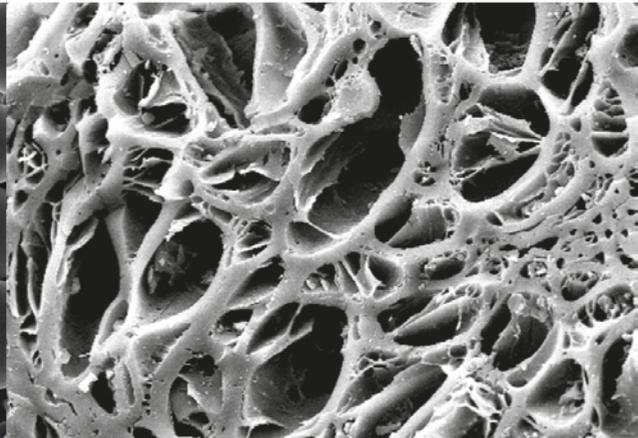




Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón

Miguel Ángel Álvarez Merino
Francisco Carrasco Marín
Francisco José Maldonado Hódar



un
i Universidad
Internacional
de Andalucía
A

www.unia.es



Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón

(Editores)

Miguel Ángel Álvarez Merino

Francisco Carrasco Marín

Francisco José Maldonado Hódar

EDITAN:

UNIVERSIDAD INTERNACIONAL DE ANDALUCÍA

Monasterio de Santa María de las Cuevas.

Calle Américo Vespucio, 2.

Isla de la Cartuja. 41092 Sevilla

www.unia.es

COORDINACIÓN DE LA EDICIÓN:

Miguel Angel Álvarez Merino

Francisco Carrasco Marin

Francisco José Maldonado Hodar

COPYRIGHT DE LA PRESENTE EDICIÓN:

Universidad Internacional de Andalucía

COPYRIGHT: Los autores

FECHA: 2014

ISBN: 978-84-7993-247-3

Índice

Prólogo	11
CAPÍTULO I	17
CARBONES ACTIVADOS	17
1. El carbón activado	18
2. Estructura, principales características y tipos	20
2.1. Carbono: hibridación y estructuras	20
2.2. Estructura del carbón activado	21
2.3. Características	25
2.4. Tipos de carbón activado	26
3. Precursores	28
4. Preparación de los carbones activados	31
4.1. Activación física	31
4.2. Activación química	34
4.3. Influencia del precursor y la activación física	36
4.4. Influencia del precursor y la activación química	41
4.5. Comparación entre actividad física y química	45
5. Aspecto de los carbones activados	46
6. Costes	48
7. Manejo y seguridad	50
8. Perspectivas	50
9. Referencias	52
CAPÍTULO II	61
TAMICES MOLECULARES DE CARBÓN	61
1. Introducción	63
2. Mecanismos de separación	64
2.1. Difusión Molecular	65
2.2. Difusión de Knudsen	65
2.3. Difusión superficial	65
2.4. Difusión activada	66
3. Tamices moleculares de carbón	67
4. Caracterización de tamices moleculares de carbón	71
4.1. Caracterización mediante isothermas de adsorción de gases	71
4.2. Caracterización mediante cinética de adsorción	75
5. Síntesis	76
5.1. Modificación de la porosidad por CVD (descomposición de hidrocarburos)	77

5.1.1. Descomposición de metano (de la Casa-Lillo, 2002)	78
5.1.2. Descomposición de breas (Lozano-Castelló 2005)	83
5.2. Modificación por tratamiento térmico (de la Casa-Lillo, 1999)	86
5.3. Carbonización de un precursor carbonoso	87
5.3.1. Pirólisis de un precursor carbonoso: Fibras de carbón de uso general como tamices moleculares de carbón (de la Casa-Lillo, 1998)	89
6. Aplicación en la separación de gases	94
6.1. Separación de aire	97
7. Conclusiones	100
8. Bibliografía	101
CAPÍTULO III	109
GRAFITO Y GRAFENO	109
1. Introducción	111
2. Materiales de carbono	112
3. El grafito	117
3.1. Tipos de grafito	118
3.2. Propiedades del grafito	119
3.3. Aplicaciones tradicionales del grafito	121
4. El grafeno	122
4.1. Propiedades del grafeno	123
4.2. Síntesis del grafeno	124
4.3. Aplicaciones y perspectivas de futuro	131
Referencias	134
CAPÍTULO IV	139
NANOTUBOS DE CARBONO: ESTRUCTURA, PROPIEDADES Y QUÍMICA	139
1. Introducción	141
2. Estructura	141
3. Propiedades	143
3.1. Propiedades Mecánicas	143
3.2. Propiedades Eléctricas y Térmicas	144
4. Producción de Nanotubos	146
4.2. Producción mediante ablación láser	150
4.3. Producción Mediante CVD	151
5. Purificación y Tratamientos	155
5.1. Métodos de purificación química	155
5.2. Métodos de purificación física	158

6. Funcionalización	161
6.1. Funcionalización Covalente	162
6.2. Funcionalización no Covalente	165
6.3. Funcionalización con nanopartículas metálicas	166
7. Materiales Compuestos Poliméricos	168
7.1. Preparación de materiales compuestos	169
8. Conclusiones	173
9. Bibliografía	173
CAPÍTULO V	195
CARACTERIZACIÓN TEXTURAL Y QUÍMICA DE MATERIALES DE CARBÓN	195
1. Introducción	197
2. Origen y tipos de poros	198
3. Caracterización textural	201
3.1. Adsorción física de gases y vapores	201
3.1.1. Ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET)	207
3.1.2. Ecuación de Dubinin- Radushkevich	208
3.1.3. Método α_s de Sing	210
3.1.4. Método BJH	211
3.2. Estudio de la macro y mesoporosidad:	
Porosimetría de mercurio	212
3.3. Medidas de densidad	213
4. Química superficial	214
5. Bibliografía	223
CAPÍTULO VI	229
APLICACIONES DE LOS MATERIALES DE CARBÓN EN CATÁLISIS	229
1. Introducción	231
2. El carbón como catalizador	233
2.1. Reacciones catalizadas por materiales de carbón con implicaciones medioambientales	235
2.1.1. Eliminación de contaminantes gaseosos, SH_2 , SO_x y NO_x	235
2.1.2. Oxidación de contaminantes orgánicos en fase líquida	236
2.2. Reacciones catalizadas por materiales de carbón con implicaciones en química fina	239
2.2.1. Deshidrogenación oxidativa de hidrocarburos	239
2.2.2. Catálisis ácida en fase líquida	240
3. El carbón como soporte de catalizadores	242
3.1. Preparación de catalizadores soportados	244
3.1.1. Impregnación	244

3.1.2. Adsorción en disolución	244
3.1.3. Deposición – precipitación	245
3.1.4. Adsorción / deposición desde la fase vapor	245
3.1.5. Anclaje de compuestos de coordinación	245
3.1.6. Pretratamientos y obtención de la fase activa	246
3.2. Catalizadores Metal/Carbón usados en reacciones con implicaciones energéticas	247
3.2.1. Reacciones de hidrogenación para obtención de hidrocarburos	247
3.2.2. Reacciones de isomerización de hidrocarburos	247
3.2.3. Gasificación y licuefacción del carbón	248
3.3. Catalizadores Metal/Carbón usados en reacciones con implicaciones medioambientales	249
3.3.1. Eliminación de contaminantes gaseosos, COVs y NO _x	249
3.3.2. Eliminación de contaminantes orgánicos en fase líquida	251
3.4. Catalizadores Metal/Carbón usados en reacciones con implicaciones en química fina	256
4. Desactivación de catalizadores	258
5. Conclusiones y perspectivas futuras	260
6. Referencias	262
CAPÍTULO VII	273
PARTICIPACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO EN PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE FÁRMACOS PRESENTES EN LAS AGUAS	273
1. Contaminación del agua	275
2. Detección de fármacos en las aguas	277
3. Sistemas de tratamiento de las aguas	281
3.1. Sistemas de tratamiento primario	282
3.2. Sistemas de tratamiento secundario	283
3.3. Sistemas de tratamiento terciario	283
3.3.1. Adsorción sobre carbón activado	285
3.3.2. Participación del carbón activado en procesos de oxidación avanzada	295
3.3.2.1. Procesos avanzados de oxidación basados en el uso simultáneo de ozono y carbón activado	296
3.3.2.2. Procesos avanzados de oxidación basados en radiación UV y carbón activado	305
3.3.2.3. Procesos avanzados de oxidación/reducción basados en la utilización de radiación gamma y carbón activado	313

4. Conclusiones	318
Agradecimientos	319
Bibliografía	319
CAPÍTULO VIII	325
ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA ELÉCTRICA EN MATERIALES CARBONOSOS	325
1. Introducción	327
2. Formas de Almacenamiento de Energía	327
2.1. Procesos farádicos y electrostáticos	327
2.2. Baterías y pilas de combustible	328
2.3. Condensadores	333
3. Supercondensadores	334
3.1. Modelos de la doble capa eléctrica	336
3.2. Características de los supercondensadores	340
3.2.1. Energía almacenada	340
3.2.2. Resistencia equivalente en serie	341
3.2.3. Voltaje	342
3.2.4. Capacidad	342
3.2.4.1. Determinación de la capacidad	343
3.2.5. Tipos de configuraciones del condensador	347
3.2.5.1. Condensador asimétrico	347
3.2.5.2. Condensador híbrido	348
4. Contribución a la capacidad de la doble capa eléctrica: porosidad y área superficial	349
5. Contribución de la química superficial	352
5.1. Grupos funcionales oxigenados	352
5.2. Grupos funcionales nitrogenados	353
6. Supercondensadores híbridos asimétricos	355
6.1. Optimización de un condensador híbrido asimétrico	356
6.2. Estudio de un condensador híbrido asimétrico	356
7. Conclusiones	361
8. Agradecimientos	363
9. Referencias	363
CAPÍTULO IX	369
MODIFICACIÓN DE NANOFORMAS DE CARBONO MEDIANTE MÉTODOS NO CONVENCIONALES. APLICACIONES EN NANOMEDICINA	369
1. Nanoestructuras de carbono	371
1.1. Formas alotrópicas del carbono	372
2. Funcionalización de nanoestructuras de carbono	376
2.1. Funcionalización no covalente	377

2.2. Funcionalización covalente	379
2.2.1. Adición radicalica	380
2.2.2. Cicloadición 1,3-dipolar	380
3. La radiación microondas	381
3.1. Efecto de la radiación microondas sobre nanoestructuras de carbono	383
3.2. Purificación y modificación de nanoestructuras de carbono	385
3.3. Funcionalización covalente de nanoestructuras de carbono mediante radiación microondas	388
4. Mecanoquímica	392
4.1. Procesos mecanoquímicos en nanomateriales de carbono	393
CAPÍTULO X	399
MATERIALES COMPUESTOS BASADOS EN FIBRAS DE CARBONO	399
Aplicaciones Aeronauticas	399
1. Introduccion	401
2. Materiales compuestos	404
3. Defectologia	418
4. Procesos	419
5. Innovacion industrial	425



Prólogo

Estimados lectores:

Este texto surge como compendio del material docente preparado para el curso “Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón” impartido en la Sede Antonio Machado (Baeza) de la Universidad Internacional de Andalucía (UNIA) del 5 al 9 de noviembre de 2012. Dicho curso se planteó por el Grupo Español del Carbón (GEC) para favorecer el conocimiento de las tecnologías en las que dichos materiales están involucrados. Desde el principio, nos planteamos un curso con un alto grado de interdisciplinariedad en los contenidos impartidos, con el objetivo de despertar el interés del máximo número de personas y de esta manera finalmente contamos con la asistencia de numerosos estudiantes de tercer ciclo (Máster y Doctorado) procedentes de diversas Universidades y Centros de Investigación del CSIC.

El libro que tienen en las manos está estructurado, igual que el curso del que procede, en dos partes claramente diferenciadas pero necesariamente complementarias. La primera parte (Capítulos I a V) están dedicados a los métodos de síntesis de los distintos tipos de materiales de carbón, desde los clásicos carbones activados a otros materiales más específicos como los geles, nanotubos o el grafeno, tan de moda actualmente. Se ha prestado especial atención a la presentación de las técnicas de caracterización de materiales y análisis de resultados, tanto en cuanto a su textura porosa como a sus propiedades químicas, pues sobre ambos pilares descansan las posibles aplicaciones de los materiales previamente preparados. Así, el segundo bloque de capítulos (Capítulo VI al X) está dedicado a poner de manifiesto la importancia tecnológica de los materiales de carbón. De nada valdría la preparación de dichos materiales sin una aplicación práctica. Sin embargo, los materiales de carbón vienen siendo usados desde la prehistoria como fuente de energía o como componentes de diversos consumibles en áreas tan diversas como la pintura, la medicina, etc. Nótese que los requerimientos actuales que la sociedad reclama son los mismos: fuentes de energía eficientes, limpias y baratas, materiales de construcción o fabricación con propiedades adecuadas, la conservación del medio ambiente, los avances médicos, etc, y en definitiva, todos aquellos procesos que incrementen nuestra calidad de vida. En este sentido se estudiaron también las aplicaciones de los materiales de carbón en diversas tecnologías claramente involucradas en tal fin, como son la fabricación de materiales compuestos para la aeronáutica, las aplicaciones

biomédicas, los procesos de descontaminación ambiental, la separación y purificación de sustancias, el desarrollo de dispositivos electrónicos para la generación y almacenamiento de energía o los procesos catalíticos. Valga como ejemplo, que más del 90 % de los procesos industriales son catalizados, y que en ellos, los materiales de carbón juegan un papel importante.

Nos sentimos muy satisfechos del resultado del curso tanto por la dedicación de los distintos ponentes y la calidad de sus conferencias, como por el grado de satisfacción puesto de manifiesto por los alumnos. A ello ha contribuido, sin lugar a dudas, el esfuerzo mostrado por los profesionales de la UNIA que nos ha permitido disponer de todos los medios técnicos y humanos necesarios, así como, trabajar en un entorno único. Hemos intentado que todo ello quede recogido en este libro que recoge un resumen de los tres aspectos generales relacionados con los materiales de carbón: síntesis, caracterización y aplicaciones. Finalmente, agradecer la participación y esfuerzo a todos aquellos que con su trabajo, dedicación e interés, han hecho posible este libro.

Noviembre de 2013

M.A. Álvarez Merino
F. Carrasco Marín
F.J. Maldonado Hódar



CAPÍTULO I

Carbones Activados

María Teresa Izquierdo y Begoña Rubio

Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC

1. El carbón activado.

El carbón activado es un material de carbón compuesto principalmente por el elemento carbono. Según la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), un carbón activado es un material carbonoso poroso (char) que ha sido sometido a reacción con gases, en ocasiones con agentes químicos, durante o después de la carbonización para aumentar sus propiedades adsorptivas.

El ICCCT (siglas en inglés del Comité Internacional para la Caracterización y la Terminología del Carbón) establece definiciones en español de diferentes términos relacionados con los materiales de carbón, estableciendo que «el carbón activado es un material de carbón poroso, un carbonizado que se ha sometido a reacción con gases, a veces con la adición de productos químicos como el $ZnCl_2$, durante (o después) el proceso de carbonización con el objeto de aumentar su porosidad» (Rodríguez Reinoso, 1989). Aunque se puede encontrar en algunas definiciones o descripciones de carbón activado el concepto de microcristalinidad, éste ha sido ampliamente debatido (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006).

El uso de los materiales de carbón se remonta tan atrás en la historia, que no se puede establecer exactamente su origen.

Antes del uso de lo que hoy llamamos carbón activado, ya se utilizaban carbonizados de madera y carbón mineral o simplemente materiales de carbón parcialmente desvolatilizados. Los egipcios y sumerios utilizaban char de madera para la reducción de minerales de Zn y Sn para la fabricación de bronce unos 3750 aC y la aplicación de los chares con fines medicinales data del 1550 aC. Hay referencias alrededor de 450 aC de que Hipócrates espolvoreaba chares en polvo en las heridas gangrenadas, para evitar el olor; además recomendaba el filtrado del agua antes de su consumo. En este sentido, en los barcos fenicios se almacenaba el agua en barriles de madera carbonizados, práctica que continuó hasta el siglo XVIII como forma de prolongar el suministro de agua potable en viajes de larga duración.

Ya en nuestra era, en 1773, el químico sueco K.W. Scheele fue el primero en observar la adsorción de gases en carbonizados. En 1786, J.T. Lowitz realizó pruebas de decoloración de disoluciones, proporcionando un estudio sistemático de la adsorción en fase líquida y, poco después, se utilizó por primera vez el carbón activado como

decolorante en la industria azucarera en Inglaterra. Este hecho marcó el inicio de la investigación de carbones activados en fase líquida, de forma que, durante 18 años, esta aplicación permaneció en secreto, hasta que apareció una patente británica en 1812 para esta aplicación. En 1817 aparece la primera patente de regeneración térmica del carbón activado. Sin embargo, hasta 1854 no aparece la primera aplicación a gran escala del carbón activado en fase gas: el alcalde de Londres ordena la instalación de filtros de char de madera en todos los sistemas de ventilación del alcantarillado para eliminar malos olores, mientras que en 1872 se empiezan a utilizar máscaras de gas con filtros de carbón activado en las industrias químicas para prevenir la inhalación de vapores de mercurio. Pero no es hasta 1881 cuando H. Kayser utiliza por primera vez el término adsorción.

Hay que esperar hasta 1901 para que aparezcan patentados varios métodos de producción de carbón activado tal y como lo conocemos actualmente. Su autor, R. von Ostrejko, que puede considerarse el padre o inventor de los carbones, patentó dos métodos para producir carbones activados: uno basado en la carbonización de materiales lignocelulósicos con cloruros metálicos (la base de la activación química) y otro basado en la gasificación suave de chares con vapor de agua o dióxido de carbono (base de la activación física). Patentó también equipamiento específico para producir carbones activados.

A principios del siglo XX se inaugura la primera planta industrial de producción de carbón activado en Alemania. Después de esta aparecen más, cuya producción estaba principalmente destinada a la decoloración.

La I Guerra Mundial estimuló tanto la producción como la aplicación de los carbones activados. El uso de gases nocivos por parte de los alemanes hizo que los aliados desarrollaran máscaras de gases. El desarrollo de la sociedad en el siglo XX, y como consecuencia de la revolución industrial, afectó también a la producción y aplicaciones de los carbones activados, especialmente en la segunda mitad del siglo al comenzar a establecerse requisitos de calidad en las aguas, aire y las necesidades de recuperación de productos químicos.

Actualmente los carbones activados se utilizan en numerosas aplicaciones, mostrándose en la Tabla 1 un resumen de éstas.

Tabla 1. Principales usos de los carbones activados.

USO FASE GAS	USO FASE LÍQUIDA
<p><i>-Recuperación de disolventes</i> Industrias de adhesivos, pinturas, petroquímicas, colorantes. Acetonas, benceno, éteres, tolueno, THF..</p> <p><i>-Purificación de gases</i> Eliminación de sulfuro de hidrógeno, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno; separación de gases; recuperación de vapores de gasolina, de CFC, vapores de mercurio; sistemas de aire acondicionado, filtros de cigarrillos; mascarillas; adsorbentes centrales nucleares, control de emisión de gases en coches; eliminación de ozono; almacenamiento de gases (hidrógeno, metano,...).</p>	<p><i>-Procesos químicos</i> Decoloración y purificación de numerosos líquidos orgánicos; eliminación de cianuros y otros tóxicos.</p> <p><i>-Tratamiento de aguas</i> Para aguas potables; para aguas municipales; tratamiento de aguas subterráneas; para aguas industriales (alrededor del 80% de las sustancias tóxicas referidas en las Listas I y II de la UE y de las sustancias peligrosas incluidas en las directivas 76/464/EEC y 86/280/EE son adsorbidas por los carbones activos en las plantas de tratamiento de aguas residuales industriales).</p> <p><i>-Farmacéuticos</i> Recuperación de vitaminas, antibióticos y esteroides.</p>

2. Estructura, principales características y tipos.

El elemento carbono, con un número atómico de 6, posee una configuración electrónica $[\text{He}]2s^22p^2$ que le proporciona unas posibilidades de enlace consigo mismo, dando lugar a diferentes formas alotrópicas, o con otros elementos.

2.1. Carbono: hibridación y estructuras.

Los átomos de carbono pueden adoptar tres tipos de hibridación de orbitales: sp^3 , sp^2 y sp , que dan lugar a tres estructuras básicas del carbono: diamante, grafito y carbinos, respectivamente.

La estructura del carbón activado suele ser estudiada por comparación de la estructura del grafito (Figura 1).

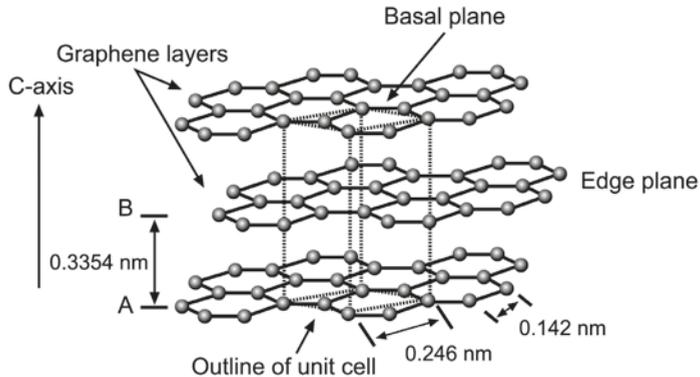


Figura 1. Estructura de grafito hexagonal con enlace trigonal plano entre las capas de grafeno (adaptado de Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006).

El grafito tiene una estructura consistente en láminas de átomos de carbono (grafenos) que forman un sistema de anillos condensado plano. Los grafenos se unen entre sí en la dirección del eje z mediante un enlace de tipo metálico de muy baja energía (del orden de magnitud de las fuerzas de van der Waals). La forma de apilamiento de los grafenos de forma estable es hexagonal y se muestra en la Figura 1. En este grafito hexagonal las capas no se colocan inmediatamente encima y abajo unas de otras, sino que se desplazan para formar una secuencia ABABAB. La densidad del grafito hexagonal es aprox 2,25 g/cm³, la distancia entre capas es 0,335 nm y la distancia entre dos átomos de carbono es de 0,142 nm. Dentro de las capas, el enlace es trigonal sp²-hibrido Σ -enlace con enlaces π deslocalizados. El espaciado entre capas, mayor que la distancia entre dos carbonos enlazados, indica que no hay enlace entre capas, las fuerzas de atracción se limitan a enlaces tipo Van der Waals.

2.2. Estructura del carbón activado

En la Figura 2 se representa un diagrama ternario de las formas alotrópicas del carbono. A lo largo de los lados del triángulo aparecen formas con grado de hibridación intermedio spⁿ, tales como los fullerenos y nanotubos (2 < n < 3), los menos conocidos “grafinos” y carbonos monocíclicos (1 < n < 2), y los hipotéticos “superdiamantes” (1 < n < 3, n ≠ 2). En el interior del triángulo se sitúan los materiales de carbón que presentan contribuciones de los tres tipos de hibridación del carbono.

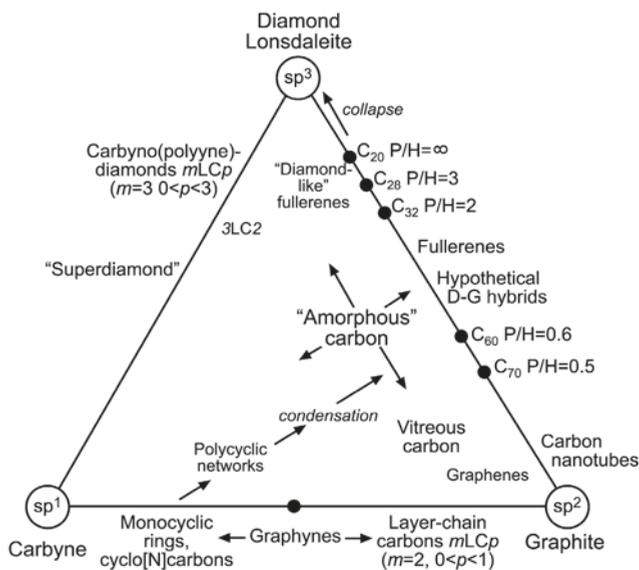


Figure 2. Diagrama ternario de las formas alotrópicas del carbono. Redibujado a partir de Heimann et al. (1997).

La estructura del carbón activado se considera como un descenso continuo en el grado de ordenamiento de los planos en el grafito. Pero el carbón activado también presenta una estructura tridimensional de átomos de carbonos en láminas planas de anillos hexagonales. Sin embargo, a diferencia del grafito, no existe ningún orden cristalográfico en la tercera dimensión, pudiendo darse el entrecruzamiento de las láminas (Figura 3). Por otro lado, las imperfecciones estructurales en las capas bidimensionales son mucho más frecuentes en los carbonos activados que en el grafito, existiendo incluso ciclos de cinco y siete átomos de carbono, así como numerosos anillos aromáticos. Ésto da lugar a una estructura muy desordenada denominada estructura turboestática que es la que confiere a los carbonos activados una mayor superficie accesible a las fases gaseosa y líquida que el propio grafito. Además, las imperfecciones del carbón activado favorecen la reactividad de los átomos de carbono situados en las partes periféricas de los planos.



Figura 3. Representación esquemática típica de la microestructura del carbón activado. Redibujado a partir de Stoeckli (1990).

Se dice que el carbón es anisotrópico cuando sus propiedades son función de su dirección cristalográfica (carbón grafitizable) y en caso de no serlo, se trata de un carbón isótropo (carbón no grafitizable).

El ICCCT estableció una definición de materiales no grafitizables como aquellos sólidos carbonosos no grafiticos que no se transforman en carbono grafitico mediante un único tratamiento térmico a temperaturas de hasta 3300 K y presión atmosférica o inferior a ésta (es decir, mediante grafitización). Algunos tipos importantes de formas del carbono no grafitizables son el negro de carbono, el hollín, el carbono tipo vidrio, el carbón activado, el carbonizado, el carbón mineral (exceptuando a los carbones bituminosos y a determinadas antracitas), y el carbón vegetal o de madera. El tipo más representativo de los sólidos carbonosos no grafitizables es el carbonizado, definido como un producto de la carbonización de materia orgánica natural o sintética que no ha pasado por un estado fluido durante la carbonización.

