases activas pueden ser desde metales, óxidos metálicos (tanto estequiométricos como no estequiométricos y en sus diversas formas cristalinas) o complejos de metales de transición. El carácter inerte, hidrofóbico y básico de la superficie del carbón influencia enormemente las interacciones fase activa-soporte respecto a soportes inorgánicos, facilitando la reducción de los precursores, la formación de catalizadores bimetálicos, etc.

Tanto los materiales de carbón, como los catalizadores soportados sobre ellos, han demostrado una alta eficiencia en reacciones con interés energético, medioambiental y en procesos de química fina. Hoy en día son imprescindibles en algunos procesos catalizados y su expansión a nivel industrial vendrá favorecida por el gran volumen de conocimiento que se está generando a nivel de investigación. La combinación de factores económicos en la producción y la mejora de la estabilidad y propiedades de los materiales de carbón, impulsará definitivamente sus aplicaciones industriales. Esto está basado en el uso de precursores baratos y técnicas de producción adecuadas, o en el desarrollo de materiales con propiedades que permitan salvar las limitaciones tradicionales (estabilidad en atmósfera oxidante). Sin duda, los materiales de carbón, los materiales compuestos carbón-carbón, o carbón-fase inorgánica, presentan grandes expectativas en procesos de síntesis selectiva, electrocatálisis, fotocatálisis, etc., contribuyendo a un mejor aprovechamiento de los recursos de una forma más limpia y eficiente, y consecuentemente, más rentable y más respetuosa con el medio ambiente.

6. Referencias

- [1] F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon* 36 (1998) 159-175.
- [2] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão, *Carbon* 37 (1999) 1379-1389.
- [3] M.A. Montes-Morán, D. Suárez, J.A. Menéndez, E. Fuente, *Carbon* 42 (2004) 1219-1225.
- [4] F.J. Maldonado-Hódar, S. Morales-Torres, A.F. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marín, *Boletín del Grupo Español del Carbón* 20 (2011) 10-15.
- [5] H.P. Boehm, *Carbon* 32 (1994) 759-769.
- [6] F. Kapteijn, J.A. Moulijn, S. Matzner, H.P. Boehm, *Carbon* 37 (1999) 1143-1150.
- [7] Q.-f. Zha, X.-h. Hu, Y.-s. Guo, M.-b. Wu, Z.-f. Li, Y.-z. Zhang, *New Carbon Materials* 23 (2008) 356-360.
- [8] H. Jüntgen, E. Richter, K. Knoblauch, T. Hoang-Phu, *Chemical Engineering Science* 43 (1988) 419-428.
- [9] K. Knoblauch, E. Richter, H. Juentgen, *Fuel* 60 (1981) 832-838.
- [10] K. Tsuji, I. Shiraishi, *Fuel* 76 (1997) 555-560.
- [11] P. Serp, J.L. Figueiredo, *Carbon materials for catalysis*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2009.
- [12] S. Morales-Torres, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marín, *Journal of Hazardous Materials* 183 (2010) 814-822.
- [13] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, *Catalysis Today* 150 (2010) 2-7.
- [14] I. Matos, P.D. Neves, J.E. Castanheiro, E. Pérez-Mayoral, R. Martín-Aranda, C. Duran-Valle, J. Vital, A.M. Botelho do Rego, I.M. Fonseca, *Applied Catalysis A: General* 439-440 (2012) 24-30.
- [15] T.J. Bandoz, *Journal of Colloid and Interface Science* 246 (2002) 1-20.