El grupo complementario del anterior lo constituyen los denominados materiales grafitizables, que se definen (simplemente “por diferencia”) como aquellos sólidos carbonosos no grafiticos que se transforman en carbono grafitico mediante un tratamiento térmico de grafitización. Entre ellos están el coque, la brea, la mesofase carbonosa, el carbono pirolítico y buena parte de las fibras de carbono. La forma del carbono más representativa de este grupo, alternativa al concepto de carbonizado, es el coque, que ha pasado, al menos en parte, a través de un estado líquido o de cristal líquido durante la carbonización.

R. E. Franklin (Franklin, 1951) fue pionera en la investigación de la estructura de carbones minerales y materiales de carbón y fue la primera en introducir los términos de grafitizable y no grafitizable (Figura 4).

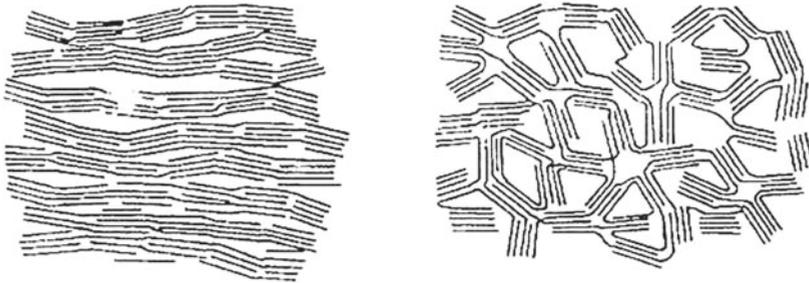


Figura 4. Representación esquemática de la estructura de un carbón grafitizable (izda.) y no grafitizable (dcha.). Redibujado a partir de Franklin (1951).

Aunque el modelo es en dos dimensiones, era realmente acertado considerando los años en que fue publicado. Encontramos el concepto de paralelismo de las capas de grafeno, que facilita la grafitización. En contraste, los carbones no grafitizables no presentan este paralelismo de las capas de grafeno. La figura de la derecha nos mostraría el origen de la porosidad. Si este modelo se rediseña en tres dimensiones se derivan los modelos más actuales resumidos en Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006.

2.3. Características.

Las principales características de los carbones activados provienen de su estructura porosa y de la presencia de heteroátomos en esa estructura. La estructura porosa la constituyen los espacios en la estructura tridimensional que se esquematiza en la Figura 3.

Las paredes de la porosidad se componen de átomos de C unidos mayoritariamente en sistemas de anillos conjugados en una capa de grafeno tridimensional con defectos. Los heteroátomos se sitúan en los bordes de las capas de grafeno. La capa de grafeno se convoluciona y se enlaza entre ella a intervalos variables, creando y estabilizando porosidad.

Según la IUPAC, los poros se pueden clasificar en microporos (diámetro de poro <2 nm), mesoporos (diámetro de poro entre 2 y 50 nm) y macroporos (diámetro de poro >50 nm). En general, los carbones activados son esencialmente microporosos, con poros en forma de rendija, con superficies específicas aparentes que pueden superar los 3000 m²/g. Esto determina en gran medida la capacidad de adsorción de un carbón activado, siempre teniendo en cuenta que las dimensiones de la molécula a adsorber sean del rango del tamaño de los microporos, que son los que constituyen la mayor parte de la superficie interna.

Además de la estructura porosa, los carbones activados poseen una estructura química, ya que contienen pequeñas cantidades de heteroátomos tales como oxígeno, hidrógeno o nitrógeno, lo que permite que sustancias polares sean débilmente retenidas sobre la superficie del carbón activado. Ésto es debido a que los átomos de carbono situados en los bordes de los planos presentan una alta actividad disponible, ya que no están saturados de átomos de carbono y poseen electrones libres. Estos sitios están normalmente unidos a heteroátomos dando lugar a grupos funcionales superficiales que pueden modificar sus propiedades adsorbentes.

De estos grupos superficiales, los que contienen oxígeno se consideran los más importantes (Figura 5). Los bordes de los planos de la estructura de los carbones activados presentan una fuerte propensión a quimisorber oxígeno. Este oxígeno molecular quimisorbido puede disociarse en átomos que reaccionen químicamente con átomos de carbono para formar compuestos oxigenados superficiales.

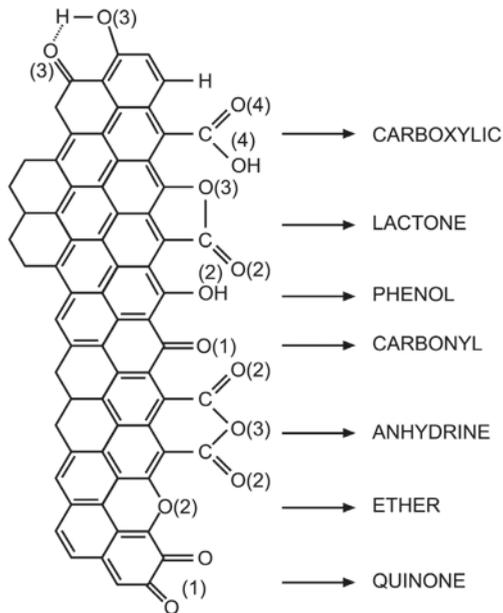


Figura 5. Principales grupos funcionales presentes en la superficie de un carbón activado (adaptado de Figueiredo et al., 1999).

La química superficial del carbón activado tiene una naturaleza anfótera debido a la coexistencia de grupos superficiales ácidos y básicos. Que un carbón sea globalmente ácido o básico dependerá de la concentración de estos grupos y de la fuerza como ácido o base de los mismos.

2.4. Tipos de carbón activado.

Las formas más habituales de encontrar los carbones activados son granulares (GAC, del inglés granular activated carbon), que presentan tamaños de partícula mayores de 0.177 mm y en polvo (PAC, del inglés powder activated carbon), que presentan tamaños de partícula menores, típicamente de 0.02 mm. También se pueden encontrar los carbones activados conformados en forma de pellets que pueden obtenerse por pelletización o por extrusión de carbón en polvo mezclado con distintos tipos de aglomerantes. Existen además otras formas, como las fibras de carbón activadas (ACF, del inglés activated carbon fiber), las telas y los filtros de carbón activadas (ACC, del inglés activated carbon cloth). Una descripción detallada de éstas y

otras formas de carbón activado así como imágenes de las mismas se pueden encontrar en Menéndez-Díaz y Martín-Gullón (2006).

Al seleccionar un carbón activado, una de las claves, aparte de las propiedades fisicoquímicas del mismo, es la aplicación a la que se va a destinar (Tabla 2).

Los carbones activados en forma de polvo presentan una ratio superficie/volumen elevada lo que hace que no haya problemas difusionales y se usen en aplicaciones en fase líquida. Los carbones activados en forma granular, debido al mayor tamaño de partícula, presentan menos superficie externa, con lo que se pueden encontrar problemas difusionales. Por ello se suelen utilizar en aplicaciones en fase gas. Típicamente, los PACs se dosifican dentro de la corriente de proceso, gas o líquido y, después de cierto tiempo de contacto, se separa por ejemplo por filtración. Los aspectos que están involucrados son tiempo requerido de contacto, sistema de dosificación, separación del PAC, medidas de seguridad (en la industria alimentaria, por ejemplo), etc. Es decir, se usan en aplicaciones donde lo que se va a adsorber tiene problemas de difusión desde los poros de transporte y donde es necesario gran cantidad de tiempo para alcanzar el equilibrio.

Los GACs se usan principalmente en lechos fijos o rotatorios, donde el efluente a tratar, gas o líquido, se pone en contacto. Los aspectos que están involucrados: problemas difusionales, cinética. Una consideración importante es la posibilidad de regeneración.

Las ACFs no aumentan, en general, sus prestaciones en cuanto a capacidad de adsorción respecto a los GACs, sin embargo, su estructura asegura un aumento de la velocidad de adsorción. Las telas de carbón activado suelen ser ligeras, de forma que la masa a utilizar para una misma capacidad de adsorción, respecto a los GACs, es menor y además su conformado permite configuraciones muy estables, fáciles de mantener y sustituir al final de su vida útil.

Tabla 2. Aplicaciones de los diferentes tipos de carbones activados.

Tipo	Características operacionales	Ejemplos
PAC	Dosificación. Reducción de problemas difusionales o cinéticos. Separación. No se regeneran.	Tratamiento de aguas, decolorización de azúcar, industria alimentaria, emisiones de mercurio.
GAC	Baja pérdida de carga. Se regeneran. Mejores propiedades mecánicas.	Purificación de gases, recuperación de disolventes, máscaras de gas.
ACF ACC	Elevada capacidad de adsorción. Sin problemas difusionales o cinéticos.	Purificación de aguas. Recuperación de disolventes.

3. Precursores.

Ya que un carbón activado es estructuralmente un material de carbón no grafitico, se puede preparar a partir de cualquier precursor orgánico de origen natural o sintético. Sin embargo existen algunas limitaciones. Ya que los carbones activados son desordenados e isotrópicos, el material de partida no debe pasar por un estado fluido o semifluido que le permita transformarse en estructuras ordenadas. En consecuencia, carbones coquizables no son un material de partida apropiado, a no ser que se sometan con algún tratamiento anticoquización, como una oxidación. Asimismo, residuos termoplásticos no son apropiados como material de partida ya que funden la incrementar la temperatura. Los precursores pueden ser de origen orgánico, mineral y algunos residuos industriales. En la Tabla 3 se muestra un resumen de los diferentes precursores utilizados en la producción de carbones activados. Dentro de estos precursores se encuentran maderas o restos de podas, residuos de la agricultura como son restos de frutas, bien sean huesos de oliva, de melocotón e incluso la piel de alguna fruta o cáscaras de frutas, principalmente cáscara de coco, pero también es muy utilizada la cáscara de arroz, y de frutos secos como de pistacho, de nuez, o de almendra. También se emplean en la preparación de carbones activados diversos tipos de carbón, principalmente bituminosos y subbituminosos. Diferentes residuos industriales también se han utilizado como precursores de carbones activados, como residuos de petróleo, neumáticos fuera de uso, inquemados de cenizas volantes y lodos de depuradora.

Los precursores más empleados en la producción de carbones activados son la madera y carbones, como se puede observar en la Figura 6. Entre las biomazas utilizadas, es la cáscara de coco el precursor de mayor utilización como precursor.

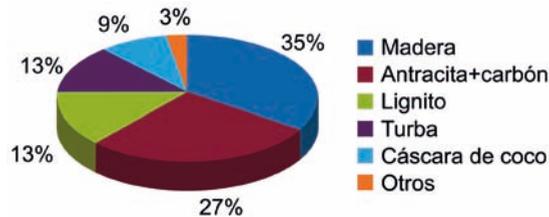


Figura 6. Principales precursores de los carbones activados (a partir de Gupta y Ali, 2013).

Una consideración importante al seleccionar la materia prima es que las características del carbón activado están influenciadas, en parte, por la naturaleza del precursor como se puede deducir a partir de la Figura 7. Otros parámetros importantes a tener en cuenta son: la disponibilidad del material, coste, bajo contenido en materia inorgánica, la tecnología disponible y la demanda del mercado de un tipo de carbón activado.

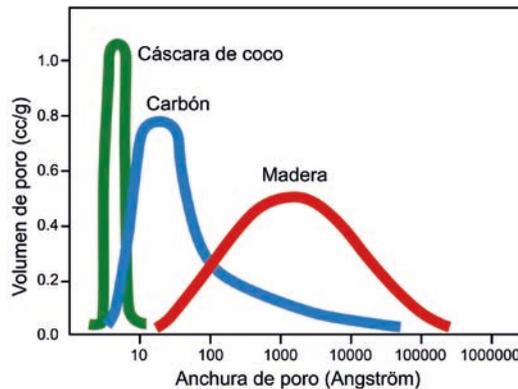


Figura 7. Influencia del precursor en la porosidad de los carbones activados producidos.

En el mundo, existen unas 150 compañías que fabrican carbones activados y entre las que producen mayor cantidad están Calgon Carbon Corporation (19%), American Norit (12%)-adquirida en 2012 por Cabot Corp.-, MeadWestvaco (7%), Pica S.A. (7%) - adquirida en 2011 por Jacobi Carbons- y Ceca S.A. (6%).

Tabla 3. Precursores utilizados en la preparación de carbones activados.

Precursor		Referencia
Maderas		Budinova et al., 2006 Gómez-Tamayo et al., 2008 Lillo-Ródenas et al., 2006 Gómez-Serrano et al., 2005 Mohamed et al., 2006 Patnukao et al., 2008
Restos de poda		Román et al., 2006 Gañán et al., 2006 Corcho-Corral et al., 2006 Ip et al., 2008
Residuos agrícolas	Huesos de oliva	Alvim-Ferraz et al., 2003 El-Sheikh et al., 2004 Molina-Sabio y Rodríguez-Reinoso, 2004 Schroder et al., 2007 Petrov et al., 2008 Silvestre-Albero et al., 2009
	Huesos de melocotón	Soleimani y Kaghachi, 2008 Molina-Sabio et al., 2004 Puziy et al., 2007
	Piel de fruta	Prahas et al., 2008
	Cáscara de coco	Azevedo et al., 2007 Gratuito et al., 2008 Mohan et al., 2008 Praunchner y Rodríguez-Reinoso, 2008 Hwang et al., 2008
	Cáscara de arroz	Guo y Rockstraw, 2007 Fierro et al., 2010
	Cáscara de pistacho	Lua y Yang, 2004
	Cáscara de nuez	Schroder et al. 20017 Bansode et al., 2003
	Cáscara de almendra	Nabais et al., 2011 Izquierdo et al., 2011
Lignina		Fierro et al. 2007
Carbón Antracita Lignito		Linares-Solano et al. 2000 Izquierdo et al., 1998 Jagtoyen et al., 1993 Zhao et al., 2011
Residuos industriales	Residuos de petróleo	Martínez-Escaldell et al., 1999
	Neumáticos fuera de uso	Aylón et al., 2010
	Cenizas volantes	Izquierdo y Rubio, 2008
	Lodos de depuradora	Rio et al, 2005 Ros et al., 2006

4. Preparación de los carbones activados.

Una vez seleccionado el precursor, y de forma previa a la activación, hay unas etapas de acondicionamiento del material de partida, como es la molienda y el secado. Si se van a preparar pellets tienen lugar etapas de mezclado con un ligante y extrusión. Estas etapas son más mecánicas y este apartado se va a centrar únicamente en los procesos de activación que desarrollan la estructura porosa del precursor utilizado.

Existen dos procesos de activación, que se esquematizan en la Figura 8, denominados activación física (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006), que consta de dos etapas, y activación química (Linares-Solano et al., 2008; Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006).

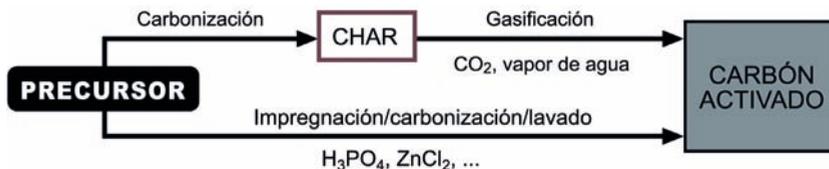


Figura 8. Rutas de activación para la preparación de carbones activados. Redibujado a partir de Rodríguez-Reinoso (2002).

4.1. Activación física.

La activación física o térmica involucra dos etapas, la carbonización del precursor a temperaturas entre 400°C y 900°C en atmósfera inerte y la activación del char resultante en presencia de agentes gasificantes. Durante la etapa de carbonización la mayoría de los heteroátomos del precursor, como O, H y N, son liberados como especies volátiles, con lo que se produce un enriquecimiento en carbono y un aumento de la aromaticidad, comparado con el precursor. Debido a la masa liberada, este incremento de la aromaticidad está acompañado de un aumento de la microporosidad incipiente, ya que las capas aromáticas están entrecruzadas de forma aleatoria e irregular, dejando intersticios. Estos intersticios se llenan con material tipo alquitrán o productos de descomposición que bloquean la estructura. Esta estructura es la que se desarrolla y mejora durante la activación.

Durante la etapa de activación tiene lugar la reacción entre los átomos de carbono y el gas utilizado en la activación. En términos sencillos, la activación física es un proceso de gasificación selectiva de átomos de carbono, donde no todos los átomos tienen la misma reactividad.

Suele considerarse que hay dos etapas diferenciadas, una primera, en la que se gasifica todo el material desorganizado, y una segunda, en la que se abren los poros que inicialmente estaban cerrados o bloqueados.

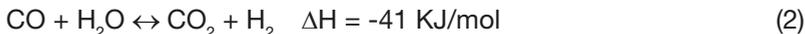
Los principales factores que influyen en las velocidades de las reacciones de gasificación son: la estructura del char de partida, la presencia de compuestos inorgánicos, el agente gasificante (tipo de gas y su presión parcial), la temperatura de reacción y las reacciones de inhibición (H_2 y CO).

Los gases más utilizados en la activación física son vapor de agua y CO_2 . Como se analizará más adelante los carbones activados obtenidos con cada uno de ellos presentan ciertas diferencias en su porosidad.

La reacción global de *gasificación con vapor de agua* es una reacción endotérmica:



Sin embargo la reacción es más compleja e involucra varias etapas. No sólo el vapor de agua está involucrado sino también H_2 , CO_2 y CO , debido al equilibrio de reacción de "water gas shift".



Sin embargo estas reacciones tienen lugar a temperaturas elevadas, son muy lentas y difícilmente tienen lugar.

Desde el punto de vista cinético, la velocidad de reacción, para muchos precursores estudiados, referida al grado de conversión del carbón (masa reaccionada frente a inicial), es función de la constante cinética aparente, que depende de la temperatura y de la presión parcial de los componentes de los gases y del orden de reacción n , que puede variar entre 0 y 1.

El valor de $n=0$ es poco común e indicaría que la velocidad de reacción es independiente del grado de conversión. El valor de $n=1$ significa que la reacción sigue un modelo de reacción uniforme, con control de la reacción química: el vapor de agua primero difunde a través de

los poros y después reacciona con cualquier sitio activo, no viéndose modificado el tamaño de la partícula durante la reacción. Un orden de reacción intermedio correspondería al modelo de disminución del tamaño del partícula. La reacción está controlada por la difusión y el vapor de agua sólo reacciona en la superficie porque no tiene tiempo para difundir al interior, por lo que la partícula comienza a hacerse más pequeña al aumentar el grado de conversión. En este caso la constante cinética aparente dependerá del tamaño de partícula y de los parámetros derivados de la difusión interna.

Por lo tanto, lo ideal es que la reacción tenga control químico, para desarrollar porosidad en el interior de las partículas. Esto se puede conseguir a elevadas temperaturas, dependiendo del carbonizado que se vaya a activar. Un aspecto importante puede ser la materia mineral contenida, que puede catalizar la reacción de gasificación.

La activación con vapor de agua es la forma de activar más usada a nivel mundial. Como resultado de la activación con vapor de agua se obtienen fácilmente superficies de 1000 m²/g a grados de conversión del 50%, a pesar del rendimiento durante la carbonización, con precursores con un contenido del 10% de materia inorgánica. Suelen ser materiales microporosos, con un tamaño de microporo que aumenta con el grado de activación.

La reacción global de *gasificación con CO₂* es una reacción endotérmica:



Desde el punto de vista cinético se obtiene una velocidad de reacción para muchos precursores estudiados que depende de la presión parcial de CO y CO₂, con orden de reacción n. Este orden de reacción varía, como en el caso de la activación con vapor de agua, entre 0 y 1. La gasificación con CO₂ es más lenta que con vapor de agua, para la misma temperatura y presión parcial de gas. A partir de 900°C, bajo el control de la reacción química, el desarrollo de la porosidad puede ser tan alto como con vapor de agua. Bajo el control difusional, el desarrollo de la porosidad es pobre y poco satisfactorio, dando lugar al quemado externo de la partícula. Es necesario por ello saber en qué condiciones de activación se está bajo control de la reacción química. En general, mediante la activación con CO₂ se obtienen carbones activados con microporosidad más estrecha que en el caso de la activación con vapor de agua.

4.2. Activación química.

La activación química involucra una etapa inicial de impregnación del agente activante. En la impregnación, generalmente se utiliza una solución concentrada que se mezcla con el material inicial y se deja actuar durante un tiempo determinado a una temperatura inferior a 100°C. En algunos casos, la mezcla se realiza cuando el agente activante está en estado sólido, y por tanto, no es necesaria la impregnación. Transcurrido este período, se aplica un proceso pirolítico donde la carbonización y la activación se dan a la vez en ausencia de aire en un rango de temperaturas entre 400°C y 900°C. En esta etapa, el agente químico deshidrata la materia prima y se incrementa el grado de aromatización del carbón, creando la estructura porosa tridimensional. Posteriormente, se necesita una etapa de lavado para eliminar el exceso de agente activante.

Se pueden obtener carbones activados con superficies específicas aparentes de 3000 m²/g, con presencia de mesoporos, en función del agente químico utilizado, la ratio de impregnación (masa de precursor/masa de agente activante), el caudal de gas, la velocidad de calentamiento y la temperatura y tiempo de activación.

Durante la activación química se ven involucrados dos mecanismos: el primero es la formación de microporos, que comienza durante la impregnación del precursor, y el segundo es el ensanchamiento de los poros como resultado de la reacción química con el activante dentro de los poros.

Los agentes químicos activantes más utilizados son el hidróxido de sodio y potasio, ácido fosfórico, cloruro de zinc y ácido sulfúrico, aunque también se utiliza el sulfuro de potasio, hidróxido de tiocianato de potasio, carbonatos metálicos y cloruros de calcio, magnesio y hierro. Estos activantes tienen en común que son agentes deshidratantes que influyen en la descomposición que tiene lugar durante el proceso de pirólisis a la vez que inhiben la formación de alquitranes, ácido acético y metanol, entre otras especies, y aumentan la producción de carbón.

El ZnCl₂ es activo a temperaturas menores de 500°C, aunque la temperatura óptima de activación está en 600-700°C, por debajo de las temperaturas utilizadas en la activación física, favoreciendo el desarrollo de la estructura porosa. El volumen de microporo desarrollado es similar al volumen de agente activante introducido,

con lo que la distribución de tamaño de poros en el carbón activado final está fuertemente influenciada por el grado de impregnación. Generalmente, al aumentar el grado de impregnación aumenta el diámetro de poro del carbón. Sin embargo, debido a los problemas medioambientales que genera el uso de cloruro de zinc, este agente activante cada vez se utiliza menos.

Cuando se utilizan hidróxidos, KOH ó NaOH, como agente activante, las temperaturas de activación son superiores a las utilizadas con $ZnCl_2$, aumentando hasta 700-750°C. El desarrollo de la porosidad está relacionada con la cantidad de agente activante. Inicialmente se forma microporosidad estrecha, desarrollándose microporosidad más ancha a expensas de la microporosidad estrecha. El mecanismo general de activación es como sigue: inicialmente se produce la reducción del hidróxido a metal libre que penetra en la estructura, entre las capas de grafeno. Las capas se expanden por el metal intercalado. Tiene lugar una eliminación destructiva de las capas intercaladas al aumentar la temperatura, separándolas y creando microporosidad (dependiendo de la ratio de impregnación y la temperatura). El oxígeno que proviene del hidróxido tiene un efecto de activante físico y tanto K como Na pueden tener un efecto catalítico en la gasificación, de forma que se acelere la eliminación de grupos oxigenados superficiales. La formación de CO_2 , CO y H_2 y carbonatos no parece que juegue ningún papel en la activación.

En el caso de la activación con H_3PO_4 , la temperatura de activación desciende a 350-500°C produciendo carbones activados de características similares a los anteriores. El volumen de microporo desarrollado es similar al volumen de agente activante introducido. Se obtienen carbones muy activados, con microporosidad heterogénea y con desarrollo de la mesoporosidad. El H_3PO_4 actúa como catalizador ácido: rompe enlaces y forma entrecruzamientos vía reacciones de ciclación y condensación. Actúa combinándose con especies orgánicas para formar puentes de fosfatos y polifosfatos que conectan y entrecruzan los fragmentos. La inserción de fosfatos conduce a una dilatación que, después de eliminar el ácido, deja la matriz en un estado expandido con una estructura porosa accesible. A temperaturas por encima de 450°C las uniones con fosfatos empiezan a ser inestables y tiene lugar una contracción de la estructura. La reducción de la densidad de entrecruzamiento permite el crecimiento a alineación de clusters poliaromáticos, produciendo una estructura con una densidad de empaquetamiento elevada, pero con ligera reducción de la porosidad.

4.3. Influencia del precursor y la activación física.

En general, variando el precursor utilizado y las condiciones de gasificación se puede obtener un carbón activado de características definidas. Es lo que se conoce como “tailoring”.

En la Figura 9 se muestra la distribución de tamaño de poro de cuatro GAC comerciales, obtenidos por activación con vapor de agua. Como se puede observar, el precursor tiene un efecto importante en la porosidad del carbón activado resultante.

La superficie específica también varía en función del precursor utilizado, como se puede observar en la Figura 10, con diferentes precursores lignocelulósicos activados con CO_2 .

Otro factor importante que afecta la porosidad de un carbón activado obtenido a partir de un mismo precursor, son las condiciones de activación, ya que éstas modifican el grado de “burn-off”. En la Figura 11 se muestra la evolución del volumen total de microporo y el volumen de mesoporo con el burn-off a partir de chares de cáscara de almendra y huesos de oliva activados con CO_2 . Se observa que hay un aumento inicial del volumen de microporo hasta el 20%, principalmente producida por la creación de nueva microporosidad y ensanchamiento de la porosidad existente. Se produce un aumento de volumen de poro y alrededor del burn-off del 40-50% decrece progresivamente. Este comportamiento indica que durante la activación posterior se produce un ensanchamiento de la porosidad hacia la formación de mesoporos.

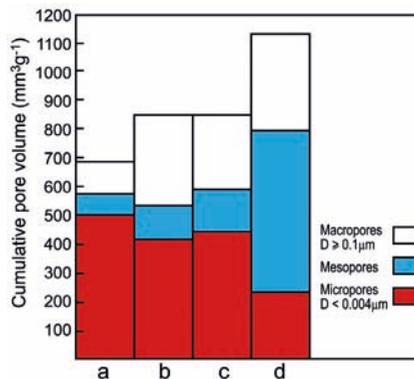


Figura 9. Histogramas de distribución de volumen de poro de GAC. Precursores: a) antracita; b) briquetas de mezcla de carbones; c) briquetas de carbón bituminoso; d) lignito. Redibujado de Wilson (1981).

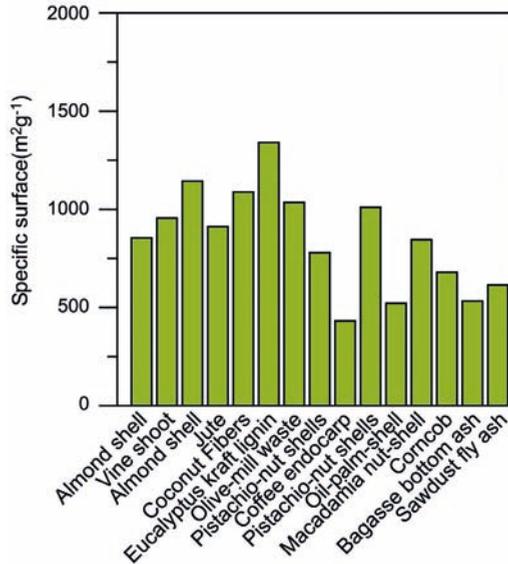


Figura 10. Superficie específica de carbones activados obtenidos por activación física con CO_2 de precursores lignocelulósicos. Adaptado a partir de Hernández-Montoya (2012).

Otro aspecto importante a considerar es la influencia del agente activante en las características del carbón activado obtenido a partir de un mismo precursor.

Aunque tradicionalmente la industria de los carbones activados ha utilizado siempre vapor de agua en lugar de CO_2 para su producción, no hay acuerdo en qué agente activante es mejor.

Como se ha descrito anteriormente, el vapor de agua reacciona bajo control de la reacción química en un amplio rango de temperaturas. El CO_2 , en cambio, puede reaccionar en las condiciones de control difusional, lo que es negativo, como ya se ha descrito en el apartado anterior, lo que hace que haya que incrementar las temperaturas de activación.

La porosidad desarrollada por ambos agentes sobre un mismo carbonizado, asumiendo control de la reacción química para ambos, se compara en la Figura 12 a partir de las isotermas de adsorción de N_2 . Se trata de la activación del mismo material de partida, con similares grados de activación. La capacidad de adsorción del carbón activado con vapor es algo mayor. Sin embargo, la porosidad

desarrollada con CO_2 es algo más estrecha que activando con vapor (rodilla a bajas presiones algo más abierta para vapor de agua y una pendiente positiva en el plateau).

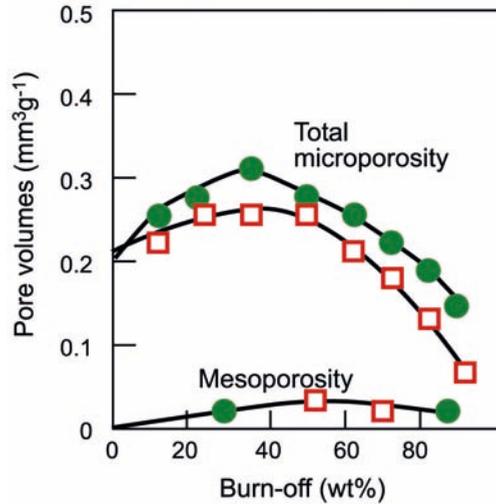


Figura 11. Evolución del volumen total de microporo y del volumen de mesoporo con el grado de burn-off en carbones activados obtenidos al activar con CO_2 : (●) cáscara de almendra; (□) huesos de oliva. Redibujado a partir de Marsh y Rodríguez-Reinoso (2006).

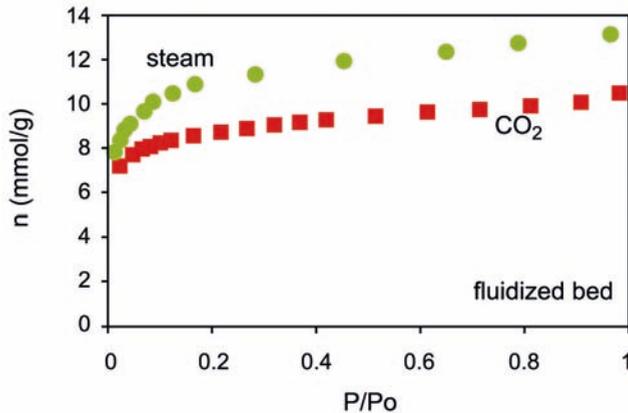


Figura 12. Isotermas de adsorción de N_2 a 77K para carbones activados obtenidos a partir de la activación de un carbón bituminoso con vapor de agua a 800°C (58.9% burn-off) y a 850°C con CO_2 a (58.6% burn-off). Redibujado a partir de Linares-Solano et al., (2000).

La elección de qué agente activante utilizar dependerá del uso final del carbón activado obtenido. Así, carbones activados con porosidad algo más estrecha se suele utilizar en aplicaciones en fase gas, mientras que una estructura de microporos más abierta se suele preferir en fase líquida, ya que los microporos más grandes facilitan la difusión del soluto dentro de las partículas.

En la Figura 13 se muestra la evolución de la microporosidad total, la mesoporosidad y la microporosidad estrecha con el burn-off para carbones activados obtenidos con vapor de agua y con CO_2 a partir de carbonizados de huesos de oliva. Para los carbones activados con CO_2 hay un aumento de volumen de poro hasta burn-off del 20%, seguido de un ensanchamiento de los poros. Pero el volumen de microporo estrecho disminuye antes. El aumento del volumen de microporos estrechos con vapor de agua es diferente, porque la porosidad se destruye en los estados iniciales de la activación.

En resumen, la activación con CO_2 desarrolla microporosidad estrecha, mientras que con el vapor de agua inicialmente se ensancha la microporosidad y produce una distribución de tamaños de poro más ancha.

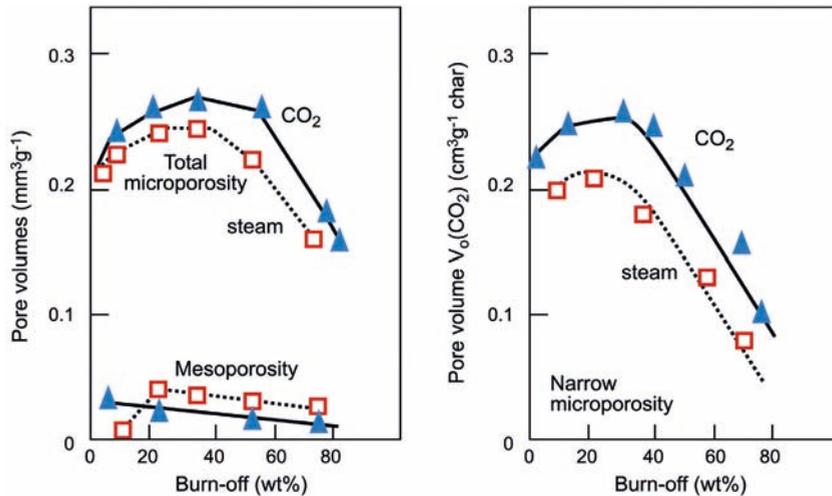


Figura 13. Evolución del volumen total de microporo, volumen de mesoporo y microporosidad estrecha con el burn-off en carbones activados obtenidos por activación de un char de hueso de oliva con: (Δ) CO_2 ; (\square) vapor de agua. Redibujado a partir de Marsh y Rodríguez-Reinoso (2006).

Hasta ahora se han dado detalles de la influencia de las condiciones de activación física en la porosidad de los carbones activados. Sin embargo, la química superficial también varía en función de éstas. En la Figura 14 se puede seguir la evolución de los grupos CO_2 y CO liberados en experimentos de desorción térmica programada (TPD) en función de la severidad de las condiciones de activación con mezclas vapor de agua- N_2 llevada a cabo 720°C sobre un char de lignito. Se considera que los diferentes grupos oxigenados superficiales liberan CO_2 ó CO ó ambos (en el caso de los anhídridos) a temperaturas conocidas (Figueiredo et al., 1999).

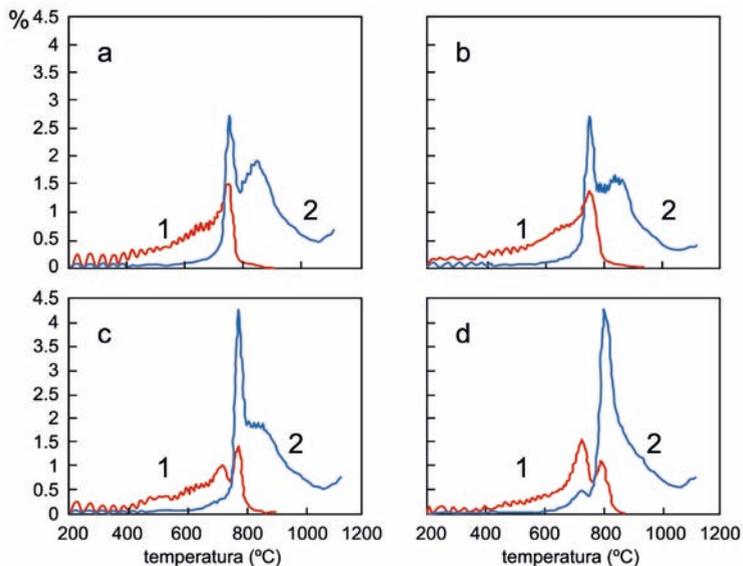


Figura 14. CO_2 (1) y CO (2) liberados durante TPD de carbones activados obtenidos por activación física de un char de lignito con vapor de agua en distintas concentraciones de vapor de agua en N_2 ; a) 25%; b) 40%; c) 75%; d) 100%. Redibujado a partir de Izquierdo et al. (2008).

La cantidad total de grupos oxigenados superficiales aumenta con la concentración de vapor de agua utilizada en la activación, en particular los grupos que liberan CO . Es decir, que en función de las condiciones de activación se puede conseguir modular la química superficial de los carbones activados. Esta posibilidad resulta muy interesante en aplicaciones en las que las moléculas a adsorber son polares.

4.4. Influencia del precursor y la activación química

Al igual que en el caso de la activación física, el precursor utilizado influye en la porosidad del carbón activado resultante, como se deduce de los resultados que se muestran en la Tabla 4. En esta Tabla no se diferencia entre el tipo de carbón o biomasa utilizada que, como queda reflejado en la Figura 15, para diferentes biomásas, tiene gran importancia en la superficie específica del carbón activado.

Tabla 4. Superficie específica y volumen de microporo de carbones activados a partir de diferentes precursores y agentes activantes (Torné, 2006).

Precursor	RI*	Act	T (°C)	t (h)	S _{BET} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)
Carbón comercial	1.87/1	H ₃ PO ₄	700	-	1688	0.70
Carbón natural	2/3	H ₃ PO ₄	500	3	850	0.40
Biomasa	1/1	H ₃ PO ₄	700	2	945	0.34
Lignina	1/1	H ₃ PO ₄	600	-	1000	0.40
Carbón comercial	3/1	KOH	700	2	3646	1.35
Carbón natural	3/1	KOH	800	1	3900	1.17
Biomasa	4/1	KOH	750	2	3302	1.73
Lignina	0.25/1	KOH	700	1	514	0.21
Carbón comercial	8/1	NaOH	750	1	3033	1.02
Carbón natural	3/1	NaOH	750	1	2193	0.60
Biomasa	3/1	NaOH	750	1.5	2952	1.60
Lignina	1/1	NaOH	800	-	1400	0.55

* ratio agente activante/masa precursor

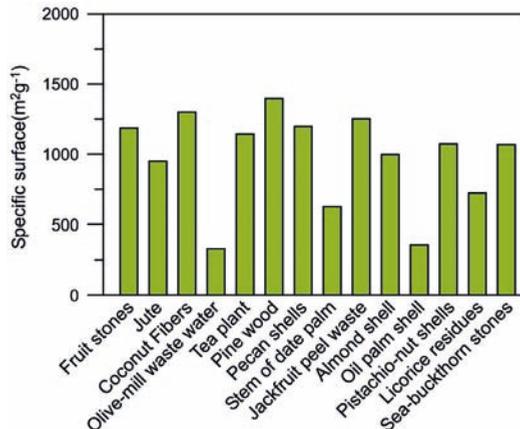


Figura 15. Superficie específica de carbones activados obtenidos por activación química con H₃PO₄ de precursores lignocelulósicos. Adaptado de Hernández-Montoya (2012).

La Tabla 4 también permite observar que el agente activante también tiene una importante influencia sobre la porosidad del carbón activado obtenido, de forma que con los hidróxidos se obtiene un mayor desarrollo de la superficie específica. Sin embargo, se debe tener en cuenta que, como ya se detalló anteriormente, utilizando H_3PO_4 las temperaturas necesarias para la activación son menores que para otros agentes activantes. En la Figura 16 se muestra la evolución de la superficie específica con la temperatura de activación cuando se utiliza como activante KOH ó H_3PO_4 y un carbón bituminoso. Con KOH hay un continuo desarrollo de la superficie específica con la temperatura de activación mientras que con H_3PO_4 aparece un máximo en el desarrollo de la superficie alrededor de $500^\circ C$, pudiéndose explicar estas diferencias por la estabilidad térmica de los polifosfatos formados entre las capas de carbono.

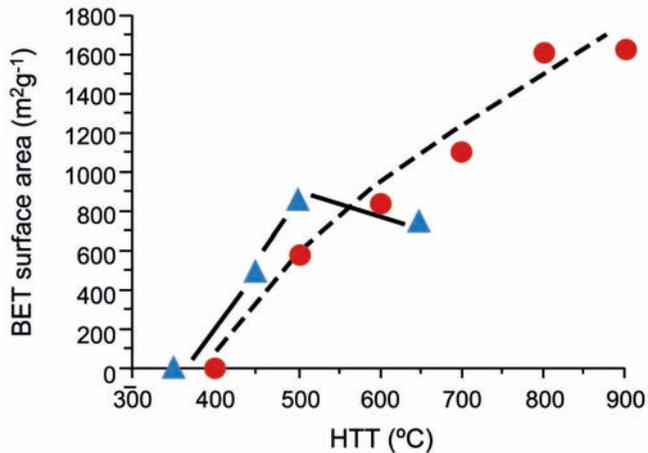


Figura 16. Superficie específica de carbones activados obtenidos a partir de la activación a distintas temperaturas con (Δ) H_3PO_4 (ratio de impregnación 0.25) o con (o) KOH (ratio de impregnación 1) de un carbón bituminoso. Adaptado de Jagtoyen et al. (1993).

Por otro lado, la ratio de impregnación utilizada influencia de forma importante el tipo de porosidad obtenida. En la Figura 17 se muestran las isotermas de adsorción de N_2 a 77K de carbones activados obtenidos por activación química de huesos de melocotón con H_3PO_4 (a $450^\circ C$), $ZnCl_2$ (a $500^\circ C$) y KOH (a $500^\circ C$) utilizando diferentes cantidades de agente activante (dada como g de metal/g de precursor). Se puede observar que cantidades pequeñas de agente activante inducen el desarrollo inicial de la microporosidad. Por ejemplo, para $ZnCl_2$, se

observa que a ratio baja la forma de la isoterma indica que sólo existe microporosidad, mientras que a ratio más alta indica el desarrollo de cierta mesoporosidad. Este efecto es más pronunciado en el caso del H_3PO_4 .

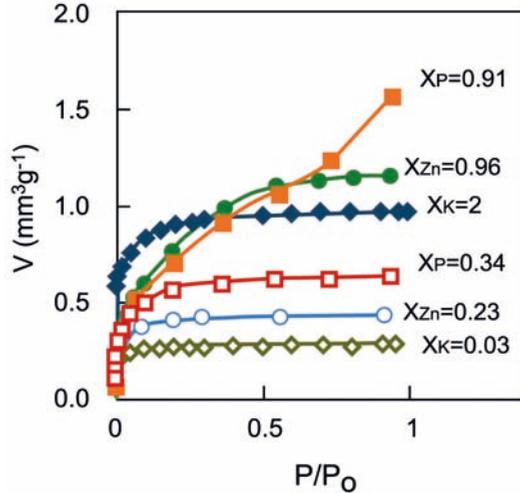


Figura 17. Isothermas de adsorción de N_2 a 77K de carbones activados obtenidos por activación química de huesos de melocotón. Redibujado de Molina-Sabio y Rodríguez-Reinoso (2004).

En este sentido, en la Figura 18 se puede observar el aumento de la cantidad adsorbida (isoterma de N_2 a 77K) al aumentar la ratio de impregnación de KOH al activar una antracita, así como la variación de la distribución de tamaño de poro (obtenida mediante el modelo DFT). El aumento de la ratio de impregnación no sólo aumenta el volumen de microporo sino que aumenta la fracción de poros más anchos, pasando de un tamaño de poro (L_p) de 0.75 a 1.22 nm.

A partir de lo expuesto hasta ahora se puede deducir que las principales variables en activación química, agente activante, ratio de impregnación y temperatura de activación, están íntimamente relacionadas, de forma que para cada precursor se debería realizar un estudio de optimización de las condiciones de activación que hicieran máximo el desarrollo de la porosidad.

Se pueden encontrar en la bibliografía modelos de optimización para la producción de carbones activados con diferentes características para diferentes precursores: lodos de depuradora activados con H_2SO_4

(Rio et al., 2005), antracita (Zhao et al., 2011), cáscara de almendra (Izquierdo et al., 2011). Se encuentra la combinación de temperatura de activación, ratio de impregnación y, en ocasiones, tiempo de activación que maximiza la superficie específica, volumen de poro, etc. En la Figura 19 se muestra un ejemplo de superficie de respuesta para la superficie específica, utilizando un modelo cuadrático simple, cuando se utilizan lodos de depuradora como precursor (Rio et al., 2005).

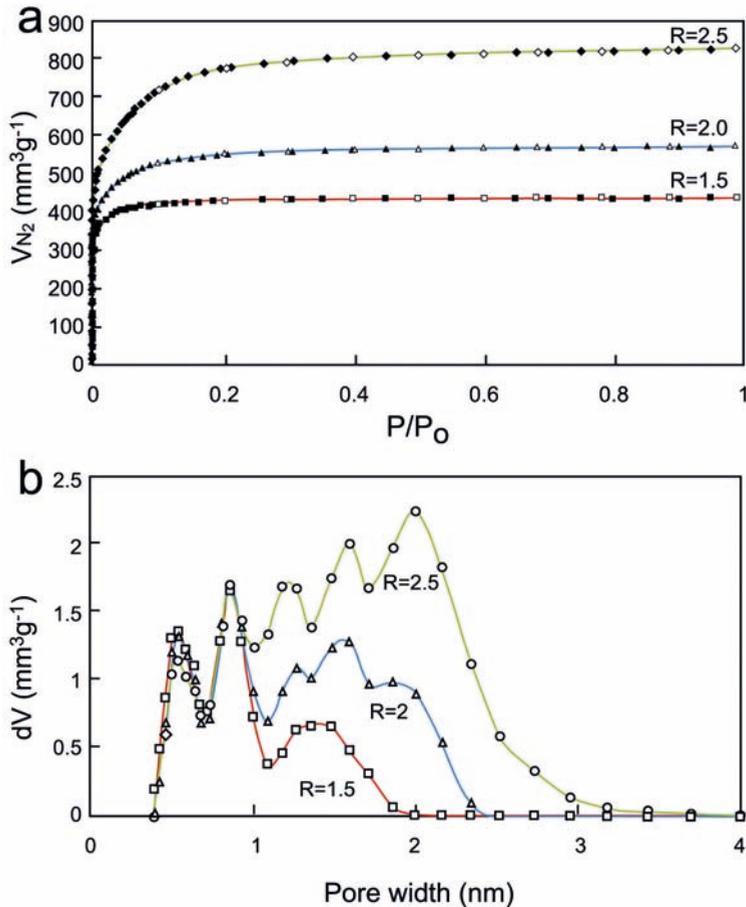


Figura 18. Isothermas de adsorción en N_2 a 77K (a) y distribución de tamaño de poro (b) de carbones activados obtenidos a partir de la activación de una antracita con KOH a 800°C variando la ratio de impregnación. Redibujado a partir de Fierro et al. (2010).

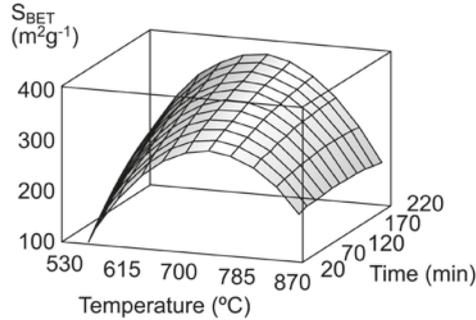


Figura 19. Superficie de respuesta para la superficie específica en la activación de lodos de depuradora, para una ratio de impregnación de 1.5. Redibujado a partir de Rio et al. (2005).

4.5. Comparación entre actividad física y química.

Aunque hablar de ventajas y desventajas de ambos tipos de activación puede resultar poco apropiado, ya que un factor importante es la aplicación del carbón activado producido, que está íntimamente relacionada con las características del producto final. A su vez, las características del carbón activado dependen del precursor y del proceso de activación, por lo que si un proceso nos proporciona el carbón activado deseado, las desventajas operacionales pueden carecer de importancia, especialmente en la producción de carbones activados de prestaciones avanzadas.

Sin embargo, a modo de resumen, en la Tabla 5 se muestra una lista de las principales ventajas e inconvenientes de los dos procesos de activación, considerando, en el caso de la activación física, la etapa de carbonización.

Tabla 5. Comparación entre activación física y química.

ACTIVACIÓN FÍSICA	ACTIVACIÓN QUÍMICA
<p><i>Ventajas</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - No corrosivo - No requiere etapa de lavado - No incorpora impurezas del agente activante 	<p><i>Ventajas</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Una sola etapa - Tiempos de activación menores - Menores temperaturas - Mejor control de la porosidad - Alto rendimiento - Elevadas superficies específicas
<p><i>Desventajas</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Dos etapas - Temperaturas más elevadas - Peor control de la porosidad 	<p><i>Desventajas</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Proceso corrosivo - Etapa de lavado

Además de los aspectos descritos en los apartados anteriores respecto del desarrollo de la porosidad con cada proceso de activación, se ha observado que la forma de los poros de los carbones activados químicamente es diferente a los obtenidos mediante activación física. Parece que los poros tienen forma de cuello de botella con la activación química mientras que, con la activación física, los poros son de tipo cónicos. Los poros de cuello de botella se forman durante la activación química a temperaturas alrededor de 500°C y se asocia a que el material carbonoso pirolizado está en un estado semi-plástico. Así pues, cuando los gases que se forman durante la descomposición térmica escapan de la estructura crean unos agujeros en el material plástico por donde escapan a través de pequeños pasillos. Por otro lado, durante la activación física con vapor de agua a temperaturas entre 850-950°C, se produce un gradiente de concentración entre la entrada y el centro de los poros. Por tanto, la gasificación ocurre principalmente alrededor de la entrada del poro, donde se concentra la mayor cantidad de agente activante y, por tanto, es más usual obtener poros cónicos con entradas anchas.

5. Aspecto de los carbones activados.

Ya se ha descrito anteriormente que los carbones activados pueden presentar diversas formas, PAC, GAC, fibras, telas, etc. En la Figura 20 se muestra el aspecto de diferentes tipos de carbón activado (granular y en pellet, monolitos, fieltro).

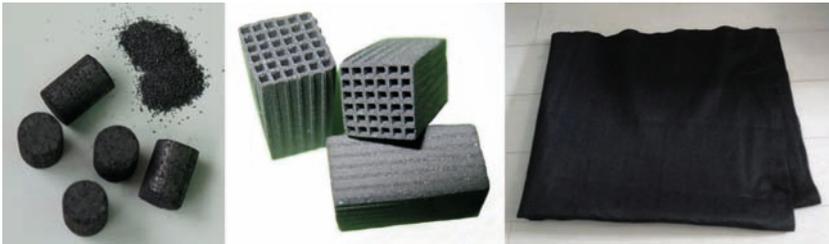


Figura 20. Carbones activados (de izda. a dcha. granular y en pellet, monolitos, fieltro).

Bajo microscopía electrónica de barrido (SEM) se obtienen imágenes del aspecto de los carbones activados en las que se puede observar la dependencia del precursor con el aspecto microscópico del carbón activado. En la Figura 21 se muestran imágenes obtenidas por SEM de carbones activados obtenidos a partir de madera de pino por activación

física con vapor de agua. En la Figura 22, se muestran imágenes SEM de carbones activados obtenidos a partir de la activación física con CO_2 de cáscara de coco. En la Figura 23 se muestran imágenes SEM de una antracita sin tratar y activada por activación química a 700°C . Se debe tener en cuenta que en estas imágenes lo que se observa es la estructura macroporosa (en el orden de micras), ya que con la magnificación que permite la técnica en la mayoría de los equipos no se puede observar la estructura microporosa ($< 2 \text{ nm}$).

Mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) si podemos observar la estructura de los carbones activados. En la Figura 24 se muestran imágenes TEM de una antracita carbonizada a 750°C y de una antracita activada con NaOH a 750°C . La estructura de estos materiales de carbón se asemeja a la descrita ya en 1951 por R. Franklin (Figura 4). Con estas imágenes sí que se puede observar que al activar se produce cierto desorden estructural, comparando con la referencia no activada.

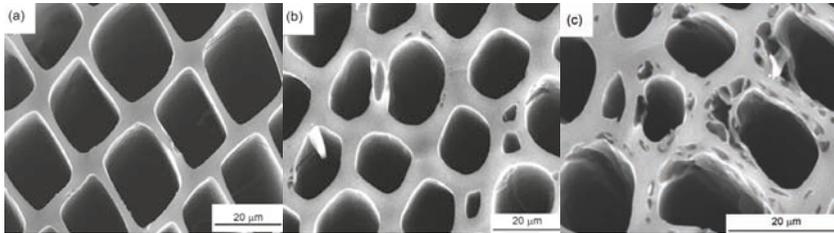


Figura 21. Imágenes SEM (Manocha et al., 2010) de (a) madera de pino carbonizada; (b) char de madera de pino activada con vapor de agua (0.1 ml/min); (c) char de madera de pino activada con vapor de agua (0.7 ml/min).