- [16] E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Carbon* 41 (2003) 1925-1932.
- [17] J.P.S. Sousa, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *Applied Catalysis B: Environmental* 125 (2012) 398-408.
- [18] G.S. Szymański, T. Grzybek, H. Papp, *Catalysis Today* 90 (2004) 51-59.
- [19] H. Teng, Y.T. Tu, Y.C. Lai, C.C. Lin, *Carbon* 39 (2001) 575-582.
- [20] R.P. Rocha, J.P.S. Sousa, A.M.T. Silva, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *Applied Catalysis B: Environmental* 104 (2011) 330-336.
- [21] H.T. Gomes, S.M. Miranda, M.J. Sampaio, J.L. Figueiredo, A.M.T. Silva, J.L. Faria, *Applied Catalysis B: Environmental* 106 (2011) 390-397.
- [22] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, *Applied Catalysis B: Environmental* 39 (2002) 319-329.
- [23] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, *Langmuir* 20 (2004) 9217-9222.
- [24] M. Sánchez-Polo, U. Von Gunten, J. Rivera-Utrilla, *Water Research* 39 (2005) 3189-3198.
- [25] M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, *Applied Catalysis A: General* 184 (1999) 153-160.
- [26] C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, C. Parejo-Pérez, M.V. López Ramón, *Carbon* 39 (2001) 869-875.
- [27] A. Pérez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hódar, C. Moreno-Castilla, *Carbon* 41 (2003) 473-478.
- [28] F. Carrasco-Marín, A. Mueden, C. Moreno-Castilla, *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 9239-9244.
- [29] J.L. Figueiredo, *Journal of Materials Chemistry A* (2013), *in press*, doi: 10.1039/C3TA10876G.
- [30] E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós, C. Salinas-Martínez De Lecea, A. Linares-Solano, *Carbon* 38 (2000) 335-344.

- [31] E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Carbon* 39 (2001) 231-242.
- [32] I. Mochida, S. Kisamori, M. Hironaka, S. Kawano, Y. Matsumura, M. Yoshikawa, *Energy & Fuels* 8 (1994) 1341-1344.
- [33] J.P.S. Sousa, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *Fuel Processing Technology* 106 (2013) 727-733.
- [34] I. Mochida, M. Ogaki, H. Fujitsu, Y. Komatsubara, S. Ida, *Fuel* 62 (1983) 867-868.
- [35] H.T. Gomes, B.F. Machado, A. Ribeiro, I. Moreira, M. Rosário, A.M.T. Silva, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, *Journal of Hazardous Materials* 159 (2008) 420-426.
- [36] S. Morales-Torres, A.M.T. Silva, A.F. Pérez-Cadenas, J.L. Faria, F.J. Maldonado-Hódar, J.L. Figueiredo, F. Carrasco-Marín, *Applied Catalysis B: Environmental* 100 (2010) 310-317.
- [37] S. Morales-Torres, A.M.T. Silva, F.J. Maldonado-Hódar, B.F. Machado, A.F. Pérez-Cadenas, J.L. Faria, J.L. Figueiredo, F. Carrasco-Marín, *Applied Catalysis B: Environmental* 105 (2011) 86-94.
- [38] H.T. Gomes, S.M. Miranda, M.J. Sampaio, A.M.T. Silva, J.L. Faria, *Catalysis Today* 151 (2010) 153-158.
- [39] P.C.C. Faria, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, *Applied Catalysis B: Environmental* 79 (2008) 237-243.
- [40] K.H. Kim, S.K. Ihm, *Journal of Hazardous Materials* 186 (2011) 16-34.
- [41] A. Santos, P. Yustos, T. Cordero, S. Gomis, S. Rodríguez, F. García-Ochoa, *Catalysis Today* 102-103 (2005) 213-218.
- [42] T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, J. Bedia, S. Gomis, P. Yustos, F. García-Ochoa, A. Santos, *Applied Catalysis B: Environmental* 81 (2008) 122-131.
- [43] J.P.S. Sousa, A.M.T. Silva, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *Separation Science and Technology* 45 (2010) 1546-1554.
- [44] S. Yang, X. Li, W. Zhu, J. Wang, C. Descorme, *Carbon* 46 (2008) 445-452.