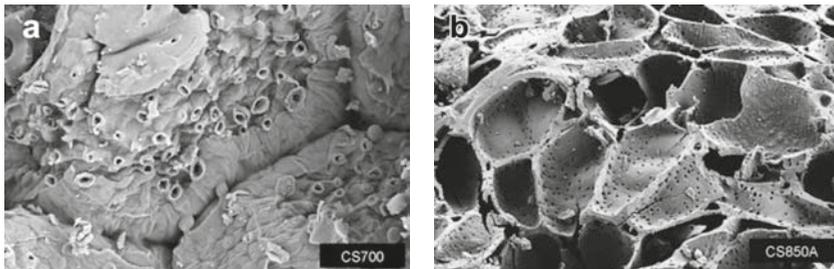


Figura 22. Imágenes SEM (Azam et al., 2009) de (a) cáscara de coco carbonizada a 700°C ; (b) char de cáscara de coco activado con CO_2 a 850°C .

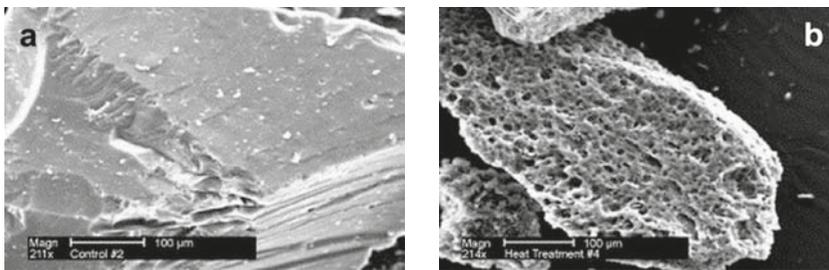


Figura 23. Imágenes SEM (Andresen et al., 2004) de (a) antracita sin tratar; (b) carbón activado de antracita obtenido por activación química a 700°C.

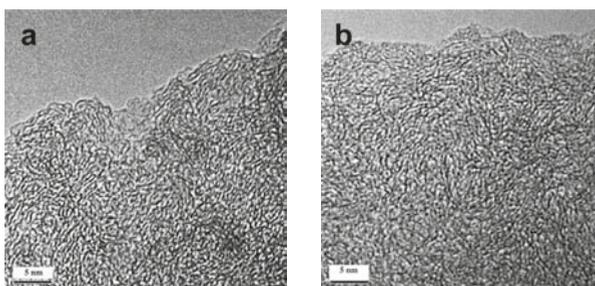


Figura 24. Imágenes TEM (Lillo-Ródenas et al., 2004) de (a) antracita carbonizada a 750°C; (b) antracita activada con NaOH a 750°C.

6. Costes.

El precio del carbón activado depende principalmente del coste de producción. En general, en Estados Unidos el coste de producción es menor que en Europa y es en Japón donde los costes de producción son mayores.

También depende el precio del tipo de carbón activado, siendo en general los granulares más caros que en forma de polvo. También depende de la calidad necesaria del carbón activado, que depende de la aplicación a la que se va a destinar. Por último, el mercado del carbón activado está condicionado por la demanda, que ha ido variando a lo largo de estos últimos años. A este respecto se dedica un apartado posterior.

Una vez establecidos los principales factores que influyen en el precio del carbón activado, se puede entender la gran variabilidad del mismo.

De esta forma podemos encontrar precios entre 700 y 3500 €/t de carbón activado obtenido a partir de diferentes cáscaras, carbones activos granulares para aplicaciones en fase gas con un precio de 5000 €/t (se considera que el precio de la regeneración es de 1000 €/t), y para aplicaciones en fase líquida de alrededor de 2000 €/t siendo el precio de los carbones activados en polvo alrededor de un tercio el precio de los granulares. En carbones superactivados se pueden alcanzar precios en torno a los 40000 €/t.

Recientemente se ha publicado un trabajo sobre el coste de producción de carbones activados en función del precursor utilizado y el proceso de activación empleado (Stavropoulos y Zabaniotou, 2009), considerando una planta de producción de 4.5 t/día y suponiendo unos rendimientos y una superficie específica diferentes por precursor y modo de activación. En la Tabla 6 se muestran los datos utilizados en los cálculos de los costes de producción. Los aspectos económicos de una planta de producción de carbones activados son muy sensibles al rendimiento y a la ruta de activación. Además, la economía de la producción se ve afectada de forma importante al comercializar del producto por su calidad (fundamentalmente su capacidad de adsorción) y no por su peso. Finalmente, el precio del precursor y la capacidad de la planta de producción también tienen su repercusión en el precio final.

Tabla 6. Datos para el cálculo de los costes de producción (adaptado de Stavropoulos y Zabaniotou, 2009).

Precursor	Coste precursor \$/kg	Precio producto (activación física) \$/kg	Precio producto (activación química) \$/kg
Madera	0.808	1.54	1.54
NFU*	1.558	0.96	1.34
Turba	1.394	1.92	5.76
Negro de carbón	1.459	0.96	0.96
Char de carbón	1.186	1.72	3.84
Lignito	0.739	1.54	4.22

*neumático fuera de uso

7. Manejo y seguridad.

El carbón activado no es un producto tóxico. Muchos de ellos se utilizan de forma habitual en la industria alimentaria (fue uno de sus primeros usos industriales) y para tratamientos médicos (como se conocía ya en la Edad Antigua).

Los carbones activados en forma de polvo o los granulares, que por transporte o almacenamiento pueden contener polvos, se deben manejar con las precauciones habituales para materiales pulverulentos, como son las protecciones personales para ojos y máscaras de polvo. Además, si se han de manejar en grandes cantidades en una estancia, ésta debe disponer de filtros de polvo.

Aunque se trata de un producto de base carbono y, por lo tanto, es combustible, no se quema con facilidad. Sin embargo, a temperaturas superiores a 150°C y bajo fuerte ventilación, en cuyas condiciones puede adsorber ciertas cantidades de gases, el calor de adsorción puede ser suficiente para elevar la temperatura del carbón activado de forma significativa. Este hecho puede hacer pueda empezar a arder sin llama o que se varíen las características iniciales del carbón activado. El carbón activado adsorbe oxígeno del ambiente con una cinética lenta. Sin embargo, en lugares cerrados puede llegar a darse el caso de crearse atmósferas pobres en oxígeno y crear niveles peligrosos, por ejemplo para los operarios en revisión de silos de almacenamiento del carbón activado.

8. Perspectivas.

El carbón activado se ha utilizado de forma industrial desde finales del siglo XIX y en 2008 se consideraba que había alcanzado sus máximas perspectivas en cuanto al uso, con lo que el nivel de producción se mantenía estable y el precio descendió ligeramente debido, por un lado, a las mejoras del proceso productivo, y por otro lado a la ralentización de la demanda. En 2007 la demanda de carbón activado virgen era de unas 900 kt (World Activated Carbon, 2008). En uso, esta cantidad se unía al que había en las unidades de depuración, regenerable. La demanda por zona geográfica era parecida a la que se muestra en la Figura 25, referida al año 2011 (World Activated Carbon, 2012).

En 2008 se esperaba la siguiente evolución del mercado: un aumento de la demanda de un 5% anual hasta llegar al millón de toneladas en 2012, siendo EEUU, China y Japón los que demandarían aproximadamente la mitad de esa cantidad. También se preveía que el aumento de la demanda de PAC se ralentizaría y que la mayor demanda sería de GAC en 2012, por la facilidad de regeneración. La aplicación mayoritaria se preveía que sería el tratamiento de aguas y que la aparición de una normativa en EEUU promulgada en 2006 (US Disinfection Byproducts Rule) impactaría en el mercado de los carbones activados de forma leve. Se hablaba de la posibilidad de un incremento en las aplicaciones en fase gas, especialmente en centrales térmicas, pero todo dentro de ese 5% de aumento de la demanda. Según datos de 2006, el 80% de la producción de carbones activados se destinaba a aplicaciones en fase líquida y el 20% a aplicaciones en fase gas.

Sin embargo, desde 2012 las previsiones realizadas en 2008 se han visto alteradas de forma importante. Se alcanzó una demanda de 1300 kt, resultando la distribución de la demanda por áreas geográficas similar a la de 2007. Las previsiones para 2016 son un incremento de alrededor del 10% hasta llegar a 2 millones de toneladas. Este elevado incremento se atribuye, por una parte, a los cambios en legislación en EEUU, con la nueva legislación sobre emisiones de mercurio y agentes tóxicos de obligado cumplimiento a partir de abril de 2012, y, por otro lado, a que China ha aprobado su Plan nº12 para cinco años (2011-2015), para tratar de lograr la mejora de la calidad del agua y el aire en el país.

La EPA (US Environmental Protection Agency) introdujo la nueva legislación de mercurio y agentes tóxicos que requiere reducciones drásticas en el mercurio emitido en las centrales térmicas, unidades de combustión para usos industriales e incineradoras, entre otras. La tecnología que se ha puesto en las centrales térmicas es la de inyección de carbón activado (ACI), que va a requerir grandes cantidades del mismo. Además también se establece en EEUU una nueva normativa en 2012 sobre los límites de concentración de una variedad de productos químicos permitidos en el agua potable, así que se espera que la demanda en este país se duplique. En Europa, no existe legislación referida a las emisiones de mercurio procedentes de centrales térmicas. Sin embargo, en las incineradoras ya existe legislación al respecto desde diciembre de 2011, habiéndose adoptado la inyección de carbón activado como la tecnología a implementar.

Otra previsión que se ha modificado, además de la demanda, es el tipo de carbón activado demandado. En 2008 las previsiones eran la de ralentización en la demanda del PAC, sin embargo, y debido a la legislación concerniente a las emisiones de mercurio, la producción de PAC se va a incrementar más de lo que se preveía en 2008.

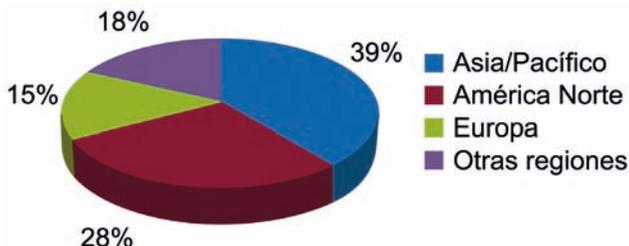


Figura 25. Distribución de la demanda de carbón activado en 2011 por áreas geográficas (a partir de *World Activated Carbon*, 2012).

9. Referencias.

ANDRESEN, J.M., BURGESS, C.E., PAPPANO, P.J., SCHOBERT P.J. (2004). «New directions for non-fuel uses of anthracites», *Fuel Proc. Technol.* 85, pp. 1373–1392.

AFRANE, G., ACHAW, O.W. (2008). «Effect of the concentration of inherent mineral elements on the adsorption capacity of coconut shell-based activated carbons», *Biores. Technol.* 99, 6678–6682.

ALVIM-FERRAZ, M.C.M., GASPAR, C. (2003). «Impregnated active carbons to control atmospheric emissions I. Influence of the impregnated species on the porous structure». *J.Coll. Interf. Sci.* 259, 133-138.

AYLÓN, E., FERNÁNDEZ-COLINO, A., MURILLO, R., NAVARRO, M.V., GARCÍA, T., MASTRAL, A.M. (2010). «Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor», *Waste Manag.* 30, pp. 1220-1224.

AZAM, T., MOHD, D., HAMEED, B.H., ABDUL, L. (2009). «Ahmad Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell», *J. Hazar. Mat.* 161, pp. 1522–1529.

AZEVEDO, D.C.S., ARAUJO, J.C.S., BASTOS-NETO, M., TORRES, A.E.B., JAGUARIBLE, E.F., CAVALCANTE, C.L. (2007). «Microporous activated carbon prepared from coconut shells using chemical activation with zinc chloride», *Microp. Mesop. Mat.* 100, pp. 361-364.

BUDINOVA T, EKINCIE, YARDIM F, GRIMMA, BJORN BOME, MINKOVA V, et al. (2006). «Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation», *Fuel Proc. Technol.* 87, pp.899-905.

CORCHO-CORRAL, B., OLIVARES-MARIN, M., FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C., GÓMEZ-SERRANO, V., MACIAS-GARCÍA, A. (2006). «Preparation and textural characterisation of activated carbon from vine shoots (*Vitis vinifera*) by H₃PO₄ - Chemical activation», *Appl. Surf. Sci.* 252, pp. 5961-5966.

EL-SHEIKH, A.H., NEWMAN, A.P., AL-DAFFAEE, H.K., PHULL, S., CRESSWELL, N. (2004). «Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques», *J. Anal. Appl. Pyrol.* 71, pp.151-164.

FIERRO, V., TORNE-FERNÁNDEZ, V., CELZARD, A. (2007). «Methodical study of the chemical activation of Kraft lignin with KOH and NaOH», *Microp. Mesop. Mat.* 101, pp. 419-431.

FIERRO, V., ZHAO, W., IZQUIERDO, M.T., AYLON, E., CELZARD, A. (2010). «Adsorption and compression contributions to hydrogen storage in activated anthracites», *Int. J. Hyd. Ener.* 35, pp. 9038-9045.

FIERRO, V., MUÑIZ, G., BASTA, A.H. EL-SAIED, H. CELZARD, A. (2010). «Rice straw as precursor of activated carbons: Activation with ortho-phosphoric acid», *J. Hazar. Mat.* 181, pp. 27-34.

FIGUEIREDO, J.L., PEREIRA, M.F.R., FREITAS, M.M.A., ÓRFÃO, J.J.M. (1999). «Modification of the surface chemistry of activated carbons», *Carbon* 37, pp. 1379–1389.

FRANKLIN, R. E. (1951). Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. Proceedings of The Royal Society of London, Series A-Mathematical and Physical Sciences, Vol. 209, pp. 196-218.

GANAN, J., GONZÁLEZ, J.F., GONZÁLEZ-GARCÍA, C.M., RAMIRO, A., SABIO, E., ROMAN, S. (2006). «Carbon dioxide-activated carbons from almond tree pruning: Preparation and characterization», *Appl. Surf. Sci.* 252, 5993-5992.

GÓMEZ-SERRANO, V., CUERDA-CORREA, E.M., FERNANDEZ-GONZÁLEZ, M.C., ALEXANDRE-FRANCO, M.F., MACIAS-GARCÍA, A. (2005). «Preparation of activated carbons from chestnut wood by

phosphoric acid-chemical activation. Study of microporosity and fractal dimension”, *Mat. Lett.* 59, pp. 846-853.

GÓMEZ-TAMAYO, M.D., MACIAS-GARCÍA, A., DÍEZ, M.A.D., CUERDA-CORREA, E.M. (2008). «Adsorption of Zn(II) in aqueous solution by activated carbons prepared from evergreen oak (*Quercus rotundifolia* L.)”, *J. Hazar. Mat.* 153, pp. 28-36.

GRATUITO, M.K.B., PANYATHANMAPORN, T., CHUMNANKLANG, R.A., SIRINUNTAWITTAYA, N., DUTTA, A. (2008). «Production of activated carbon from coconut shell: Optimization using response surface methodology”, *Biores. Technol.* 99, pp. 4887-4895.

GUO, Y.P., ROCKSTRAW, D.A. (2006). «Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H_3PO_4 activation”, *Carbon* 44, pp. 1464-1475.

GUO, Y.P., ROCKSTRAW, D.A. (2007). «Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation”, *Microp. Mesop. Mat.* 100, pp. 12-19.

GUPTA, V. K., ALI, I. (2013). *Environmental Water: Advances in Treatment, Remediation and Recycling*. Elsevier, Amsterdam.

HEIMANN, R. B.; EVSYUKOV, S. E.; KOGA, Y. (1997). «Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization», *Carbon* 35, pp. 1654-1658.

HERNÁNDEZ-MONTOYA, V., GARCÍA-SERVIN, J., BUENO-LÓPEZ J. I. (2012). «Thermal Treatments and Activation Procedures Used in the Preparation of Activated Carbons”, *Lignocellulosic Precursors used in the Synthesis of Activated Carbon-Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment*. Hernández-Montoya, V., Bonilla Petriciolet, A. (ed.). Intech, Rijeka.

HWANG, Y.J., JEONG, S.K., SHIN, J.S., NAHM, K.S., STEPHAN, A.M. (2008). «High capacity disordered carbons obtained from coconut shells as anode materials for lithium batteries”, *J. Alloys Comp.* 448, pp. 141-147.

IZQUIERDO, M.T., RUBIO, B., MAYORAL, M.C., BONA, M.T., ANDRES J.M. (2007). «Denitrification of Stack Gases in the Presence of Low-Rank Coal-Based Carbons Activated with Steam”, *Energy & Fuels* 21, pp. 2033-2037.

IZQUIERDO, M.T., RUBIO, B. «Carbon-enriched coal fly ash as a precursor of activated carbons for SO₂ removal”, *J. Hazar. Mat.* 155, pp. 199-205.

IZQUIERDO, M.T., MARTÍNEZ DE YUSO, A., RUBIO, B., PINO M.R. (2011). «Conversion of almond shell to activated carbons: Methodical study of the chemical activation based on an experimental design and relationship with their characteristics», *Biomass & Bioenergy* 35, pp. 1235-1244.

IP, A.W.M., BARFORD, J.P., MCKAY, G. (2008). «Production and comparison of high surface area bamboo derived active carbons”, *Biores. Technol.* 99, pp. 8909-8916.

JAGTOYEN, M., TOLES, C., DERBYSHIRE, F. (1993). «Activated carbons from bituminous coals: a comparison of H₃PO₄ and KOH activants”, *Prepr. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 38, 400-407.

LILLO-RÓDENAS, M.A., CAZORLA-AMORÓS, D., LINARES-SOLANO, A., Béguin, F., Clinard, C., Rouzaud, J.N. (2004). «HRTEM study of activated carbons prepared by alkali hydroxide activation of anthracite”, *Carbon* 42, pp. 1305-1310.

LILLO-RODENAS, M.A., FLETCHER, A.J., THOMAS, K.M., CAZORLA-AMOROS, D., LINARES-SOLANO, A. (2006). «Competitive adsorption of a benzene-toluene mixture on activated carbons at low concentration”, *Carbon* 44, pp. 1455-1463.

LINARES-SOLANO, A., SALINAS-MARTÍNEZ DE LECEA, C., CAZORLA-AMORÓS, C. D., MARTIN-GULLÓN, I. (2000). «Porosity Development during CO₂ and Steam Activation in a Fluidized Bed Reactor», *Energy & Fuels* 14, 142-149.

LINARES-SOLANO, A., LOZANO-CASTELLÓ, D., LILLO-RÓDENAS, M.A., CAZORLA AMORÓS, D. (2008). «Carbon activation by alkanine hydroxides. Preparation and reactions, porosity and performance», *Chemistry and Physics of Carbon*, Radovic, L.R. (Ed.), vol 30, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, USA.

LUA, A.C., YANG, T. (2004). «Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell”, *J.Coll. Interf. Sci.* 274, pp. 594-601.

MANOCHA, S. M., PATEL, H., MANOCHA, L. M. (2010). «Effect of Steam Activation Parameters on Characteristics of Pine Based Activated Carbon», *Carbon Lett.* 11, 201-205.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. (2006). *Activated Carbon*, Eastbourne (UK): ELSEVIER.

MARTÍNEZ-ESCANDELL, M., TORREGROSA, P., MARSH, H., RODRÍGUEZ-REINOSO, F., SANTAMARIA-RAMIREZ, R., GÓMEZ-DE-SALAZAR, C., ROMERO-PALAZON, E. (1999). «Pyrolysis of petroleum residues: I. Yields and product analyses», *Carbon* 37, pp. 1567-1582.

MENÉNDEZ-DÍAZ, J.A., DÍAZ-GULLÓN, I. (2006). «Types of Carbon Adsorbents and their Production», *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Interface Science and Technology, Bandosz, T.J. (ed.), vol. 7, Elsevier, Amsterdam.

MOHAMED, F.S., KHATER, W.A., MOSTAFA, M.R. (2006). «Characterization and phenols sorptive properties of carbons activated by sulphuric acid», *Chem. Eng. J.* 16, pp. 47-52.

MOHAN, D., SINGH, K.R., SINGH, V.K. VINOD, K. (2008). «Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts-A case study», *J. Hazar. Mat.* 152, pp. 1045-1053.

MOLINA-SABIO, M., RODRÍGUEZ-REINOSO, F. (2004). «Role of chemical activation in the development of carbon porosity», *Colloids Surf A: Physicochem Eng. Aspects* 241, pp.15-25

PATNUKAO, P., PAVASANT, P. (2008). «Activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark using phosphoric acid activation», *Biores. Technol.* 99, pp. 8540-8543.

PETROU, N., BUDINOVA, T., RAZUIGOROVA, M., PARRA, J., GALIATSATOU, P. (2008). «Conversion of olive wastes to volatiles and carbon adsorbents», *Biomass & Bioenergy* 32, pp.1303-1310.

PRAHAS, D., KARTIKA, Y., INDRASWATI, N., ISMADJI, S. (2008). «Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization», *Chem. Eng. J.* 140, pp. 32-42.

PRAUCHNER, M.J., RODRÍGUEZ-REINOSO, F. (2008). «Preparation of granular activated carbons for adsorption of natural gas», *Microp. Mesop. Mat.* 109, pp. 581-584.

PUZIY, A.M., PODDUBNAYA, O.I., MARTÍNEZ-ALONSO, A., CASTRO-MUNIZ, A., SUAREZ-GARCÍA, F., TASCÓN, J.M.D. (2007). «Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material», *Carbon* 45, pp. 1941-1950.

RIO, S., FAUR-BRASQUET, C., LE COQ, L., COURCOUX, P., LE CLOIREC, P. (2005). «Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation-application to air and water treatments», *Chemosphere* 58, pp. 423-437.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. (1989). «Comité Internacional para la Caracterización y la Terminología del Carbón», *Carbon* 27, pp. 305-312.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F., MOLINA-SABIO M., GONZÁLEZ M. T. (1995). «The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons», *Carbon* 33, pp. 15-23.

RODRÍGUEZ-REINOSO F. (2002). *Production and applications of activated carbons. Handbook of Porous Solids*. Eds. Schuth f., Sing KSW., Weitkamp J. Wiley-VCH. Weinheim, pp. 1766-1827.

ROMAN, S., GONZÁLEZ, J.E., GANAN, J., SABIO, E., GONZÁLEZ-GARCÍA, C.M., RAMIRO, A., et al. (2006). «Preparation and characterization of carbons for the retention of halogens in the condenser vacuum system of a thermonuclear plant», *Appl. Surf. Sci.* 252, pp. 6036-6041.

ROS, A., LILLO-RODENAS, M.A., FUENTE, E., MONTES-MORAN, M.A., MARTIN, M.J., LINARES-SOLANO, A. (2006). «High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors», *Chemos.* 65, pp. 132-140.

RUBIO, B., IZQUIERDO M.T. MASTRAL, A.M. (1998). «Influence of low-rank coal char properties on their SO₂ removal capacity from flue gases. 2. Activated chars», *Carbon* 36, pp. 263-268.

SCHRODER, E., THOMASKE, K., WEBER, C., HORNING, A., TUMIATTI, V. (2007). «Experiments on the generation of activated carbon from biomass», *J. Anal. Appl. Pyrol.* 79, pp.106-111.

SILVESTRE-ALBERO, A., SILVESTRE-ALBERO, J., SEPULVEDA-

ESCRIBANO, A., RODRÍGUEZ-REINOSO, F. (2009). «Ethanol removal using activated carbon: Effect of porous structure and surface chemistry», *Microp. Mesop. Mat.* 120, pp. 62-68.

SOLEIMANI, M., KAGHAZCHI, T. (2008). «Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones-An agricultural waste», *Biores. Technol.* 99, pp. 5374-5383.

STAVROPOULOS, G.G., ZABANIOTOU, A.A. (2009). «Minimizing activated carbons production cost», *Fuel Proc. Technol.* 20, pp. 952-957

STOECKLIH. F. (1990). «Microporous carbons and their characterization: The present state of the art», *Carbon* 28, pp. 1-6.

TORNÉ, V. (2006). «Preparación, Caracterización y Aplicaciones de Carbones Activados Preparados a partir de Lignina Kraft», Tesis Doctoral, Universidad Rovira i Virgili.

VALENTE-NABAIS, J.M., LAGINHAS, C.E.C., CARROTT, P.J.M., RIBEIRO-CARROTT M.M.L. (2011). «Production of activated carbons from almond shell», *Fuel Proc. Technol.* 92, pp. 234-240.

WILSON, J. (1981). «Active carbons from coals», *Fuel* 60, pp. 823-831.

World activated Carbon. Industry Study with Forecast for 2012 & 2017. (2008). Freedonia Ed. Cleveland.

World activated Carbon. Industry Study with Forecast for 2016 & 2021. (2012). Freedonia Ed. Cleveland.

ZHAO, W., FIERRO, V., ZLOTEA, C., AYLON, E., IZQUIERDO, M.T., LATROCHE, M., CELZARD, A. (2011). «Optimization of activated carbons for hydrogen storage», *Int. J. Hydr. Ener.* 36, pp. 11746-1175.



CAPÍTULO II

Tamices moleculares de Carbón

**M^a José Mostazo López, Ramiro Ruiz Rosas,
Diego Cazorla Amorós**

Departamento de Química Inorgánica e Instituto
Universitario de Materiales, Universidad de Alicante.

1. Introducción

Un tamiz molecular es un material que contiene poros subnanométricos de un tamaño preciso y uniforme (Yoshimune, 2011), lo que le confiere la capacidad de adsorber de forma selectiva moléculas de un tamaño similar o menor al de los poros, ya que aquellas moléculas que tengan un mayor tamaño no son capaces de introducirse en los poros y, por lo tanto, no pueden ser adsorbidas. Este fenómeno se aplica en la separación de mezclas de gases y líquidos que difícilmente puede conseguirse por otros métodos.

Para que un material sea susceptible de ser considerado un tamiz molecular, el primer requisito que debe poseer es una estructura porosa apropiada. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Sing, 1985), en un material poroso se diferencia entre macroporos, aquellos de tamaño mayor a 50 nm, mesoporos, con tamaños entre 2 y 50 nm, y microporos, de tamaños menor a 2 nm. Para poder separar las moléculas gaseosas atendiendo a su tamaño es necesaria la presencia de microporos. Además, la adsorción en los mismos es más favorable debido al solapamiento de las funciones del potencial de adsorción entre la molécula y las dos paredes enfrentadas que componen el poro debido a la corta distancia entre ambas paredes. Consecuentemente, la densidad de las moléculas alojadas en los microporos es mayor que cuando se adsorben sobre la superficie de poros de mayor tamaño, lo cual redundaría en una separación más eficiente (Lozano-Castelló, 2008). Los mesoporos juegan un papel reducido en cuanto a la capacidad de adsorción, favoreciendo en ocasiones la cinética de adsorción al poder reducir el camino difusional hacia los sitios de adsorción en los microporos. En cuanto a los macroporos, su papel es meramente asistencial, sirviendo de transición entre la superficie externa de las partículas y la parte de la red porosa donde se lleva a cabo la adsorción. Además del tamaño, la forma de los poros también juega un papel importante, ya que permite separar moléculas por impedimento estérico.

Aparte de la capacidad de adsorción, será importante la selectividad y la cinética de adsorción que muestra el material al ser usado como tamiz molecular (Sircar, 2008; Yoshimune, 2011). Para tener selectividades elevadas es necesario no sólo un tamaño de poro similar al de las moléculas a adsorber (generalmente, la más pequeña), si no también que la distribución de tamaños de poro sea estrecha. De lo contrario,

la presencia de varios tamaños de poros puede hacer posible que las demás moléculas de la mezcla sean también adsorbidas en el material, haciendo más complicada la separación de la mezcla.

La cinética de adsorción está determinada por la difusividad de la molécula en la red porosa y por el camino medio hasta el centro de adsorción. Puede llegar a ser un factor tan importante como el tamaño de la porosidad en la capacidad de separación del tamiz molecular ya que, variando el tiempo de contacto del material con la corriente, las distintas velocidades con las que se adsorben los componentes de la corriente causarán una selectividad hacia la cinéticamente más favorecida, aunque en estado estacionario las capacidades de adsorción puedan ser similares. De cualquier manera, el tamaño de poro no debe ser en principio modificado para conseguir una mejora de la respuesta cinética, ya que podría venir en detrimento de la selectividad del material hacia la molécula a adsorber. Por lo tanto, es en el acortamiento del camino que debe recorrer la molécula desde el exterior de la partícula hasta los centros de adsorción donde se puede obtener alguna mejoría. Para reducir dicho camino, las estrategias disponibles son la reducción tanto del tamaño de la partícula o película del material como de la tortuosidad de la red porosa. En este último caso, una red porosa con una elevada conectividad entre poros, como en el caso de las estructuras porosas tridimensionales de algunos óxidos, resultará en una tortuosidad reducida que permitirá completar la separación de las mezclas en un tiempo menor que en una red porosa donde haya mayores problemas de transferencia de materia.

2. Mecanismos de separación

La distinta velocidad de transferencia de materia de cada componente de una mezcla se encuentra detrás del funcionamiento de los tamices moleculares. Dada una estructura porosa, es frecuente encontrar que la velocidad de transferencia de materia en ella, que sigue la Ley de Fick, diverja entre moléculas debido a diferencias en su difusividad. Para determinar la difusividad de una molécula de gas en un sistema poroso es esencial la relación entre el tamaño del poro y el de la molécula o el recorrido libre medio. Según sea esta relación, la transferencia de materia vendrá regida por un mecanismo difusivo distinto, o incluso puede estar impedida por completo. Podemos encontrar esencialmente tres casos (Walker, 1966; Ismail, 2001; Yoshimune, 2011).

2.1 Difusión Molecular

Cuando el diámetro del poro (d_p) es mayor que el recorrido libre medio (λ), las colisiones intermoleculares predominan y el transporte de moléculas gaseosas a través de una red porosa bajo una presión o un gradiente de concentración corresponde al flujo viscoso. En estos casos, no hay posibilidad de separar las moléculas gaseosas atendiendo a su distinta difusividad. Esta situación es la que se encuentra en la macroporosidad de los materiales.

2.2 Difusión de Knudsen

Cuando d_p es similar a λ , las colisiones entre las moléculas de gas y las paredes de los poros predominan, de manera que el transporte de moléculas gaseosas está controlado por la velocidad térmica media de las moléculas de gas ($v = \sqrt{8RT/\pi M}$). En el caso de un poro capilar de diámetro d_p , el coeficiente de difusión del gas viene dado por la ecuación (1.1):

$$D_k = \frac{1}{3} d_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (1.1)$$

D_k es el coeficiente de difusión de Knudsen, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta, y M es el peso molecular del gas. Bajo este régimen difusivo ya es posible separar gases atendiendo a su distinto peso molecular. Se puede estimar el factor de separación ideal de dos gases A-B hallando el cociente de difusividad de uno con otro. En el caso que nos atañe, se obtiene la expresión (1.2):

$$D_A/D_B = \sqrt{M_B/M_A} \quad (1.2)$$

Este mecanismo sería insuficiente para, por ejemplo, separar los componentes de mezclas gaseosas como el aire, donde los pesos moleculares del nitrógeno y del oxígeno son similares. Para ello, habría que acudir a tamaños de poros aún más reducidos.

2.3. Difusión superficial

Consiste en el transporte de moléculas adsorbidas que se desplazan de un centro de adsorción a otro adyacente, migrando a lo largo de la superficie. Tiene lugar de forma combinada con el flujo de Knudsen,

siendo su contribución mayor cuando la temperatura se encuentra en valores en los que la adsorción de moléculas gaseosas en las paredes de poros llega a ser importante. Los efectos de la difusión superficial también aumentan respecto a la de Knudsen cuando decrece d_p . Este mecanismo de difusión podrá producir selectividad en el flujo y por lo tanto ser útil en la separación de mezclas si hay adsorción preferencial de una determinada molécula de la mezcla. Por ejemplo, este es el mecanismo que prevalece en los materiales carbonosos nanoporosos, aquellos con tamaños de poro en torno a los 0.7 nm, que se usan para separar mezclas de hidrógeno e hidrocarburos, los cuales tienden a adsorberse en los poros de tipo rendija del material. Estos materiales fueron nombrados como membranas de flujo selectivo superficial por Rao y Sircar (Rao, 1993).

2.4 Difusión activada

Cuando d_p es de un tamaño similar al de la molécula gaseosa (0.5 nm o menos), se puede observar el transporte selectivo como resultado del efecto de tamiz molecular. Las moléculas de menor tamaño pasan fácilmente a través de los poros, mientras que el paso de moléculas mayores es obstruido o altamente restringido. Este es el mecanismo por el que funcionan principalmente los tamices moleculares de carbón (Walker, 1966). El coeficiente de difusión se puede expresar mediante una relación tipo Arrhenius:

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad (1.3)$$

En esta ecuación, E_D es la energía de activación requerida por una molécula de gas para ejecutar un salto difusivo de un punto de adsorción a otro y D_0 es el término pre-exponencial independiente de la temperatura. La selectividad difusiva de las moléculas gaseosas A-B se puede expresar como sigue:

$$\frac{D_A}{D_B} = \frac{D_{0,A}}{D_{0,B}} \exp \left[\frac{-(E_{D,A} - E_{D,B})}{RT} \right] \quad (1.4)$$

El término exponencial es la selectividad energética. Para moléculas gaseosas que difieren tanto en tamaños y forma, pueden ocurrir efectos configuracionales complejos relacionados con factores que afectan al D_0 de los componentes A y B. Estas contribuciones de selectividad configuracional a la relación D_A/D_B son referidas a menudo como selectividad entrópica. La excelente selectividad observada en los tamices moleculares es el resultado de una contribución favorable de este factor.

La Figura 1 sirve de ejemplo del mecanismo de difusión activada donde la selectividad entrópica o configuracional juega un papel crucial. En ella, se representa la permeabilidad de un determinado gas frente a su diámetro molecular para una membrana de tamiz molecular de carbón preparada mediante pirólisis de fibras de poliimida (Yoshimune, 2011). Las moléculas de mayor tamaño presentan una baja difusividad, que se traduce en una permeabilidad reducida respecto a aquellas de menor tamaño. Cuando el tamaño es similar (ver el caso de los hidrocarburos C2 a C4), aquellas moléculas más voluminosas o ramificadas muestran un impedimento estérico (Chen, 1994), fruto de la naturaleza del poro de estos tamices, que es predominantemente de tipo rendija.

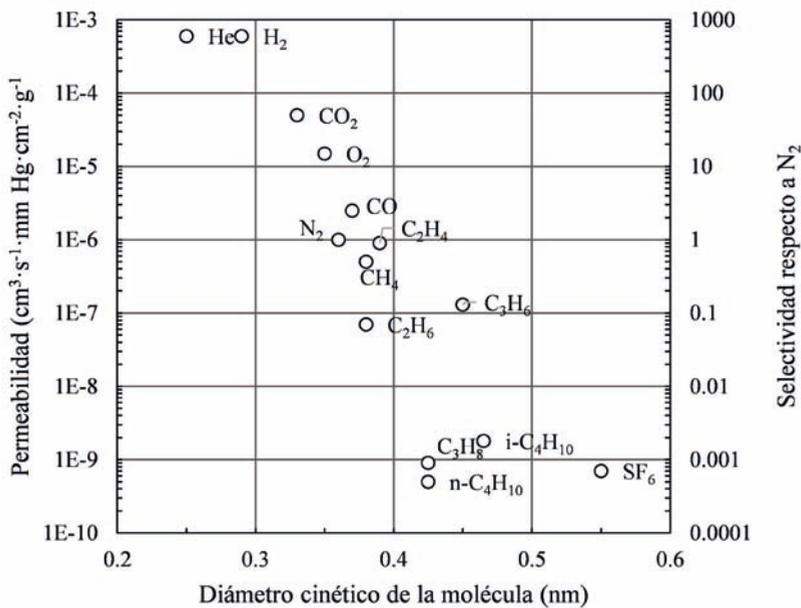


Figura 1. Permeabilidad de gases y selectividad frente a nitrógeno a 25°C de una membrana de tamiz molecular de carbono preparada a partir de pirólisis de fibras huecas de poliimida (adaptada de Yoshimune, 2011).

3. Tamices moleculares de carbón

Se entiende como tal a los materiales carbonosos que poseen una microporosidad de tamaño reducido, muchas veces entre 0.3 a 0.5 nanómetros, y con una distribución de tamaños de poro muy estrecha (Walker, 1966; Sircar, 2008).

Existen numerosos materiales que cuentan con propiedades texturales que podrían ser usadas para la separación de mezclas de gases o líquidos. Entre los materiales con una estructura porosa que sea válida para posibilitar su uso como tamiz molecular se encuentran las arcillas, los vidrios porosos, la sílice, los compuestos de coordinación macromoleculares (más conocidos como MOF, “metal organic frameworks”), las zeolitas y los tamices moleculares de carbón. Los dos últimos constituyen las familias de materiales de mayor aceptación comercial debido a una conjunción de precio, disponibilidad y efectividad. Estos materiales cuentan con una serie de propiedades claramente diferenciadas, siendo las principales las recogidas en la Tabla 1.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de alto grado de ordenamiento. El catión que compensa la carga de la estructura tridimensional aniónica influye de forma importante en el tamaño de poro. Por ejemplo, en el caso de la zeolita LTA, el uso de cationes de calcio, sodio o potasio se traduce en un tamaño de poro de 0.50, 0.38 y 0.28 nm, respectivamente (Breck, 1956; Varela-Gandía, 2010). Debido a su composición química, las zeolitas pueden interaccionar fuertemente con moléculas de marcado carácter polar. En consecuencia, dependiendo de la ruta de síntesis, la zeolita presentará una distribución de tamaños de poro y carga que podrá ser útil para la separación de distintos gases, como es el caso de la zeolita LTA sódica para separar el aire o la LTA cálcica para mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono (Varela-Gandía; 2011). Además, la estructura porosa puede estar interconectada tridimensionalmente, como en la zeolita LTA, o bidimensionalmente dando lugar a canales alargados que corren de forma paralela. Esto puede aprovecharse para separar de forma selectiva por diferencias de forma. Por ejemplo, la zeolita MFI puede usarse en la separación de hidrocarburos ramificados gracias a su estructura porosa en forma de canal (Gump, 2001).

En cambio, los tamices moleculares de carbón (TMCs) no son materiales cristalinos y su estructura está principalmente basada en átomos de carbono con hibridación sp^2 . Como sucede en los materiales carbonosos, los TMCs pueden contener heteroátomos, como el oxígeno, el nitrógeno o el azufre, provenientes en algunos casos de la materia prima a partir de la que se preparan. Aunque la presencia de ciertos heteroátomos puede ser aprovechada para aumentar la capacidad de adsorción de algunas moléculas, por ejemplo modulando la polaridad o la acidez de la superficie del

material para hacerla más similar a la molécula a adsorber, la posible quimisorción en los heteroátomos de las moléculas a separar puede ser poco deseable en las aplicaciones habituales de separación de gases, donde una adsorción reversible y una regeneración sencilla del material, son parámetros cruciales. La porosidad de los TMCs se genera como consecuencia del apilamiento desorganizado de láminas de grafito, con lo que la porosidad está conectada de forma aleatoria, en contraposición a las redes ordenadas de las zeolitas, Figura 2. Muchas veces el apilamiento de láminas se traduce en una porosidad de tipo rendija, donde una de las dos dimensiones del poro es mucho mayor que la otra. Al ser el grafito de naturaleza apolar y debido a la forma habitual de rendija de los poros, la selectividad a la adsorción de moléculas planas es elevada. Una de las principales ventajas de los TMCs frente a las zeolitas es su mayor estabilidad física, química y térmica. La reducida estabilidad de las zeolitas en presencia de vapor de agua limita su uso en un elevado número de efluentes gaseosos industriales, lo que constituye una de las principales ventajas de los TMCs. Además, la elevada estabilidad térmica de estos últimos facilita también las operaciones de regeneración posterior.

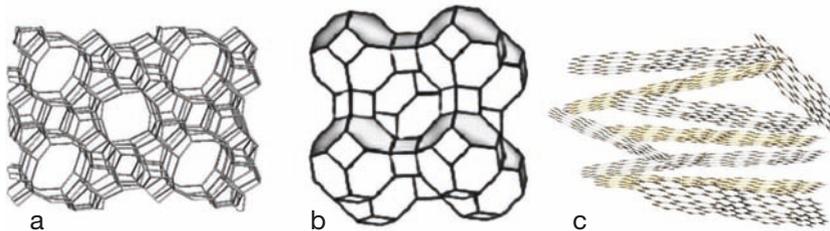


Figura 2. Estructura de zeolitas MFI (a) y LTA (b) y carbón activado (c)

Tabla 1. Diferencias más importantes entre las zeolitas y los TMCs

Zeolitas	TMCs
➤ Materiales cristalinos	➤ Materiales no cristalinos
➤ Estructura porosa bien definida	➤ Estructura porosa desordenada
➤ Estructura aniónica	➤ Selectividad excelente hacia moléculas planas
➤ Hidrofílicas	➤ Hidrofóbicos
➤ Menor estabilidad química (en condiciones básicas y a elevada temperatura en presencia de vapor de agua)	➤ Mayor estabilidad química
	➤ Elevada resistencia térmica

Los TMCs pueden presentarse en forma de polvo, conformación bajo la que fueron reportados por vez primera (Emmet, 1948; Walker, 1966, 1972), o en forma soportada, ya sea en monolitos como en los estudios de Barrer en 1955 (Barrer, 1955) o en membranas como las presentadas por Koresh y col en 1983 (Koresh, 1983). Es habitual que el polvo sea conformado en pellets de varios milímetros para facilitar su manejo. La Figura 3 ilustra ejemplos de estas conformaciones. La conformación en pellets se suele preferir para la purificación de corrientes gaseosas donde se busca evitar pérdida de carga. Cuando se usan en forma de membranas, la diferente permeación de las moléculas de la mezcla a través de la membrana permite extraer de la mezcla uno o más de sus componentes, obteniéndolos con una elevada pureza en otra corriente portadora que fluye por el lado opuesto de la membrana (Koresh, 1983).

Los pellets de TMCs pueden prepararse por compresión mecánica del material, lo cual no es posible en todos los casos, por carbonización del precursor ya conformado en pellet o añadiendo un aditivo aglomerante que se encargue de adherir el polvo del material. El uso de aditivos suele evitarse siempre que se pueda por razones de eficiencia, ya que aumenta el peso y el volumen del sistema. De forma análoga, cuando son conformados en membranas los TMCs pueden presentarse en forma simétrica, siendo ellos el único componente de la membrana, o asimétrica o soportada, donde el TMC se presenta en forma de una capa de reducido espesor, con un tamaño comprendido entre 1 y 50 micras, soportado sobre una hoja macroporosa de mayor grosor que dota de manejabilidad al conjunto (Fuertes, 1998; Ismail, 2001). A veces también se añaden capas adicionales para mejorar el rendimiento de la membrana de TMC, como ocurre en el trabajo de Jones y Koros (Koros, 1995), donde una membrana de TMC que ve empeorar su selectividad por la acumulación de agua en su microporosidad, es mejorada gracias a un recubrimiento con una capa de un material altamente hidrófobo, que no restringe el flujo de los demás componentes de la mezcla gaseosa. La mejora de las prestaciones de las membranas de TMC haciendo uso de sistemas compuestos polímero-TMC es una de las vías con mayores posibilidades e interés científico e industrial para hacer viable el uso de estos sistemas a nivel comercial.

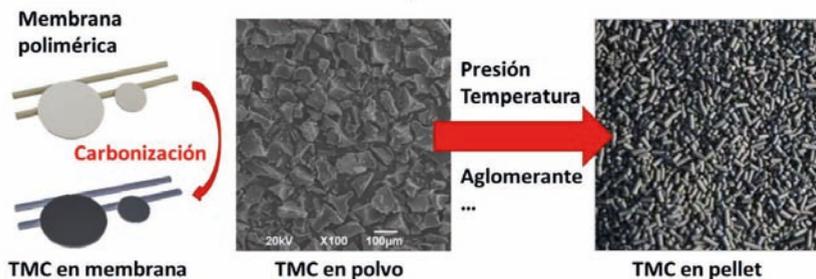


Figura 3. Tamices moleculares de carbón en forma de membrana, polvo o pellet

4. Caracterización de tamices moleculares de carbón

Las aplicaciones de los TMCs están determinadas principalmente por su textura porosa. Existen diversas técnicas para caracterizar la porosidad de los materiales. Entre ellas cabe mencionar la adsorción de gases y líquidos, la porosimetría de mercurio, la calorimetría de inmersión, la microscopía electrónica de transmisión, la microscopía de efecto túnel, la microscopía de fuerzas y la dispersión de rayos-X o de neutrones. De todas ellas, la adsorción de gases es la más utilizada para la caracterización de materiales carbonosos.

4.1. Caracterización mediante isotermas de adsorción de gases.

Las superficies sólidas tienden a atrapar moléculas de gas mediante un proceso denominado adsorción. El estudio de este fenómeno permite obtener información útil acerca del sólido adsorbente, como la superficie específica, el volumen de poros o la distribución de tamaños de poro.

La adsorción depende de distintos parámetros experimentales, como la presión, la temperatura y la naturaleza del adsorbente. El análisis de los resultados se puede llevar a cabo empleando diversos métodos y teorías, como la teoría del llenado de microporos (Polany y Dubinin), la teoría de BET, las isotermas estándar (p.e. el método alfa), la teoría del funcional de densidad (DFT), etc. Mediante estas medidas, se puede obtener información de parámetros característicos del material poroso: volumen de poros y microporos, la distribución de tamaños de poro o la superficie específica (una descripción detallada se puede encontrar,

por ejemplo, en las refs [Linares-Solano, 2008; Lozano-Castelló, 2008; Rouquerol, 1998]).

La isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K y hasta una presión de 1 atm, es la más empleada, por varios motivos. Se utiliza un adsorbato químicamente inerte, permitiendo recuperar la muestra tras la medida. Las isotermas se obtienen fácilmente en un amplio intervalo de presiones relativas (10^{-5} -1) y existen numerosos sistemas y equipos comerciales automatizados para llevarlas a cabo. Sin embargo, aunque es útil en una amplia variedad de aplicaciones, la adsorción de N_2 a 77K no permite estudiar algunos materiales, como los TMCs. Esto es debido a que la molécula de nitrógeno presenta limitaciones por encontrarse en régimen de difusión activada cuando la microporosidad es estrecha (~ 0.4 nm), problema que viene acrecentado por la baja temperatura a la que se lleva a cabo el análisis (la temperatura de adsorción es la temperatura de ebullición del N_2 , 77K). En estas condiciones, la baja energía cinética de las moléculas de N_2 y su momento cuadrupolar, hacen que la difusión del N_2 al interior de la microporosidad estrecha sea extremadamente lenta, por lo que la medida de este intervalo de poros (en los que la adsorción sucede a presiones relativas muy bajas), está sujeta a un error muy importante, hasta el punto de que esta porosidad o bien no se detecta o se obtienen volúmenes de poro muy bajos. Debido a estos inconvenientes, es necesario emplear otras técnicas que permitan obtener una caracterización completa en el caso de porosidades no accesibles al N_2 a 77K (Lozano-Castelló, 2008).

Para caracterizar sólidos de microporosidad muy estrecha se pueden emplear las isotermas de adsorción de CO_2 a 273 K que, si se realizan hasta 1 atm, cubren un intervalo de presiones relativas de $10^{-5} < P/P_0 < 0.03$ en el que se mide la microporosidad de un tamaño inferior a 0.7 nm (Cazorla-Amorós, 1998; Linares-Solano, 2008; Lozano-Castelló, 2008). La mayor temperatura empleada en este análisis con respecto a la temperatura de ebullición del CO_2 a 1 atm conlleva que no se den problemas de difusión, haciendo posible el análisis de la microporosidad de tamaño inferior a 0.7 nm, por lo que es muy adecuada para caracterizar TMCs.

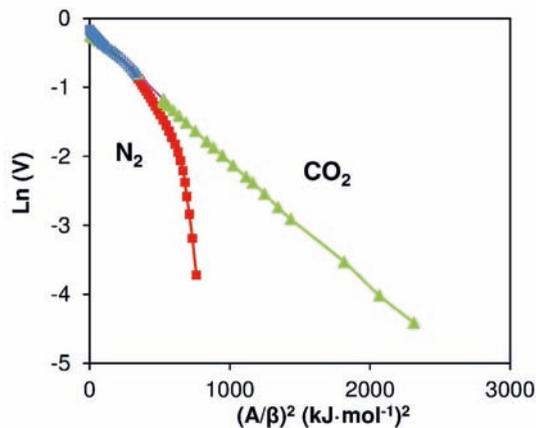


Figura 4. Curvas características obtenidas para un carbón activado microporoso a partir de las isotermas de adsorción de N_2 (rojo) a 77K y de adsorción de CO_2 a 273K a presiones elevadas (azul) y bajas (verde) (Adaptada de Cazorla-Amorós, 1998).

La validez de este método de caracterización en TMCs ha sido comprobada comparando las isotermas de adsorción de N_2 a 77K y de CO_2 a 273K, en un amplio intervalo de presiones relativas, de materiales carbonosos con distintas porosidades (Cazorla-Amorós, 1998; Lozano-Castelló, 2008). La Figura 4 muestra, a modo de ejemplo, las curvas características de un carbón activado microporoso obtenidas aplicando la teoría del llenado de microporos de Dubinin-Radushkevich (DR) a las isotermas de adsorción de CO_2 y N_2 . En ellas, se representa el logaritmo del volumen adsorbido frente al cuadrado del potencial de adsorción. Este potencial es corregido por el coeficiente de afinidad correspondiente a cada gas. Ya que esta representación es una linealización de la ecuación de DR para el llenado de microporos, no es sorprendente que las curvas obtenidas sean lineales en todo el intervalo de potenciales de adsorción cuando el sólido posee microporos de un tamaño superior a 0.7 nm. Se verifica, además, que la curva de CO_2 obtenida a presiones relativas mayores de 0.03 (correspondientes a adsorción de CO_2 a alta presión, rama azul en la Figura 4) es coincidente con la obtenida de la isoterma de nitrógeno, lo que demuestra que la adsorción de CO_2 puede medir toda la porosidad del material si se alcanza la presión adecuada (Cazorla-Amorós, 1996, 1998; Linares-Solano, 2008; Lozano-Castelló, 2008a). Sin embargo, cuando se analiza la región de tamaños de poro correspondiente a los tamices moleculares, se observa que, a presiones

relativas inferiores a 10^{-3} , la curva característica correspondiente a la isoterma de N_2 presenta grandes desviaciones negativas (curva roja en Fig. 4) debido a problemas difusionales, lo que causa problemas en la determinación del volumen de microporos estrechos y, por tanto, en la caracterización correcta de TMCs. En cambio, cuando la adsorción se lleva a cabo con CO_2 a 273 K, se mantiene una relación lineal en todo el intervalo de presiones, por lo que se trata de un adsorbato adecuado para la medida de este intervalo de porosidad y, por tanto, para la caracterización de TMCs.

El uso de la adsorción de CO_2 hace posible la determinación de la microporosidad estrecha en los mismos sistemas experimentales donde se lleva a cabo la determinación de la isoterma de adsorción de N_2 simplemente cambiando el adsorbato y la temperatura de adsorción, siendo además un análisis rápido al alcanzarse en menor tiempo el equilibrio de adsorción gracias a la mayor temperatura de análisis. Las ventajas de la isoterma de adsorción de CO_2 para la determinación de la porosidad han sido confirmadas mediante otras técnicas de análisis, como la estimación gráfica de la porosidad mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución o la dispersión de rayos X a ángulos bajos (Cazorla-Amorós, 2009; Linares-Solano, 2008; Lozano-Castelló, 2003,2005a,2008). Ambas técnicas permiten demostrar la existencia de una microporosidad estrecha que pasa desapercibida para la adsorción de N_2 , y que sí es detectada cuando se adsorbe CO_2 a 273K.