- [45] A. Rey, J.A. Zazo, J.A. Casas, A. Bahamonde, J.J. Rodríguez, *Applied Catalysis A: General* 402 (2011) 146-155.
- [46] P.M. Álvarez, J.F. García-Araya, F.J. Beltrán, I. Giráldez, J. Jaramillo, V. Gómez-Serrano, *Carbon* 44 (2006) 3102-3112.
- [47] F.J. Beltrán, J.F. García-Araya, I. Giráldez, *Applied Catalysis B: Environmental* 63 (2006) 249-259.
- [48] A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, *Carbon* 32 (1994) 23-29.
- [49] T.G. Alkhozov, A.E. Lisovskii, Y.A. Ismailov, A.I. Kozharov, *Kinet Catal* 19 (1978) 482-485.
- [50] R.S. Drago, K. Jurczyk, *Applied Catalysis A, General* 112 (1994) 117-124.
- [51] G.C. Grunewald, R.S. Drago, *Journal of the American Chemical Society* 113 (1991) 1636-1639.
- [52] M.S. Kane, L.C. Kao, R.K. Mariwala, D.F. Hilscher, H.C. Foley, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 35 (1996) 3319-3331.
- [53] M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, *Carbon* 40 (2002) 2393-2401.
- [54] Y. Iwasawa, H. Nobe, S. Ogasawara, *Journal of Catalysis* 31 (1973) 444-449.
- [55] J.A. Maciá-Agulló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, U. Wild, D.S. Su, R. Schlögl, *Catalysis Today* 102-103 (2005) 248-253.
- [56] M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, J.J.M. Órfão, P. Serp, P. Kalck, Y. Kihn, *Carbon* 42 (2004) 2807-2813.
- [57] N. Keller, N.I. Maksimova, V.V. Roddatis, M. Schur, G. Mestl, Y.V. Butenko, V.L. Kuznetsov, R. Schlögl, *Angewandte Chemie - International Edition* 41 (2002) 1885-1888.
- [58] G. Mestl, N.I. Maksimova, N. Keller, V.V. Roddatis, R. Schlögl, *Angewandte Chemie - International Edition* 40 (2001) 2066-2068.
- [59] D.S. Su, N. Maksimova, J.J. Delgado, N. Keller, G. Mestl, M.J. Ledoux, R. Schlögl, *Catalysis Today* 102-103 (2005) 110-114.

- [60] D. Su, N.I. Maksimova, G. Mestl, V.L. Kuznetsov, V. Keller, R. Schlögl, N. Keller, *Carbon* 45 (2007) 2145-2151.
- [61] Z.J. Sui, J.H. Zhou, Y.C. Dai, W.K. Yuan, *Catalysis Today* 106 (2005) 90-94.
- [62] P. Michorczyk, P. Kuśtrowski, P. Niebrzydowska, A. Wach, *Applied Catalysis A: General* 445-446 (2012) 321-328.
- [63] J.D.D. Velasquez, L.A.C. Suarez, J.L. Figueiredo, *Applied Catalysis A: General* 311 (2006) 51-57.
- [64] J. Zhang, X. Liu, R. Blume, A. Zhang, R. Schlögl, S.S. Dang, *Science* 322 (2008) 73-77.
- [65] F.J. Maldonado-Hódar, L.M. Madeira, M.F. Portela, *Applied Catalysis A: General* 178 (1999) 49-60.
- [66] J. Bedia, J.M. Rosas, D. Vera, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Catalysis Today* 158 (2010) 89-96.
- [67] R.J. White, V. Budarin, R. Luque, J.H. Clark, D.J. Macquarrie, *Chemical Society Reviews* 38 (2009) 3401-3418.
- [68] V. Budarin, J.H. Clark, J.J.E. Hardy, R. Luque, K. Milkowski, S.J. Tavener, A.J. Wilson, *Angewandte Chemie International Edition* 45 (2006) 3782-3786.
- [69] V.L. Budarin, J.H. Clark, R. Luque, D.J. Macquarrie, *Chemical Communications* 0 (2007) 634-636.
- [70] V.L. Budarin, J.H. Clark, R. Luque, D.J. Macquarrie, A. Koutinas, C. Webb, *Green Chemistry* 9 (2007) 992-995.
- [71] M. Hara, T. Yoshida, A. Takagaki, T. Takata, J.N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, *Angewandte Chemie International Edition* 43 (2004) 2955-2958.
- [72] M. Okamura, A. Takagaki, M. Toda, J.N. Kondo, K. Domen, T. Tatsumi, M. Hara, S. Hayashi, *Chemistry of Materials* 18 (2006) 3039-3045.
- [73] A. Onda, T. Ochi, K. Yanagisawa, *Top Catal* 52 (2009) 801-807.
- [74] F. Duarte, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Pérez-Cadenas, L.M. Madeira, *Applied Catalysis B: Environmental* 85 (2009) 139-147.