La Figura 5 ilustra la gran utilidad que posee combinar las isotermas de adsorción de N_2 a 77K y de CO_2 a 273 K en la caracterización de TMCs. En ellas se presentan las isotermas de ambos adsorbatos para un carbón activado tradicional y para un tamiz molecular de carbón. Mientras que el TMC no adsorbe apenas N_2 , el carbón activado sí que adsorbe una gran cantidad de gas debido al mayor desarrollo y heterogeneidad de tamaño de la microporosidad. Por otro lado, el TMC sí que adsorbe CO_2 a 273K, siendo su estructura microporosa de carácter estrecho, como se pone de manifiesto al observar las formas de las isotermas de alta presión de la Figura 5b. Es posible derivar la distribución de tamaños de poro de la isoterma de adsorción de CO_2 considerando que el llenado de la microporosidad sigue la teoría de llenado de poros propuesta por Dubinin-Radushkevich (Lozano-Castelló, 2002), obteniéndose un tamaño de poro menor y más homogéneo en el TMC que para el AC, Figura 5c.

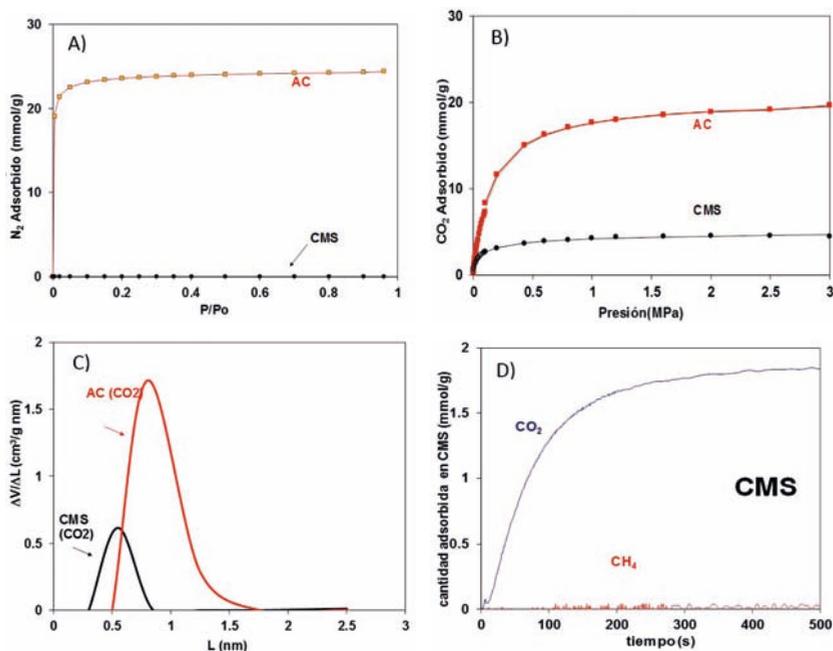


Figura 5. Isothermas de adsorción de N₂ a 77K (a) y de CO₂ hasta 30 atmósferas a 273 K (b) y distribuciones de tamaños de poro derivadas de la isoterma de adsorción de CO₂ (c) para un carbón activado (denominado AC) y un tamiz molecular de carbón (CMS). Ensayo cinético de adsorción de CO₂ y de CH₄ a 298 K sobre la muestra CMS (d) (Adaptado de de la Casa-Lillo, 1999).

4.2. Caracterización mediante cinética de adsorción.

Las isothermas de adsorción permiten determinar la distribución de tamaños de poro de los tamices moleculares. Pero como se explicó con anterioridad, la cinética de adsorción de los gases a separar juega un papel esencial en el mecanismo de separación de un tamiz molecular, siendo ésta una propiedad clave desde el punto de vista de su aplicación industrial. Los estudios de cinética de adsorción tienen por objeto determinar las difusividades efectivas de cada gas en el tamiz a estudiar. La forma más sencilla de llevarla a cabo es poner en contacto el TMC con una corriente de cada gas por separado y analizar la cantidad adsorbida, lo cual se puede llevar a cabo en equipos gravimétricos o volumétricos (ver como ejemplo la Figura 5d). Por último, es posible analizar la cinética de adsorción a bajas concentraciones mediante el uso de reactores de lecho fijo, que son

rellenados con el material carbonoso. En estos casos, se suele analizar la cantidad adsorbida por diferencia entre las concentraciones saliente y alimentada, lo que se consigue registrando la concentración de gas con un detector a la salida de la columna.

Los experimentos de cinética de adsorción son absolutamente necesarios para confirmar el carácter de tamiz molecular de un material y deben realizarse en toda caracterización de TMCs. En la siguiente sección, dedicada a la síntesis de TMC, se incluyen ejemplos de caracterización cinética de los materiales.

5. Síntesis

Desde el descubrimiento por parte de Emmet de la presencia de poros de tamaño menor al nanómetro en el carbón de Saran, capaces de adsorber preferencialmente al nitrógeno respecto al isooctano mostrando una cinética mucho más rápida (Emmet, 1948), se han propuesto un gran número de métodos para la preparación de tamices moleculares de carbón. La propiedad más importante que debe poseer un material carbonoso para ser considerado un tamiz molecular es un tamaño de poro muy estrecho, por lo que los métodos de síntesis van encaminados a desarrollar este intervalo tan específico de porosidad. En lugar de usar los procedimientos habituales de activación física o química de precursores carbonosos, que trae aparejado un desarrollo considerable de microporosidad de un tamaño mayor que el requerido, se suele optar por la carbonización de un precursor apropiado (Juntgen, 1977; Kyotani, 2000). Así, se han preparado TMCs a partir de la pirólisis controlada de precursores naturales o sintéticos, como el carbón mineral, la cáscara de coco, las resinas fenólicas, las breas de alquitrán o polímeros como el poli(acrilonitrilo) o el poli(alcohol furfúrico) (Chen, 1994). Cuando se usan precursores de origen natural, es habitual el uso de una gasificación muy controlada (Mohamed, 2010), mientras que en el caso de los polímeros sintéticos, la salida de los gases generados durante la pirólisis de los mismos induce la generación de microporosidad estrecha (Bird, 1983). Esto se aprovecha en la preparación de membranas de TMCs a partir de pirólisis de polímeros no porosos (Hatori, 2001; Ozaki, 1997; Vu, 2002; Walker, 1990).

También existe la posibilidad de modificar la porosidad existente en un material carbonoso mediante un tratamiento adecuado. En este caso, se pretende provocar un estrechamiento de la misma para

generar poros del tamaño adecuado. Cualquier técnica de control de porosidad podría en principio ser usada para este fin, aunque las más empleadas son el depósito de carbono por craqueo de vapores (CVD), la quimisorción de oxígeno o la carbonización de precursores carbonosos previamente infiltrados en la red porosa del material carbonoso a modificar (Hayashi, 1997; Kawabuchi, 1996; Koresh, 1993; Miura, 1991; Rao, 1993; Yamamoto, 1997). En los apartados siguientes se describen los métodos de preparación de TMCs más importantes empleando como ejemplo las publicaciones de las referencias siguientes: de la Casa-Lillo, 1998,1999,2002; Lozano-Castelló, 2005.

5.1. Modificación de la porosidad por CVD (descomposición de hidrocarburos)

En este método de síntesis se lleva a cabo la descomposición de un hidrocarburo provocando el depósito controlado de carbono pirolítico sobre la superficie del material poroso. Mediante una selección adecuada de la temperatura, se puede conseguir que el depósito se produzca de forma preferencial en la boca de los poros. La Figura 6 muestra un esquema de la transformación que se pretende en el proceso de CVD, así como el efecto de la temperatura sobre el depósito de carbono pirolítico. Al aumentar la temperatura de reacción, la velocidad de craqueo y depósito aumenta de forma exponencial, mientras que la difusión lo hace de forma linealmente proporcional. En consecuencia, al subir la temperatura el craqueo tenderá a producirse en mayor medida a la entrada de los poros. El límite superior de la temperatura a emplear viene determinado por el bloqueo de los poros por depósito masivo de carbono pirolítico en la superficie de la partícula. Por la misma razón es necesario controlar el tiempo de reacción. A pesar de que este depósito preferencial en la entrada de los poros es la situación ideal, ésta no es la que suele suceder y no se puede evitar que el depósito de carbono suceda en el interior de la porosidad provocando una disminución no sólo del tamaño de los poros, sino también del volumen de poros. En este proceso se pueden emplear diferentes hidrocarburos para el CVD, habiéndose publicado resultados con benceno, propileno, metano, mezclas de hidrocarburos,... (Cabrera, 1993; Kawabuchi, 1996; Moore, 1977; Verma, 1992; Vyas, 1993)- Los resultados que se explican con más detalle a continuación corresponden al depósito de carbono a partir de metano (de la Casa-Lillo, 2002) y de hidrocarburos procedentes de la descomposición de breas (Lozano-Castelló, 2005).

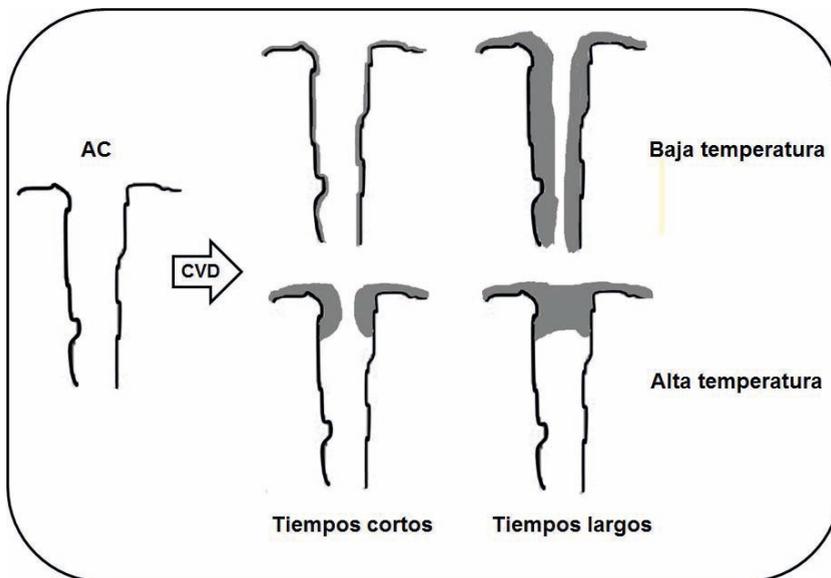


Figura 6. Depósito químico de carbono por descomposición de vapores, efecto de la temperatura y el tiempo de reacción

5.1.1. Descomposición de metano (de la Casa-Lillo, 2002)

En este estudio se utilizó el metano para el depósito de carbono pirolítico en fibras de carbón activadas y se caracterizaron los materiales obtenidos prestando atención a la cinética de la adsorción de CH_4 y CO_2 . En el caso de la separación de CH_4 y CO_2 , este último presenta menor diámetro cinético (0.38 nm y 0.33 nm, respectivamente), por lo que un TMC óptimo para la separación debe adsorber selectivamente CO_2 .

El metano es el hidrocarburo más ligero y de menor tamaño molecular, siendo idóneo por tanto para modificar la porosidad de materiales carbonosos microporosos. Por otro lado, las fibras de carbón activadas poseen una microporosidad de baja tortuosidad y muy accesible, lo que unido a que su conformación facilita su disposición en membranas o filtros, hace de ellas un material muy interesante para esta aplicación. Su elevada porosidad permite acoger una gran cantidad de carbono pirolítico antes de verse bloqueada por completo. Esto se hace patente en la Figura 7, donde se analiza la variación de masa de muestras de fibras de carbón, fibras de carbón activadas y

alúmina cuando se ponen en contacto con una corriente de metano puro durante un calentamiento a $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. A partir de 1073K se observa una ganancia de peso en las fibras de carbón activadas, relacionada con el depósito de carbono en los microporos de las fibras, mientras que los materiales no porosos o de porosidad muy reducida, caso de la alúmina y de las fibras de carbón, no muestran aumento de peso. Estos resultados muestran que la existencia de porosidad permite que la descomposición térmica del hidrocarburo suceda a temperaturas inferiores que en ausencia de ésta, como consecuencia de la interacción de las moléculas del hidrocarburo con las paredes de los microporos.

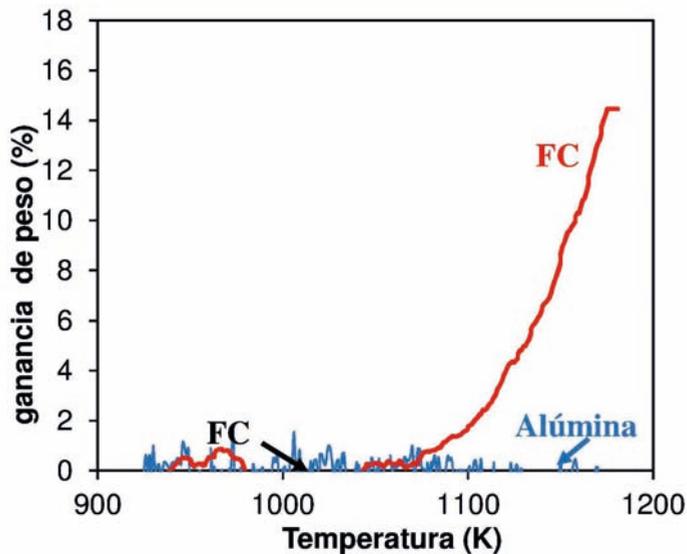


Figura 7. Incremento de peso debido al depósito de carbono durante el craqueo de metano en función de la temperatura (Adaptado de de la Casa-Lillo, 2002).

A partir de estos resultados, se prepararon muestras mediante depósito de carbono en fibras de carbón activadas con diferentes desarrollos de porosidad (muestras FCA6, FCA26 y FCA39) empleando diferentes temperaturas y tiempos de depósito. Tras el tratamiento, los materiales se caracterizaron mediante adsorción de N_2 y CO_2 , para verificar si se había conseguido bloquear la porosidad en el grado deseado. La Tabla 2 muestra las propiedades texturales de los materiales obtenidos.

Tabla 2. Efecto de la temperatura y tiempo de CVD de metano sobre fibras de carbón activadas con diferentes desarrollos de porosidad (para cada muestra se indica la temperatura del depósito en grados Kelvin y el tiempo del mismo en minutos).

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	$V_{\text{DR CO}_2}$ (cm^3/g)	$V_{\text{DR N}_2}$ (cm^3/g)	Vmicroporos ^a (cm^3/g)
FCA6	380	0,23	0,18	0,23
FCA6 1173 5	196	0,20	0,10	0,20
FCA6 1173 10	--	0,20	--	0,20
FCA6 1223 1	--	0,19	--	0,19
FCA6 1223 10	--	0,20	--	0,20
FCA26	892	0,39	0,39	0,39
FCA26 1173 5	538	0,31	0,25	0,31
FCA26 1173 10	200	0,23	0,09	0,23
FCA26 1223 1	799	0,39	0,37	0,39
FCA26 1223 5	225	0,23	0,10	0,23
FCA39	1136	0,45	0,50	0,50
FCA39 1173 0	1049	0,47	0,50	0,50
FCA39 1173 5	835	0,40	0,40	0,40
FCA39 1173 10	178	0,31	0,09	0,31
FCA39 1173 15	72	0,29	0,03	0,29
FCA39 1223 10	749	0,36	0,33	0,36

^a El volumen de microporos se considera igual al valor mayor de volumen DR de N_2 o CO_2 .

Los resultados de la caracterización de las propiedades texturales confirman que, cuando aumenta el tiempo de tratamiento de CVD, disminuye el volumen de microporos, indicando que tiene lugar un bloqueo de la porosidad por el depósito de carbono pirolítico. Además, se observan diferencias importantes entre las fibras de carbón activadas de partida. En este sentido, si bien en todas ellas se consigue una reducción clara de la porosidad inicial, sólo se consigue una porosidad muy estrecha en el caso del material con un desarrollo de porosidad inicial menor (muestra FCA6). En ésta se pueden conseguir materiales en los que el $V_{\text{DR N}_2}$ es despreciable mientras que el volumen de microporos determinado por CO_2 tiene valores

del orden de $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$. Estos son materiales con un tamaño de poro medio del orden de $0.3\text{-}0.4 \text{ nm}$. Es interesante destacar que cuando el desarrollo de porosidad del material de partida es mayor (muestras FCA26 y FCA39), la disminución de ambos volúmenes de microporos sucede de forma parecida, no consiguiéndose que el volumen de microporos determinado mediante adsorción de N_2 sea muy inferior o despreciable frente al de CO_2 , especialmente cuando la temperatura del depósito es 1223 K .

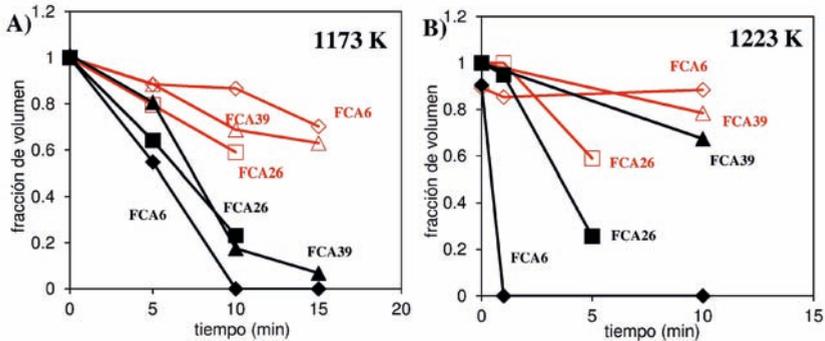


Figura 8. Fracción de volumen DR CO_2 (marcador claro) y N_2 (marcador oscuro) calculada como la relación entre el volumen de la muestra inicial y tras tratamiento a 1173 K (a) y 1223 K (b). (adaptada de de la Casa Lillo, 2002).

Estos resultados se observan claramente en la Figura 8, que muestra que el volumen de microporos obtenido mediante adsorción de CO_2 (símbolos claros) decrece en menor medida cuando aumenta el tiempo de exposición a CVD que el volumen obtenido por adsorción de N_2 (V_{N_2}), probando la disminución del tamaño medio de la microporosidad. La selección de una temperatura adecuada que permita controlar el tamaño de poro es crucial para la producción de TMCs. En este ejemplo, cuando el tratamiento CVD se lleva a cabo a 1223 K , Figura 8b, el tiempo necesario para la formar el depósito de carbono es mucho menor dado que la velocidad de craqueo es mayor, lo que puede dificultar el control del tamaño de la porosidad.

Por tanto, para la síntesis de materiales que pueden ser TMCs, además de la temperatura de CVD, es importante considerar el tamaño y volumen de la microporosidad de del material de partida. Tanto en la Tabla 2 como en la Figura 8 se observa que la variación en V_{N_2} con el tiempo de CVD es más rápida para la muestra con menor

porcentaje de activación y que es difícil alcanzar una gran diferencia entre ambos volúmenes de microporos cuando el material de partida tiene un desarrollo importante de la porosidad. Esto es razonable si tenemos en cuenta que el tamaño medio de microporos del material de partida es elevado (cerca a 1 nm) por lo que la cantidad de carbono que debe depositarse de forma apropiada es grande, lo cual es difícil de controlar para obtener un TMC. Es por tanto necesario partir de un material con una porosidad estrecha (lo que se consigue con un grado de activación bajo) para alcanzar su transformación en TMC conservando un volumen de poros elevado que lo haga interesante para su aplicación.

Como se ha comentado en la sección de caracterización de los TMCs, además de la medida de su porosidad mediante isoterma de adsorción, es necesario llevar a cabo las medidas de la cinética de adsorción de las moléculas que deseen separarse mediante este material con el fin de demostrar que se trata de un tamiz molecular. En estos materiales se ha estudiado la cinética de adsorción de CO_2 y metano (de la Casa-Lillo, 2002). La Tabla 3 recoge algunos datos que se obtienen de estas medidas cinéticas. En concreto se incluye la cantidad de CO_2 adsorbida al cabo de 100 s (parámetro este interesante desde un punto de vista de su aplicación industrial en procesos de PSA, ver sección 5) y la selectividad a los gases puros. Los resultados muestran que las FCAs sin tratar tienen una cinética de adsorción rápida y una selectividad baja (cerca a la selectividad termodinámica) que no es suficiente para poder utilizarse en procesos industriales de separación de estos gases. Cuando las FCAs son tratadas mediante CVD con metano a 1173K, la capacidad de adsorción de ambos gases disminuye, pero la selectividad se incrementa. La muestra FCA6 tratada mediante CVD durante 5 minutos es la única que presenta las propiedades adecuadas para la separación de CH_4 y CO_2 , es decir, adsorbe una cantidad suficiente de CO_2 y posee una selectividad elevada, siendo la relación CH_4/CO_2 adsorbida después de 100 segundos mayor que 8. Esta muestra tratada durante tiempos mayores posee una selectividad muy elevada, pero una adsorción de CO_2 muy baja o despreciable. En el caso de los materiales con un desarrollo de porosidad inicial mayor (muestras FCA26 y FCA9), no se consigue en ningún caso selectividades suficientemente elevadas manteniendo una adsorción de CO_2 suficientemente alta.

Tabla 3. Análisis cinético de la adsorción de CO₂ y CH₄ a 298 K y 0.1 MPa en fibras de carbón tratadas con metano a 1173 K.

Muestra	CO ₂ adsorbido a los 100 segundos (mmol/g)	Selectividad CO ₂ /CH ₄
FCA6	1,80	2,47
FCA6 1173 5	1,49	8,28
FCA6 1173 10	0,16	∞
FCA6 1173 15	0,01	∞
FCA26	2,30	1,87
FCA26 1173 5	2,00	2,06
FCA26 1173 10	1,37	2,80
FCA39	2,51	2,26
FCA39 1173 0	2,68	2,27
FCA39 1173 5	2,29	2,06
FCA39 1173 10	0,78	3,55
FCA39 1173 15	0,44	5,50

5.1.2 Descomposición de breas (Lozano-Castelló 2005).

Una posibilidad para abaratar la producción de los TMCs es buscar fuentes económicas de hidrocarburos para realizar el CVD. En este estudio se ha analizado el uso de los hidrocarburos provenientes de la descomposición de breas de alquitrán de carbón mineral y de petróleo para reducir el tamaño de los poros de un carbón activado microporoso. Las breas de alquitrán de carbón mineral y de petróleo son residuos de escaso valor y existe un interés en encontrar aplicaciones para su revalorización. Este método consiste en la preparación de TMCs mediante un tratamiento térmico de un carbón activado y de una brea de forma simultánea. El carbón activado utilizado como precursor en este estudio tiene un volumen de microporos elevado y una distribución de tamaños de poro estrecha. Al descomponer la brea los compuestos volátiles generados pueden descomponer depositándose en la porosidad del carbón activado. La brea utilizada para modificar la porosidad del carbón activado tiene una pérdida de peso del 65 %

entre 473 y 773 K, Figura 9 (Alcañiz-Monge, 2001). La mayor parte de la pérdida de peso asociada a la volatilización de hidrocarburos sucede, por tanto, a temperaturas inferiores a 773 K.

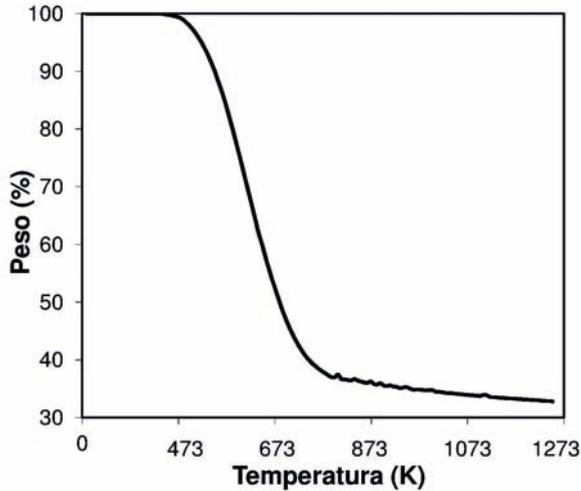


Figura 9. TG de la brea de alquitrán de carbón en atmósfera inerte (adaptada de Alcañiz-Monge, 2001).

Teniendo en cuenta la temperatura de descomposición de la brea, la temperatura elegida para realizar el tratamiento térmico conjunto de la brea y el carbón activado fue 973 K, puesto que a esta temperatura la brea habrá pirolizado casi por completo y, además, es suficiente para que los hidrocarburos de mayor tamaño puedan descomponer. Los experimentos se llevaron a cabo en dos condiciones experimentales diferentes en lo que respecta a la velocidad de calentamiento. Por un lado, a baja velocidad de calentamiento, en condiciones en las que la brea y el carbón activado se calentaron conjuntamente hasta la temperatura de tratamiento (973 K) a 10 K/min y manteniendo la temperatura durante media hora y, por otro, a alta velocidad de calentamiento, de manera que la brea y el carbón activado se introdujeron en el horno al mismo tiempo una vez la temperatura de trabajo había sido alcanzada. La Tabla 4 recoge la textura porosa de las muestras obtenidas bajo distintas condiciones de relación carbón/brea y calentamiento.

Tabla 4. Textura porosa de las muestras tratadas bajo distintas condiciones.

Muestra	Relación carbón/ brea	β (°C/min)	S_{BET} (m ² /g)	$V_{\text{DR N}_2}$ (cm ³ /g)	$V_{\text{DR CO}_2}$ (cm ³ /g)	% peso depósito
CATT700	-	-	1336	0,79	0,80	-
CB21L	2/1		1142	0,68	0,58	3
CB11L	1/1	10	988	0,59	0,58	12
CB12L	1/2	10	945	0,43	0,40	25
CB13L	1/3	10	397	0,18	0,31	32
CB11R	1/1	Sin rampa	464	0,26	0,34	30
CB12R	1/2	Sin rampa	-	-	0,20	49
CB13R	1/3	Sin rampa	-	-	0,21	48

La disminución de la relación carbón/brea produce una disminución en V_{CO_2} y V_{N_2} , debido a la mayor cantidad disponible de volátiles por masa de carbón activado. Además, para la misma relación carbón/brea, el depósito de carbono formado es mayor cuando el tratamiento se lleva a cabo en condiciones de calentamiento rápido (Tabla 4, muestras sin rampa). La muestra CB13R muestra el comportamiento esperable de un TMC en lo que respecta a su textura porosa, con una porosidad accesible al CO_2 pero no al N_2 .

La Figura 10 presenta los resultados del estudio cinético para la separación de CO_2/CH_4 sobre esta muestra, comparándose con los de un TMC comercial (T3A). Ambos presentan la misma selectividad frente a la separación de estos gases medida al cabo de 100s, pero la capacidad de adsorción de CO_2 de CB13R es aproximadamente el doble que la de la muestra T3A a tiempos más cortos. Esto sugiere que el tamiz preparado por descomposición de breas tiene un tamaño de la entrada del poro algo mayor que el TMC comercial T3A, haciendo que la velocidad de difusión de CO_2 sea superior.

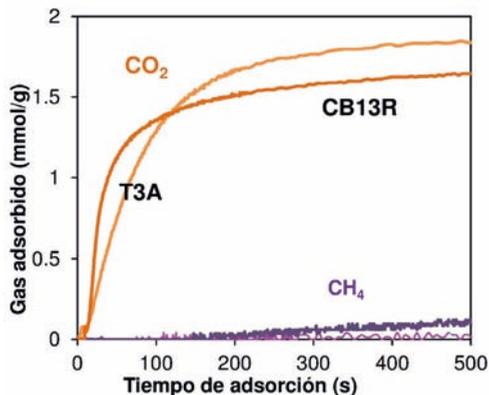


Figura 10. Cinética de adsorción de CO_2 y CH_4 en la muestra preparada mediante descomposición de breas (CB13R) y la muestra comercial Takeda 3A (T3A).

5.2. Modificación por tratamiento térmico (de la Casa-Lillo, 1999).

Otra forma de estrechar la porosidad de un carbón activado para obtener un TMC es mediante un tratamiento térmico a alta temperatura, que provoque un cierto ordenamiento estructural con un crecimiento de los cristales de grafito que dé lugar a una contracción del material y una disminución de su porosidad y de su tamaño de poro. Este método se ha aplicado en fibras de carbón activadas microporosas. Los dominios cristalinos de las fibras de carbón activadas aumentan cuando se les somete a tratamientos térmicos a temperaturas de 1673 y 2273 K, como se ha observado mediante difracción de rayos X. El reordenamiento no sólo produce cambios en su microestructura cristalina sino que también está acompañado de una disminución del diámetro de las fibras, como se ha observado mediante SEM.

La Tabla 5 incluye los datos de textura porosa de FCA con dos grados de activación y de los materiales obtenidos tras tratar térmicamente a 1673 K durante diferentes tiempos. Los resultados muestran que el tratamiento térmico provoca una disminución de la porosidad tanto de la medida mediante adsorción de N_2 como de CO_2 y que sólo se consiguen diferencias importantes entre el volumen de CO_2 y N_2 para las FCA con un grado de activación menor (muestra FCA26). Nuevamente, se deduce que es necesario partir de un material con una distribución de tamaños de poro suficientemente estrecha como para que los cambios en porosidad por el tratamiento aplicado puedan indicar que el material tiene propiedades de TMC. La Tabla 5 también

resume los datos de la cinética de adsorción de CO₂ y CH₄ a 298 K y 0.1 MPa. Los datos muestran que sólo se consiguen materiales con propiedades de TMC en la muestra FCA26, que es el material en el que se alcanzan diferencias elevadas entre el volumen de microporos medido por CO₂ y N₂ tras el tratamiento térmico. Además, estos resultados son un buen ejemplo de la necesidad de complementar los análisis de adsorción de gases con un estudio cinético, ya que los materiales obtenidos a partir de la muestra FCA26 tras un tratamiento durante 2 y 10h tienen una textura porosa similar, si bien la selectividad hacia la separación de CO₂ y CH₄ es muy diferente. La velocidad de difusión de estas moléculas de tamaño similar es muy sensible al tamaño de los poros.

Tabla 5. Propiedades texturales de distintas fibras de carbón activadas tratadas térmicamente durante distintos tiempos.

Muestra	Tiempo de tratamiento (horas)	V _{DR} (CO ₂) (cm ³ /g)	V _{DR} (N ₂) (cm ³ /g)	CO ₂ adsorbido (mmol/g) a los 100 segundos	Selectividad CO ₂ /CH ₄
FCA26	0	0,39	0,39	2,30	2,07
FCA26 1h	1	0,23	0,08	0,94	5,22
FCA26 2h	2	0,17	0,05	0,55	6,11
FCA26 10h	10	0,14	0,04	0,36	∞
FCA47	0	0,55	0,72	-	-
FCA47 1h	1	0,48	0,58	-	-
FCA47 5h	5	0,28	0,44	-	-
FCA47 10h	10	0,30	0,39	-	-

5.3. Carbonización de un precursor carbonoso

Se trata del método más utilizado para preparar membranas de tamices moleculares de carbón. Consiste en un tratamiento de carbonización a 773-1273 K de precursores poliméricos u otros como las breas que, en algunos casos, requiere un tratamiento previo de estabilización en aire para evitar que los materiales fundan durante la pirólisis (Chen, 1994; Ismail, 2001; Walker, 1972,1990). Los gases desprendidos durante

la pirólisis generan porosidad, además de una pérdida de masa que deriva en un encogimiento de la estructura del material. Este es por ejemplo el caso de la poliimida, donde tratamientos térmicos de fibras de este material por encima de 773 K se traducen en pérdidas notables de masa y en el diámetro de fibra (Suda, 1997). La Figura 11 muestra un caso de carbonización de una fibra de poliimida en el que se pierde un 40 % de peso y se produce un encogimiento de las fibras del 25 % cuando la poliimida es carbonizada a 1173 K. Los materiales resultantes pueden ser modificados a posteriori con objeto de modular su porosidad usando las técnicas propuestas en los dos puntos anteriores. Entre los muchos materiales usados como precursores para la producción de TMCs mediante carbonización cabe destacar la celulosa, poliimidias (Kapton), resinas fenólicas, poli(alcohol furfurílico) y las breas (Chen, 1994; Ismail, 2001; Suda 1997; Walker, 1972,1990).

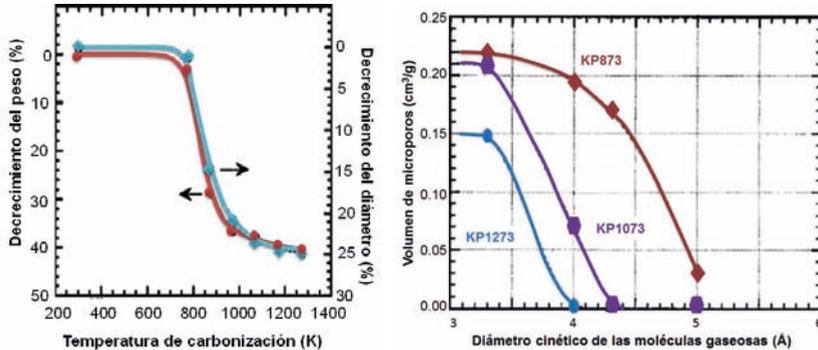


Figura 11. Cambios de peso y diámetro de la fibra de poliimida Kapton en función de la temperatura de carbonización (a). Distribución de tamaños de poro del TMC Kapton preparado a varias temperaturas de carbonización (b). Se representa el volumen de microporos en función del diámetro cinético de las moléculas sonda utilizadas (adaptada de Suda, 1997).

Como en el caso del tratamiento térmico a elevada temperatura, el incremento de la temperatura de carbonización conlleva la contracción de la porosidad observada. Este es el caso de la pirólisis de la poliimida Kapton (Figura 11). La distribución de tamaños de poro comprende un intervalo entre más de 0.5 y 0.33 nm tras un tratamiento térmico a 873 K, contrayéndose la estructura porosa cuando la pirólisis se realiza a 1273 K, obteniéndose no sólo un menor volumen de microporos, sino también una distribución de tamaños más estrecha, entre 0.33 y 0.4 nm. Esto significa que hidrocarburos de tamaño molecular mayor que el etileno no puedan adsorberse en el tamiz resultante, mientras que el CO₂ sí lo hace. El TMC resultante puede usarse, por tanto, en la purificación de corrientes de hidrocarburos.

Como ejemplo más detallado del método de carbonización para preparar TMC, se explican a continuación las propiedades de tamiz molecular de fibras de carbón de uso general que son una consecuencia de su método de preparación, que incluye una etapa de carbonización.

5.3.1 Pirólisis de un precursor carbonoso: Fibras de carbón de uso general como tamices moleculares de carbón (de la Casa-Lillo, 1998)

Las fibras de carbón de uso general son materiales que contienen microporosidad estrecha y una distribución homogénea de tamaños de poro, que son susceptibles de ser utilizadas como TMCs. En el estudio que se explica en esta sección se estudiaron las propiedades de tamiz molecular de fibras de carbón de uso general preparadas a partir de diferentes precursores y sometidas a diferentes tratamientos. La preparación de las fibras de carbón involucra diversas etapas (Alcañiz-Monge, 1998):

- a) **Hilado del precursor** a partir de una disolución o un fundido.
- b) **Estabilización** de las fibras mediante un proceso oxidante, normalmente en aire y en un intervalo de temperaturas que, habitualmente, se encuentra entre 473-623K. El objetivo de este proceso es conseguir que la fibra no funda en la etapa posterior de carbonización.
- c) **Carbonización** en atmósfera inerte a 1273-1773K, que produce un incremento del contenido en carbono (85-99%).
- d) **Grafitización** en atmósfera inerte a temperaturas superiores a 2773K, que da lugar a un contenido en carbono superior al 99%. Esta etapa no se emplea en la fabricación de fibras de carbón de uso general.

Dependiendo del origen del precursor, las fibras de carbón se obtienen con distinta porosidad, lo que condiciona su empleo como TMCs. La Tabla 6 muestra las propiedades texturales de fibras de carbón obtenidas a partir de precursores distintos: brea de alquitrán de carbón mineral (CFD y CFB) y brea de petróleo (CFP). Estas muestras se comparan con otras comerciales: un tamiz molecular de carbón (CMScom) y una fibra de carbón (FCcom).

Tabla 6. Volumen de microporos obtenido mediante adsorción de CO₂ a 273K y diámetro medio de las fibras estudiadas obtenido mediante SEM.

Muestra	V _{DR} (CO ₂) (cm ³ /g)	Diámetro medio (µm)
CMSCom	0,18	-
CFCom	0,18	18
CFP	0,25	30
CFB	0,19	30
CFD	0,05	40

Todas las muestras estudiadas adsorben CO₂ a 273K, pero no presentan capacidad de adsorción de N₂ a 77K, por lo que se trata de fibras de carbón de microporosidad estrecha, cuyo análisis preliminar indica que pueden ser empleadas como TMCs. En lo que concierne al volumen de microporos, se observa que, salvo la muestra CFD, las fibras de carbón presentan un volumen igual o mayor valor que el TMC comercial (CMSCom). Por tanto, las fibras de carbón, sin ser sometidas a ningún tratamiento de activación, presentan una capacidad de adsorción tan adecuada para su uso como tamiz molecular como los TMCs comerciales.

Si se comparan las fibras de carbón según el material de origen, se observa que las fibras de carbón basadas en brea de petróleo (CFP) tienen un volumen de microporos mayor que las fibras de carbón procedentes de breas de alquitrán de carbón mineral (CFB y CFD). Esta diferencia se debe, por tanto, al precursor. En el caso de las CFP, éstas presentan mayor porosidad debido a que el precursor posee menor aromaticidad, lo que conduce a un mayor incremento de peso en la etapa de estabilización y una mayor pérdida de peso en el proceso de carbonización, generando un volumen de porosidad mayor.

Este análisis preliminar indica que las fibras de carbón de uso general tienen una distribución de tamaños de poro y una capacidad de adsorción adecuadas para su aplicación como TMCs. No obstante, se deben realizar estudios cinéticos de adsorción para constatar estas propiedades. Al igual que en ejemplos anteriores, se estudió la separación de CH₄ y CO₂.

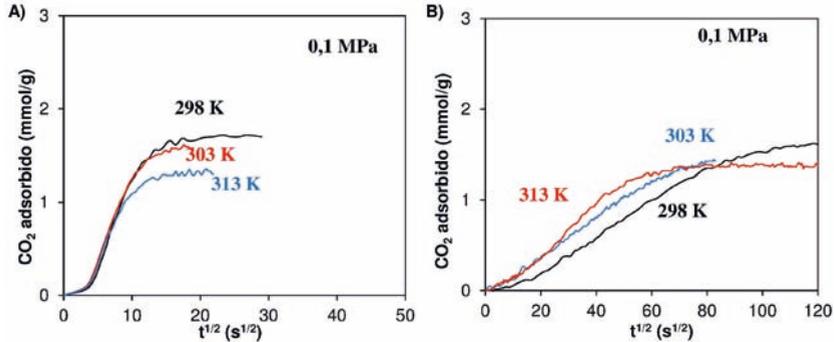


Figura 12. Curvas de adsorción de CO_2 frente a $t^{1/2}$ para (a) el tamiz molecular comercial (CMSCom) y (b) las FC comerciales (CFCCom), obtenidas a diferentes temperaturas (298, 303 y 313 K) y una presión de 0,1 MPa. En este intervalo de temperaturas no se observa adsorción de metano (Figura adaptada de de la Casa-Lillo, 1998).

La Figura 12 muestra las curvas de adsorción de CO_2 frente a $t^{1/2}$ para las dos muestras comerciales. Es preferible representar la cantidad adsorbida frente a la raíz cuadrada del tiempo porque la integración de la ecuación de velocidad de difusión cuando la cantidad adsorbida es baja (lo cual se considera que ocurre para relaciones de moles adsorbidos respecto a la capacidad de adsorción máxima en el equilibrio, menores de 0.3), es la siguiente (Do, 1998; Ruthven, 1984):

$$n_t/n_\infty = A/V \cdot \sqrt{(D/\pi)} \cdot \sqrt{t} \quad (1.3)$$

Donde n_t es el número de moles adsorbidos hasta el tiempo t o en el equilibrio (∞). A/V es el cociente entre el área externa y el volumen de la partícula que, para partículas esféricas y para cilindros es 3 dividido por el radio de la partícula y 2 dividido entre el radio de la fibra, respectivamente. Representando la masa adsorbida frente al tiempo elevado a 0.5 se lineariza la curva y es posible obtener la difusividad de la pendiente de la parte inicial de la curva.

En la Figura 12 no aparecen las medidas correspondientes al metano debido a que no se produce adsorción apreciable de este gas en el intervalo de temperaturas estudiadas y a la presión del experimento. Esta figura muestra, sobre todo en el caso de las fibras de carbón (Figura 12b), que la respuesta cinética de la adsorción de CO_2 depende de la temperatura y se favorece con el incremento de la misma. Se trata de una evidencia de que la adsorción es un proceso activado característico de los TMCs, en los que la adsorción de CO_2 se produce en la porosidad más estrecha.

No obstante, si se comparan ambas figuras, se pueden observar diferencias importantes entre los dos materiales comerciales. En el caso del tamiz molecular (CMSCoM), la adsorción se produce en un tiempo corto y el equilibrio se alcanza transcurridos 200 segundos en todos los casos, indicando que el material posee una capacidad de adsorción muy elevada a tiempos cortos que permite su empleo como TMC. En cambio, las fibras de carbón comerciales (CFCom) necesitan un tiempo muy superior para alcanzar el equilibrio, incluso a la temperatura más alta empleada en estas medidas. Por tanto, las fibras de carbón estudiadas no son adecuadas desde el punto de vista cinético para esta aplicación.

Para mejorar la cinética de adsorción de las fibras de carbón (sin modificar el volumen de microporos) se realizó un tratamiento en N_2 a 1153 K. La Figura 13 muestra la curva termogravimétrica y las curvas de velocidad de desorción de gases durante desorción térmica programada (DTP) de la muestra CFCom tratada hasta 1173K. Así pues, en la Figura 13a se observa una pérdida de un 6% en peso a temperaturas inferiores a 373K, debido al agua adsorbida en los microporos del material. Cuando continúa aumentando la temperatura hasta 1173 K, se produce una pérdida de peso del 3% que es debida a la pérdida de H_2 , CO y CO_2 , además de H_2O , gases detectados durante el DTP (Figura 13b) y que proceden de la descomposición de grupos funcionales existentes en la superficie del material. Según dicho experimento de DTP, por encima de 453K se produce el desprendimiento de un 3 % en peso aproximadamente de CO y CO_2 (400 μ moles/g de cada gas), que corrobora lo observado en el experimento de TG.

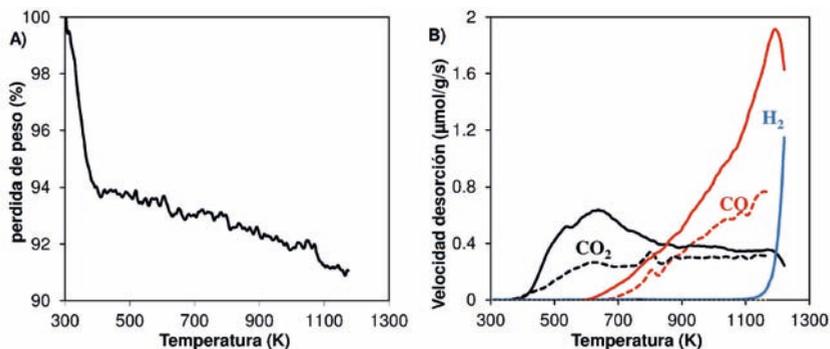


Figura 13. (a) Cambio en el peso de la muestra en función de la temperatura de CFCom en atmósfera inerte. (b) Perfil DTP en atmósfera inerte de CFCom (línea continua) y CFP (línea discontinua) (Adaptado de de la Casa-Lillo, 1998).

Los resultados muestran la presencia de grupos oxigenados superficiales en las fibras de carbón formados probablemente por el contacto con el aire durante el periodo de almacenamiento. Estos grupos funcionales pueden obstruir la porosidad del material, provocando que la cinética de adsorción sea lenta o que se llegue a bloquear el acceso de los gases a los poros más estrechos. Por tanto, cabe esperar que un tratamiento térmico en atmósfera inerte mejore la cinética de adsorción de las fibras de carbón, al eliminar estos grupos funcionales que, en este material con una porosidad inicial tan estrecha, deben concentrarse en la entrada de los poros.

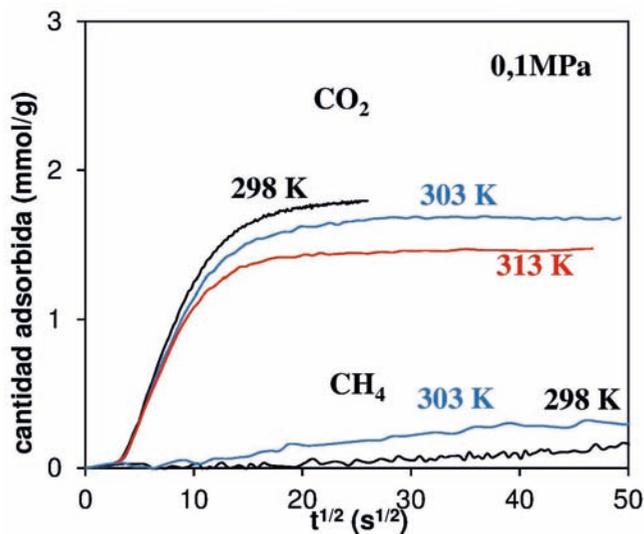


Figura 14. Curvas de adsorción de CO₂ y CH₄ frente a $t^{1/2}$ a 0.1 MPa y distintas temperaturas: 298, 303 y 313 K, para fibras de carbón comerciales (CFCOM) tratadas a 1153 K (Adaptada de de la Casa-Lillo 1998)

La Figura 14 muestra la cinética de adsorción de las CFCOM tras el tratamiento en atmósfera inerte. Si comparamos con la Figura 12b, se observa claramente una mejora en la cinética de adsorción de CO₂ debido a la apertura producida en la entrada de la microporosidad. Aunque se produce también la adsorción de metano, ésta ocurre con una cinética muy lenta. Es muy interesante destacar que el material obtenido tras el tratamiento térmico presenta un comportamiento comparable al TMC comercial que, junto con su forma de fibra, hace que estos materiales sean muy interesantes para preparar TMC conformados como telas, monolitos,...

6. Aplicación en la separación de gases

La aplicación más importante de los TMCs es en procesos de separación de mezclas de gases en las que su funcionamiento es debido principalmente a su tamaño de poro y la separación es debida a la diferente cinética de adsorción. La Tabla 7 recoge información de algunos TMCs comerciales y de sus usos más frecuentes. Por ejemplo, los tamices SHIRASHAGI MSC y los CMS-165, CMS-185 y CMS-200 presentan un tamaño de poro de 3-4 Å que permiten la separación N_2-O_2 en el aire. Otros TMCs de tipo membrana, preparados a partir de celulosa o una resina polimérica, se pueden emplear además en la purificación de hidrógeno. Sin embargo, hasta el momento, los TMCs de membrana aún no tienen aplicación industrial debido a su elevado coste y a problemas de fragilidad estructural (Bernardo, 2009; Ismail, 2003-2011), por lo que esta sección se va a centrar en el uso de TMCs en forma de grano o de pellet para la separación de gases, dado que ésta sí es una aplicación industrial bien establecida de estos materiales.

Tabla 7. Tipos de TMCs comerciales y sus aplicaciones.

Empresa	Producto	Características	Aplicaciones
Japan EnviroChemicals, Ltd	SHIRASHAGI MSC (1500 MT/año) (anteriormente TAKEDA)	Tamaño poro 3-4 Å, aprox Pellet 1.8 mm diám.	Separación N_2-O_2 en aire (aprox. 200 Nm ³ /h. ton), 99% pureza
Carbotech AC GmbH	CMS producidos en Alemania	----	----
Dalian Haixin Chemical Industrial Company, Ltd	CMS-165, CMS-185, CMS-200	Tamaño poro 3-4 Å, aprox Pellet 2-2.2 mm diám.	Separación N_2-O_2 en aire (aprox. 200 Nm ³ /h. ton), 99% pureza
Carbon Membranes, Ltd (Israel)	Membrana de fibras huecas ("Hollow fiber membrane")	Pirólisis de fibras densas huecas de celulosa ("cellulose dense hollow fibers") + CVD propileno + oxidación para abrir poros	Separación N_2-O_2 en aire Purificación H_2
Blue Membranes GmbH	Membrana plana con configuración de panal de abeja	Resina epoxi+ resina+fenólica (el soporte es un papel modificado con fibras cerámicas)	Separación N_2-O_2 en aire Purificación H_2

Se han desarrollado tres esquemas genéricos para la separación por procesos de adsorción: adsorción con balanceo térmico (Thermal Swing Adsorption, TSA), adsorción con balanceo de presión (Pressure Swing Adsorption, PSA) y adsorción con balanceo de concentración (Concentration Swing Adsorption, CSA). Se trata de procesos que emplean cambios en un parámetro del sistema, como la temperatura, la presión o la concentración del adsorbato para concentrar y/o regenerar el TMC. La diferencia entre PSA y TSA es que la regeneración en el primero es por cambio de presión y en el segundo es por calentamiento del adsorbente.

El concepto de PSA se patentó en 1932, pero la primera patente de aplicación tecnológica del PSA apareció en 1960 (Skarstrom, 1960). La característica fundamental en el funcionamiento de PSA es que cuando el adsorbente se satura, la alimentación se detiene y, simultáneamente, la presión total del sistema se reduce. Esta reducción de presión conduce a la desorción parcial de las moléculas adsorbidas en el TMC de la columna, regenerando el adsorbente. Una variación de este proceso se conoce como VSA, que se diferencia fundamentalmente en que se utiliza vacío para llevar a cabo la regeneración del adsorbente. Ambos procesos suelen trabajar con varios adsorbentes en paralelo, buscando el poder trabajar en continuo.

A pesar de que el TSA se desarrolló antes que el PSA, la comercialización de los PSA ha sido mucho más rápida, puesto que presenta varias ventajas, como que el tiempo de cada ciclo TSA (1h aprox.) es mucho mayor que para PSA (varios minutos, típicamente 10 min).

Sin embargo, en algunos casos es preferible el uso del TSA frente al PSA, principalmente cuando algún componente se adsorbe fuertemente, cuando un cambio pequeño en temperatura provoca una desorción importante y cuando la concentración del componente a separar es baja (inferior a unos pocos % en volumen).

Las aplicaciones industriales más importantes del PSA son la separación de aire (empleando TMCs o zeolitas), la purificación de H_2 (empleando carbones activados y TMCs) y, recientemente la separación de CO_2 y CH_4 , proceso requerido para la purificación de biogás natural (Bhadra, 2011; Jayaraman, 2002; Jee, 2005).

Las mejoras en PSA pueden llegar a través de una mejora del material adsorbente o de la ingeniería del proceso. Un ejemplo de este último

caso es el RapidPSA, donde se usa un tiempo de ciclo inferior a 30 segundos (Golden, 2003; Grande, 2011). Durante un ciclo común de PSA (aproximadamente 10 minutos), el adsorbente se utiliza para adsorber y desorber cierta cantidad de gas. En cada columna de PSA, el gas adsorbido se distribuye en dos zonas: la inicial, en la que se ha alcanzado el equilibrio, y la zona final, donde se da transferencia de materia, ya que el adsorbente no está completamente saturado. La existencia de la zona de transferencia de materia se debe a las limitaciones cinéticas causadas por problemas difusivos en los microporos estrechos del adsorbente, controlando la cinética global del proceso. Según el tiempo pasa, una zona cada vez mayor de la columna ha llegado al equilibrio de adsorción, pero la velocidad de adsorción, es decir, los moles adsorbidos por segundo, disminuye al reducirse la zona de transferencia. Si se reduce el tiempo de ciclo, se disminuye la cantidad total de gas adsorbida, pero como la velocidad de adsorción es mayor en los tiempos iniciales, aunque la disminución del tiempo de ciclo implique una reducción en la cantidad total de gas adsorbido, la productividad de la unidad de PSA es mayor. Por ejemplo, supongamos que una reducción del tiempo de ciclo en un factor de 10 da lugar a una reducción de la cantidad adsorbida de gas en un factor de 2. La unidad de PSA resultante, por tanto, tendrá un tamaño 5 veces menor (ya que si se mantiene un mismo caudal, el tiempo de ciclo se reduce disminuyendo el volumen de la unidad de tratamiento), y por tanto su productividad se incrementará en un factor de 5.