- [75] F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, in: P. Serp, J.L. Figueiredo (Eds.), *Carbon materials for catalysis*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2009, pp. 131-155.
- [76] C.A. Leon y Leon, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic, *Carbon* 30 (1992) 797-811.
- [77] M.C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, C.S.-M. De Lecea, H. Yamashita, M. Anpo, *Carbon* 33 (1995) 3-13.
- [78] M.A. Fraga, E. Jordão, M.J. Mendes, M.M.A. Freitas, J.L. Faria, J.L. Figueiredo, *Journal of Catalysis* 209 (2002) 355-364.
- [79] A. Sepulveda-Escribano, F. Coloma, F. Rodríguez-Reinoso, *Applied Catalysis A: General* 173 (1998) 247-257.
- [80] F.J. Derbyshire, V.H.J. de Beer, G.M.K. Abotsi, A.W. Scaroni, J.M. Solar, D.J. Skrovaneck, *Applied Catalysis* 27 (1986) 117-131.
- [81] C. Prado-Burguete, A. Linares-Solano, F. Rodríguez-Reinoso, C.S.-M. de Lecea, *Journal of Catalysis* 115 (1989) 98-106.
- [82] F. Coloma, A. Sepulveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso, *Applied Catalysis A: General* 150 (1997) 165-183.
- [83] V.H.J. de Beer, F.J. Derbyshire, C.K. Groot, R. Prins, A.W. Scaroni, J.M. Solar, *Fuel* 63 (1984) 1095-1100.
- [84] C. Freire, A.R. Silva, in: P. Serp, J.L. Figueiredo (Eds.), *Carbon materials for catalysis*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2009, pp. 267-307.
- [85] A.R. Silva, J.L. Figueiredo, C. Freire, B. De Castro, *Catalysis Today* 102-103 (2005) 154-159.
- [86] P.C. L'Argentière, E.A. Cagnola, D.A. Liprandi, M.C. Román-Martínez, C. Salinas-Martínez De Lecea, *Applied Catalysis A: General* 172 (1998) 41-48.
- [87] L. Lemus-Yegres, I. Such-Basáñez, C.S.M. De Lecea, P. Serp, M.C. Román-Martínez, *Carbon* 44 (2006) 605-608.
- [88] A.R. Silva, M. Martins, M.M.A. Freitas, A. Valente, C. Freire, B. De Castro, J.L. Figueiredo, *Microporous and Mesoporous Materials* 55 (2002) 275-284.

- [89] N. Mahata, A.R. Silva, M.F.R. Pereira, C. Freire, B. de Castro, J.L. Figueiredo, *Journal of Colloid and Interface Science* 311 (2007) 152-158.
- [90] F. Maia, N. Mahata, B. Jarrais, A.R. Silva, M.F.R. Pereira, C. Freire, J.L. Figueiredo, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 305 (2009) 135-141.
- [91] A.R. Silva, C. Freire, B. De Castro, *Carbon* 42 (2004) 3027-3030.
- [92] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, P. Serp, P. Kalck, P.V. Samant, J.B. Fernandes, *Carbon* 44 (2006) 2516-2522.
- [93] M.N. Padilla-Serrano, F.J. Maldonado-Hódar, C. Moreno-Castilla, *Applied Catalysis B: Environmental* 61 (2005) 253-258.
- [94] W.Y. Lin, K. Rajeshwar, *Journal of The Electrochemical Society* 144 (1997) 2751-2756.
- [95] E. van Steen, F.F. Prinsloo, *Catalysis Today* 71 (2002) 327-334.
- [96] C. Moreno-Castilla, M.A. Salas-Peregrín, F.J. López-Garzón, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 95 (1995) 223-233.
- [97] C. Moreno-Castilla, A.n.F. Pérez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hódar, F. Carrasco-Marín, *Carbon* 41 (2003) 863-866.
- [98] C. Moreno-Castilla, F. José Maldonado-Hódar, J. Rivera-Utrilla, E. Rodríguez-Castellón, *Applied Catalysis A: General* 183 (1999) 345-356.
- [99] Z. Liu, S. Shi, Y. Li, *Chemical Engineering Science* 65 (2010) 12-17.
- [100] H. Shui, Z. Chen, Z. Wang, D. Zhang, *Fuel* 89 (2010) 67-72.
- [101] J. Wang, M. Jiang, Y. Yao, Y. Zhang, J. Cao, *Fuel* 88 (2009) 1572-1579.
- [102] A.W. Bhutto, A.A. Bazmi, G. Zahedi, *Progress in Energy and Combustion Science* 39 (2013) 189-214.
- [103] F.J. Maldonado-Hódar, J. Rivera-Utrilla, A.M. Mastral-Lamarca, M.A. Ferro-García, *Fuel* 74 (1995) 818-822.
- [104] F.J. Maldonado-Hodár, J. Rivera-Utrilla, A.M. Mastral, M.T. Izquierdo, *Fuel* 74 (1995) 1709-1715.

- [105] J. Rivera-Utrilla, F.J. Maldonado-Hodar, A.M. Mastral, M.C. Mayoral, *Energy and Fuels* 9 (1995) 319-323.
- [106] M.A. Álvarez-Merino, M.F. Ribeiro, J.M. Silva, F. Carrasco-Marín, F.J. Maldonado-Hódar, *Environmental Science & Technology* 38 (2004) 4664-4670.
- [107] S. Morales-Torres, A.F. Pérez-Cadenas, F. Kapteijn, F. Carrasco-Marín, F.J. Maldonado-Hódar, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 411-419.
- [108] A.F. Pérez-Cadenas, S. Morales-Torres, F. Kapteijn, F.J. Maldonado-Hódar, F. Carrasco-Marín, C. Moreno-Castilla, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 77 (2008) 272-277.
- [109] A.F. Pérez-Cadenas, S. Morales-Torres, F.J. Maldonado-Hódar, F. Carrasco-Marín, *Applied Catalysis A: General* 366 (2009) 282-287.
- [110] F.J. Maldonado-Hódar, C. Moreno-Castilla, A.F. Pérez-Cadenas, *Applied Catalysis B: Environmental* 54 (2004) 217-224.
- [111] A. Boyano, M.J. Lázaro, C. Cristiani, F.J. Maldonado-Hodar, P. Forzatti, R. Moliner, *Chemical Engineering Journal* 149 (2009) 173-182.
- [112] R.A. Catalão, F.J. Maldonado-Hódar, A. Fernandes, C. Henriques, M.F. Ribeiro, *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (2009) 135-141.
- [113] B. Tryba, M. Piszcz, B. Grzmił, A. Pattek-Janczyk, A.W. Morawski, *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 111-119.
- [114] A. Quintanilla, A.F. Fraile, J.A. Casas, J.J. Rodríguez, *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 582-588.
- [115] J.H. Ramirez, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Pérez-Cadenas, C. Moreno-Castilla, C.A. Costa, L.M. Madeira, *Applied Catalysis B: Environmental* 75 (2007) 312-323.
- [116] F. Duarte, F.J. Maldonado-Hódar, L.M. Madeira, *Applied Catalysis B: Environmental* 103 (2011) 109-115.
- [117] F. Duarte, F.J. Maldonado-Hódar, L.M. Madeira, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 9218-9226.

- [118] F.M. Duarte, F.J. Maldonado-Hódar, L.M. Madeira, *Applied Catalysis A: General* 458 (2013) 39-47.
- [119] I. Mesquita, L.C. Matos, F. Duarte, F.J. Maldonado-Hódar, A. Mendes, L.M. Madeira, *Journal of Hazardous Materials* 237-238 (2012) 30-37.
- [120] J. Levec, A. Pintar, *Catalysis Today* 124 (2007) 172-184.
- [121] F. Stüber, J. Font, A. Fortuny, C. Bengoa, A. Eftaxias, A. Fabregat, *Top Catal* 33 (2005) 3-50.
- [122] E. Castillejos-López, A. Maroto-Valiente, D.M. Nevskaja, V. Muñoz, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Catalysis Today* 143 (2009) 355-363.
- [123] S. Cao, G. Chen, X. Hu, P.L. Yue, *Catalysis Today* 88 (2003) 37-47.
- [124] H.T. Gomes, P.V. Samant, P. Serp, P. Kalck, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, *Applied Catalysis B: Environmental* 54 (2004) 175-182.
- [125] J. García, H.T. Gomes, P. Serp, P. Kalck, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, *Carbon* 44 (2006) 2384-2391.
- [126] A. Quintanilla, J.A. Casas, J.A. Zazo, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez, *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006) 115-120.
- [127] A. Quintanilla, N. Menéndez, J. Tornero, J.A. Casas, J.J. Rodríguez, *Applied Catalysis B: Environmental* 81 (2008) 105-114.
- [128] H.T. Gomes, P. Serp, P. Kalck, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, *Top Catal* 33 (2005) 59-68.
- [129] G. Ovejero, J.L. Sotelo, M.D. Romero, A. Rodríguez, M.A. Ocaña, G. Rodríguez, J. García, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 2206-2212.
- [130] C.M. Hung, *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) 1314-1320.
- [131] H.T. Gomes, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, *Catalysis Today* 124 (2007) 254-259.

- [132] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Catalysis Today* 147 (2009) 1-59.
- [133] S. Gupta, M. Tripathi, *Chin. Sci. Bull.* 56 (2011) 1639-1657.
- [134] R. Leary, A. Westwood, *Carbon* 49 (2011) 741-772.
- [135] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, *Applied Catalysis B: Environmental* 125 (2012) 331-349.
- [136] J.L. Faria, W. Wang, in: P. Serp, J.L. Figueiredo (Eds.), *Carbon materials for catalysis*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2009, pp. 267-307.
- [137] S. Morales-Torres, L.M. Pastrana-Martínez, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, A.M.T. Silva, *Applied Surface Science* 275 (2012) 361-368.
- [138] S. Morales-Torres, L.M. Pastrana-Martínez, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, A.M.T. Silva, *Environmental Science and Pollution Research* 19 (2012) 3676-3687.
- [139] L.M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, V. Likodimos, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, P. Falaras, A.M.T. Silva, *Applied Catalysis B: Environmental* 123-124 (2012) 241-256.
- [140] C.G. Silva, J.L. Faria, *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2010) 81-89.
- [141] R.R.N. Marques, M.J. Sampaio, P.M. Carrapiço, C.G. Silva, S. Morales-Torres, G. Dražić, J.L. Faria, A.M.T. Silva, *Catalysis Today* 209 (2012) 108-115.
- [142] L.M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, G.E. Romanos, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, P. Falaras, A.M.T. Silva, *Applied Catalysis B: Environmental* 142-143 (2013) 101-111.
- [143] J. Matos, J. Laine, J.M. Herrmann, *Applied Catalysis B: Environmental* 18 (1998) 281-291.
- [144] L.M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, A.G. Kontos, N.G. Moustakas, J.L. Faria, J.M. Doña-Rodríguez, P. Falaras, A.M.T. Silva, *Chemical Engineering Journal* 224 (2013) 17-23.

- [145] C. Lettmann, K. Hildenbrand, H. Kisch, W. Macyk, W.F. Maier, *Applied Catalysis B: Environmental* 32 (2001) 215-227.
- [146] J. Álvarez-Rodríguez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, E. Gallegos-Suarez, A. Arcoya, *Chemical Engineering Journal* 204-206 (2012) 169-178.
- [147] B.F. Machado, S. Morales-Torres, A.F. Pérez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hódar, F. Carrasco-Marín, A.M.T. Silva, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, *Applied Catalysis A: General* 425-426 (2012) 161-169.
- [148] V. Calvino-Casilda, R.M. Martín-Aranda, A.J. López-Peinado, *Applied Catalysis A: General* 398 (2011) 73-81.
- [149] S. Ferrera-Escudero, E. Perozo-Rondón, V. Calvino-Casilda, B. Casal, R.M. Martín-Aranda, A.J. López-Peinado, C.J. Durán-Valle, *Applied Catalysis A: General* 378 (2010) 26-32.
- [150] V. Calvino, M. Picallo, A.J. López-Peinado, R.M. Martín-Aranda, C.J. Durán-Valle, *Applied Surface Science* 252 (2006) 6071-6074.
- [151] V. Calvino-Casilda, R.M. Martín-Aranda, A.J. López-Peinado, I. Sobczak, M. Ziolek, *Catalysis Today* 142 (2009) 278-282.
- [152] A.R. Silva, J.L. Figueiredo, C. Freire, B. de Castro, *Microporous and Mesoporous Materials* 68 (2004) 83-89.
- [153] M.A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, C. Moreno-Castilla, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 67 (1996) 183-189.