Esta modificación de la tecnología PSA permite avances muy importantes, sobre todo en sistemas médicos portátiles. El PSA se utiliza habitualmente en hospitales para producir oxígeno medicinal. La posibilidad de utilizar RPSA supone, por el tamaño pequeño de los dispositivos, grandes ventajas, pues permite que los dispositivos puedan ser utilizados por los pacientes crónicos en sus domicilios o en ambulatorios.

El uso de esta tecnología estaba limitado por problemas fluidodinámicos (Grande, 2011). En primer lugar, la presurización del lecho requiere un tiempo que se acerca al orden del tiempo de ciclo; para evitar estos problemas se han propuesto conformaciones de monolitos o adsorbentes soportados en láminas buscando reducir la pérdida de carga. En segundo lugar, el sistema de válvulas necesario para trabajar en tiempos tan cortos es complejo, y la tecnología necesaria sólo se ha encontrado disponible tras la comercialización

de válvulas rotatorias multipuertos. El uso de columnas radiales, que disponen el adsorbente en longitudes de lechos menores que en las axiales (lo que se traduce en menores pérdidas de cargas), también ha facilitado tratar volúmenes de gases mayores con velocidades lineales más razonables. Por último, los modelos matemáticos para simular, predecir y diseñar unidades RPSA mediante los balances de masas y energías correspondientes no son triviales, y modelos muy extendidos para el diseño de PSA, como por ejemplo el uso de “linear driving force” para el cálculo de la velocidad de transferencia de masa, dejan de ser aplicables en estas condiciones.

6.1. Separación de aire

Puesto que una de las aplicaciones más importantes de los TMCs es la separación del aire mediante un proceso industrial de PSA, a continuación se describen brevemente las tecnologías más importantes estableciendo comparaciones entre ellas.

Actualmente, existen tres tecnologías para la separación de aire: separación por adsorción, separación por membranas y separación criogénica. La Figura 15 muestra un esquema del funcionamiento de las tres tecnologías.

La separación por PSA consiste en el empleo de un material que sea capaz de adsorber selectivamente gases presentes en el aire. En el caso de la separación por membranas, éstas dejan paso de forma selectiva a algunos componentes de la mezcla de gases, de tal manera que los componentes permeables a la membrana avanzan por un camino distinto en la conducción. La separación criogénica, en cambio, se fundamenta en cambios de fases y de temperatura en el medio, que conducen a la separación de los gases, que condensan en zonas distintas de la columna de destilación; en esta tecnología se emplean cajas frías (de 15-60 m de altura y de 2-4 m de anchura) selladas que contienen la columna de destilación.

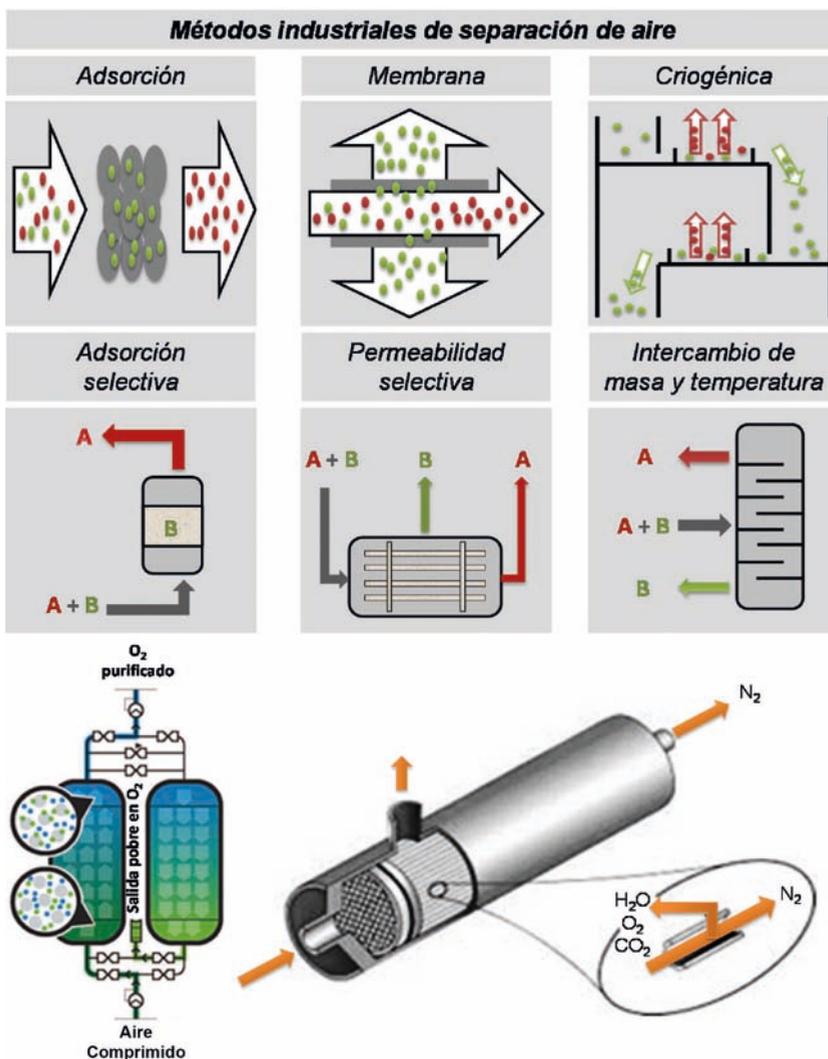


Figura 15. Sistemas de separación de gases: PSA, separación por membranas y separación criogénica. Ejemplo de sistema PSA y de membrana

Como se ha destacado con anterioridad, los TMCs se pueden emplear en la separación de aire, ya sea en aplicaciones de PSA o de membrana, pues adsorben O_2 selectivamente frente al N_2 debido a que los dos gases presentan distinta velocidad de difusión y a que el O_2 tiene un tamaño ligeramente menor. La Figura 16 representa el perfil de

velocidades de adsorción de distintos gases para un TMC comercial de la casa Shirasagi. En él se aprecia cómo la adsorción de oxígeno, o de dióxido de carbono, se produce de forma más favorable que la de nitrógeno, o metano, por lo que se podría utilizar para separar el O₂ de estos últimos gases pero no de otros como el dióxido de carbono.

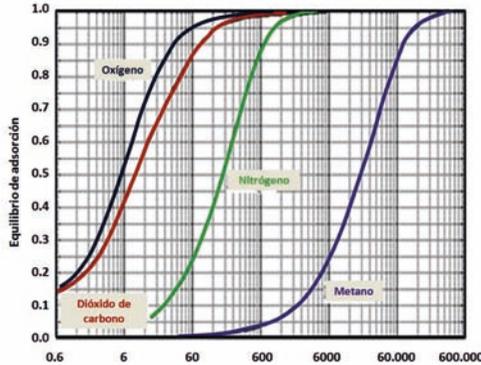


Figura 16. Curvas de cantidad adsorbida frente a tiempo a 298K para la adsorción de distintos gases en el TMC Shirasagi (adaptado de http://www.jechem.co.jp/shirasagi_e/tech/msc.html).

El uso de una u otra tecnología viene determinado por la pureza de las corrientes a obtener y de los volúmenes a producir de las mismas. La Tabla 8 recoge la pureza obtenida de N₂ y O₂ mediante las distintas tecnologías. Así, la tecnología que proporciona productos de mayor pureza es la separación criogénica. La separación por PSA también permite obtener valores elevados de pureza a un menor coste energético, mientras que en el caso de la separación por membranas la selectividad del proceso es menor, pero la implementación de la tecnología es más sencilla.

Tabla 8. Pureza de los gases obtenidos tras la separación mediante las distintas tecnologías: PSA, separación criogénica y separación por membranas.

	PSA	Separación criogénica	Separación por membranas
% N ₂	99.9995	99.9999	99.95
% O ₂	90.94	99.9	-

La Tabla 9 resume las características de las dos tecnologías más importantes para separación de aire: PSA y separación criogénica.

En ambos casos, los procesos presentan una elevada fiabilidad y durabilidad. La separación criogénica aporta algunas posibilidades adicionales, como la producción de corrientes de gases combinadas selectivamente o la obtención de flujos de líquidos, además de gases, o la combinación de ambos. No obstante, la separación por PSA presenta un coste muy bajo gracias a su bajo consumo energético y proporciona una pureza que, aun siendo menor, es elevada (Tabla 8). Además, aunque la separación criogénica está preparada para operar durante periodos largos, la separación por PSA puede detenerse y ponerse en marcha nuevamente sin costes adicionales, lo que supone una gran ventaja.

Tabla 9. Características de las dos tecnologías más importantes de separación de aire.

PSA	Separación criogénica
➤ Pureza intermedia	➤ Elevada pureza
➤ Bajo consumo de energía	➤ Producción simultánea de varios gases
➤ Inicio rápido	➤ Salida de gases o líquidos
➤ Bajo coste de mantenimiento	➤ Largo periodo de operación
➤ Elevada fiabilidad	

7. Conclusiones

Los tamices moleculares de carbón son materiales capaces de separar mezclas de gases gracias a una estructura microporosa estrecha y homogénea de tamaño similar a la de las moléculas de gas a ser separadas. La difusión activada está detrás de su mecanismo de funcionamiento, aprovechándose no sólo las distintas capacidades de adsorción sobre el TMC para cada molécula, sino también y sobre todo la distinta velocidad de difusión de las moléculas en la red porosa. Los TMCs pueden ser preparados por carbonización directa de polímeros sintéticos o por modificación de la porosidad de un material carbonoso poroso preexistente. En este último caso, el método más convencional es el depósito de carbono por craqueo de hidrocarburos en fase vapor y resulta muy importante la selección de la porosidad del material de partida.

En lo que respecta a la caracterización de estos materiales, las técnicas más importantes son las isotermas de adsorción de N_2 y CO_2 a 77 y 273 K, respectivamente, cuya combinación permite esclarecer cuál es el tamaño de poro del material y si este va a estar

en el intervalo requerido para ser considerado un TMC. Los ensayos cinéticos de adsorción de moléculas de los gases a separar son la otra herramienta fundamental y absolutamente necesaria para la correcta caracterización de los TMCs.

Los TMCs son habitualmente conformados en pellets. También es posible encontrar membranas de TMC con prestaciones superiores a la conformación en pellet, pero que todavía no han encontrado aplicación comercial debido a su elevado precio y a la necesidad de mejorar algunas de sus propiedades, como su estabilidad mecánica. El mejor rendimiento de estos sistemas frente a otros en la separación de mezclas de gases con moléculas de tamaños similares, como el aire, o en la purificación del metano o el dióxido de carbono de efluentes gaseosos, hace prever un interés creciente en el estudio y desarrollo de los TMCs en los próximos años.

Agradecimientos

Los autores agradecen al MINECO, Generalitat Valenciana y FEDER por la ayuda económica (Proyectos CTQ2012-31762 y PROMETEO /2009/047).

8. Bibliografía

ALCAÑIZ-MONGE, J. CAZORLA-AMORÓS, D. LINARES-SOLANO, A. (2001). «Characterisation of coal tar pitches by thermal analysis, infrared spectroscopy and solvent fractionation», *Fuel* 80(1), pp. 41–48.

ALCAÑIZ-MONGE, J. CAZORLA-AMORÓS, D. LINARES-SOLANO, A. (Eds.) (1998). *Fibras de Carbón: Preparación y Aplicaciones*, Universidad de Alicante, 1998.

BARRER, R.M. STRACHAN, E. (1955). «Sorption and surface diffusion in microporous carbon cylinders», *Proceedings of the Royal Society A* 231, pp. 52-74.

BERNARDO, P. DRIOLI, E. GOLEMME, G. (2009). «Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art», *Industrial & Engineering Chemical Research* 48(10), 4638–4663.

BHADRA, S.J. FAROOQ, S. (2011). «Separation of Methane–Nitrogen Mixture by Pressure Swing Adsorption for Natural Gas Upgrading», *Industrial & Engineering Chemical Research* 50(24), pp. 14030–14045.

BIRD, A. J. TRIMM, D. L. (1983). «Carbon molecular sieves used in gas separation membranes», *Carbon* 21(3), pp. 177-180.

BRECK, D.W. EVERSOLE, W.G. MILTON, R.M. REED, T.B. THOMAS, T.L. (1956). «Crystalline Zeolites. I. The Properties of a New Synthetic Zeolite, Type A», *Journal of American Chemical Society* 78, pp. 5963–5972.

CABRERA, A.L. ZEHNER, J.E. COE, C.G. GAFFNEY, T.R. FARRIS, T.S. ARMOR, J.N. (1993). «Preparation of carbon molecular sieves. I. Two-step hydrocarbon deposition with a single hydrocarbon», *Carbon* 31(6), pp. 969–976.

CAZORLA-AMORÓS, D. ALCAÑIZ-MONGE, J. DE LA CASA-LILLO, M.A. LINARES-SOLANO, A. (1998). «CO₂ As an Adsorptive To Characterize Carbon Molecular Sieves and Activated Carbons», *Langmuir* 14(16), pp. 4589-4596.

CAZORLA-AMORÓS, D. ALCAÑIZ-MONGE, J. LINARES-SOLANO, A. (1996). «Characterization of Activated Carbon Fibers by CO₂ Adsorption», *Langmuir* 12, pp. 2820–2824.

CAZORLA-AMORÓS, D. LOZANO-CASTELLÓ, D. MÜLLER, M. (2009). «Application of Non-crystalline Diffraction with Microfocus to Carbon Fibres», en T.A. Ezquerra, T.A. y col. (Eds.), *Applications of Synchrotron Light to Scattering and Diffraction in Materials and Life Sciences, Lecture Notes in Physics* Vol. 776, Springer, Berlin Heidelberg, 2009, pp. 199-216.

CHEN, Y. D., & YANG, R. T. (1994). «Preparation of carbon molecular sieve membrane and diffusion of binary mixtures in the membrane», *Industrial & engineering chemistry research* 33(12), pp. 3146-3153.

DE LA CASA-LILLO, M.A. ALCAÑIZ-MONGE, J. RAYMUNDO-PIÑERO, E. CAZORLA-AMORÓS, D. LINARES-SOLANO, A. (1998). «Molecular sieve properties of general-purpose carbon fibres», *Carbon* 36(9), pp. 1353–1360.

DE LA CASA-LILLO, M.A. (1999). *Fibras de carbón y carbones activados: caracterización y aplicaciones en separación y almacenamiento de gases*. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante, 1999.

DE LA CASA-LILLO, M.A. MOORE, B.C. CAZORLA-AMOROS, D. LINARES-SOLANO, A. (2002). «Molecular sieve properties obtained by cracking of methane on activated carbon fibers», *Carbon* 40(13), pp. 2489–2494.

DO, D.D. (Ed.) (1998). *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. Imperial College Press, London, 1998.

EMMETT, P.H. (1948). «Adsorption and pore-size measurements on charcoals and whetlerites», *Chemical Reviews* 43, pp. 69–148.

FUERTES, A. B. CENTENO, T. A. (1998) «Preparation of supported asymmetric carbon molecular sieve membranes», *Journal of Membrane Science* 144, pp. 105-111.

GOLDEN, T.C. GOLDEN, C.M.A. ZWILLING, D. P. (2003) «Self-supported structured adsorbent for gas separation», US patent 6, 565, 627, 2003.

GRANDE, C.A. (2012). «Advances in pressure swing adsorption for gas separation», *ISRN Chemical Engineering* 2012, Article ID 982934, pp. 1-13.

GUMP, C.J. TUAN, V.A. NOBLE, R.D. FALCONER, J.L. (2001). «Aromatic Permeation through Crystalline Molecular Sieve Membranes», *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40, pp. 565–577.

HATORI, H. KOBAYASHI, T. HANZAWA, Y. YAMADA, Y. IIMURA, Y. KIMURA, T. SHIRAISHI, M. (2001). «Mesoporous carbon membranes from polyimide blended with poly(ethylene glycol)», *Journal of Applied Polymer Science* 79, pp. 836-841.

HAYASHI, J. MIZUTA, H. YAMAMOTO, M. KUSAKABE, K. MOROOKA S. (1997). «Pore size control of carbonized BPDA-pp' ODA polyimide membrane by chemical vapor deposition of carbon», *Journal of Membrane Science* 124, pp. 243–251.

ISMAIL, A.F. DAVID, L.I.B. (2001). «A review on the latest development of carbon membranes for gas separation», *Journal of Membrane Science* 193, pp. 1–18.

ISMAIL, A.F. DAVID, L.I.B. (2003). «Future direction of R&D in carbon membranes for gas separation», *Membrane Technology* 2003(4), pp. 4-8.

ISMAIL, A.F. RANA, D. MATSUURA, T. FOLEY, H. (Eds.) (2011). *Carbon-based Membranes for Separation Processes*, Springer Science+Business Media, LLC, 2011.

JAYARAMAN, A. CHIAO, A.S. PADIN, J. YANG, R.T. MUNSON, C.L. (2002). «Kinetic separation of methane/carbon dioxide by molecular

sieve carbons», *Separation Science and Technology* 37(11), pp. 2505–2528.

JEE, J.-G. KIM, M.-B. LEE, C.-H. (2005). «Pressure swing adsorption processes to purify oxygen using a carbon molecular sieve», *Chemical Engineering Science* 60(3), pp. 869–882.

JONES, C.W. KOROS, W.J. (1995). « Carbon composite membranes: A solution to adverse humidity effects », *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34, pp. 164-167.

JUNTGEN, H. (1977). «New applications for carbonaceous adsorbents», *Carbon* 15(5), pp. 273-283.

KAWABUCHI, Y. KAWANO, S. MOCHIDA, I. (1996). «Molecular sieving selectivity of active carbons and active carbon fibers improved by chemical vapour deposition of benzene», *Carbon* 34, pp. 711–717.

KORESH, J.E. SOFFER, A. (1983). «Molecular sieve carbon permselective membrane. Part 1. Presentation of a new device for gas mixture separation», *Separation Science and Technology* 18, pp. 723–734.

KYOTANI, T. (2000). «Control of pore structure in carbon», *Carbon* 38(18), pp. 269-286.

LINARES-SOLANO, A. CAZORLA-AMORÓS, D. (2008) «Adsorption on Activated Carbon Fibers». en E. J. Bottani, J.M.D. Tascón (ed.), *Adsorption by Carbons: Novel Carbon Adsorbents*, Elsevier, 2008, pp 431-454.

LOZANO-CASTELLÓ, D. CAZORLA-AMORÓS, D. LINARES-SOLANO, A. QUINN, D.F. (2002). «Micropore Size Distributions of Activated Carbons and Carbon Molecular Sieves Assessed by High-Pressure Methane and Carbon Dioxide Adsorption Isotherms», *The Journal of Physical Chemistry B* 106, pp. 9372–9379.

LOZANO-CASTELLÓ, D. CAZORLA-AMORÓS, D. LINARES-SOLANO, A. (2003) «Microporous Solid Characterization: Use of Classical and “New” Techniques», *Chemical Engineering & Technology* 26, pp. 852–857.

LOZANO-CASTELLO, D. CAZORLA-AMOROS, D. LINARES-SOLANO, A. OSHIDA, K. MIYAZAKI, T. KIM, Y.J. HAYASHI, T. ENDO, M. (2005). «Comparative Characterization Study of Microporous Carbons by

HRTEM Image Analysis and Gas Adsorption», *The Journal of Physical Chemistry B* 109, pp. 15032–15036.

LOZANO-CASTELLÓ, D. ALCAÑIZ-MONGE, J. CAZORLA-AMOROS, D. LINARES-SOLANO, A. ZHU, W. KAPTEIJN, F. MOULIJN, J.A. (2005). «Adsorption properties of carbon molecular sieves prepared from an activated carbon by pitch pyrolysis», *Carbon* 43(8) pp. 1643–1651.

LOZANO-CASTELLÓ, D. SUÁREZ-GARCÍA, F. CAZORLA-AMORÓS, D. LINARES-SOLANO, A. (2008). «Porous texture of carbons», en F. Beguin, E. Frackowiak (Eds.), *Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems*, CRC Press, 2008, pp. 115-162.

MIURA, K. HAYASHI, J. HASHIMOTO, K. (1991). «Production of molecular sieving carbon through carbonization of coal modified by organic additives», *Carbon* 29(4-5), pp. 653-660.

MOHAMED, A.R. MOHAMMADI, M. DARZI, G.N. (2010). «Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review». *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, pp. 1591–1599.

MOORE, S.V. TRIMM, D.L. (1977). «The preparation of carbon molecular sieves by pore blocking», *Carbon* 15(3) pp. 177–180.

OZAKI, J. ENDO, N. OHIZUMI, W. IGARASHI, K. NAKAHARA, M. OYA, A. (1997). «Novel preparation method for the production of mesoporous carbon fiber from a polymer blend», *Carbon* 35(7), pp. 1031-1033.

RAO, M.B. SIRCAR, S. (1993). «Nanoporous carbon membranes for separation of gas mixtures by selective surface flow», *Journal of Membrane Science* 85, pp. 253–264.

ROUQUEROL, J. ROUQUEROL, F. SING, K.S.W. (Ed.) (1998). *Adsorption by powders and porous solids*. Academic press, 1998.

RUTHVEN, D. M. (Ed.) (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*. Wiley, New York, 1984.

SING, K.S.W. EVERETT, D.H. HAUL, R.A.W. MOSCOU, L. PIEROTTI, R.A. ROUQUEROL, J. SIEMIENIEWSKA, T. (1985). «Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity», *Pure and Applied Chemistry* 57(4), pp. 603-619.

SIRCAR, S. (2008). «Gas separation and storage by activated carbons», en E. J. Bottani, J.M.D. Tascón (ed.), *Adsorption by Carbons: Novel Carbon Adsorbents*, Elsevier, 2008, pp 565-592.

SKARSTROM, C.W. (1960) *Method and Apparatus for Fractionating Gas Mixtures by Adsorption*, US. Patent 2,944,627, 1960.

SUDA, H. HARAYA, K. (1997). «Gas permeation through micropores of carbon molecular sieve membranes derived from kapton polyimide», *Journal of Physical Chemistry B* 101(20), pp. 3988–3994.

VARELA-GANDÍA, F.J. BERENQUER-MURCIA, A. LOZANO-CASTELLÓ, D. CAZORLA-AMORÓS, D. (2010). «Hydrogen purification for PEM fuel cells using membranes prepared by ion-exchange of Na-LTA/carbon membranes», *Journal of Membrane Science* 351, pp. 123–130.

VARELA-GANDÍA, F.J. BERENQUER-MURCIA, A. LOZANO-CASTELLÓ, D. CAZORLA-AMORÓS, D. (2011). «Zeolite A/carbon membranes for H₂ purification from a simulated gas reformer mixture», *Journal of Membrane Science* 378, pp. 407–414.

VERMA, S.K. WALKER, P.L. (1992). «Preparation of carbon molecular sieves by propylene pyrolysis over microporous carbons», *Carbon* 30(6), pp. 829–836.

VU, D.Q. KOROS, W.J. (2002). «High pressure CO₂/CH₄ separation using carbon molecular sieve hollow fiber membranes», *Industrial & Engineering Chemical Research* 41, pp. 367-380.

VYAS, S.N. PATWARDHAN, S.R. VIJAYALAKSHMI, S. GANGADHAR, B. (1993). «Synthesis of carbon molecular sieves by activation and coke deposition», *Fuel* 72(4) pp. 551–555.

WALKER, P.L. AUSTIN, L.G. NANDI, S.P. (1966). «Activated diffusion of gases in molecular sieves materials», en: P.L. Walker, Jr. (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1966, pp. 257-371.

WALKER, P.L. (1972). «Carbon – An old but new material», *Carbon* 10, pp. 369-381.

WALKER, P.L. (1990). «Carbon: An old but new material revisited». *Carbon* 28(2-3), pp. 261–279.

YAMAMOTO, M. KUSAKABE, K. HAYASHI, J. MOROOKA, S. (1997). «Carbon molecular sieve membrane formed by oxidative carbonization of a copolyimide film coated on a porous support tube», *Journal of Membrane Science* 133(2), pp. 195-205.

YOSHIMUNE, M. HARAYA, K. (2011). «Microporous Carbon Membranes», en A. Basile, F. Gallucci (Eds.), *Membranes for Membrane Reactors: Preparation, Optimization and Selection*, John Wiley & Sons Ltd, 2011, pp. 63-97.



CAPÍTULO III

Grafito y grafeno

Rosa Menéndez, Cristina Botas y Clara Blanco

Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC.

Este artículo se inicia con una breve incursión histórica sobre la aparición y desarrollo de los materiales de carbono, seguido de una descripción de las distintas formas estructurales en que se pueden presentar y su clasificación, haciendo especial énfasis en los materiales de carbono grafiticos. Se continúa con una revisión del grafito desde el punto de vista de su origen, métodos de síntesis, estructura, propiedades y aplicaciones tradicionales para dirigir una mirada a su papel como precursor del grafeno. De este modo, del grafito nos trasladamos al grafeno, haciendo un recorrido por sus singulares propiedades, distintos métodos de preparación y potenciales aplicaciones.

1. Introducción

Los materiales de carbono han sido utilizados desde tiempos prehistóricos. El hombre primitivo se expresaba mediante dibujos en las paredes de las cuevas utilizando *carbón vegetal* obtenido a partir de la madera. Otro material de carbono conocido desde los comienzos de la humanidad es el diamante. A finales del siglo XVIII se descubrió que el diamante, el material mas duro que se conoce, estaba constituido por átomos de carbono al igual que el grafito, que sin embargo es blando y posee propiedades lubricantes, siendo ambos formas alotrópicas del elemento carbono. El término grafito deriva del griego *graphein* que significa escribir, por ser esta una de las primeras aplicaciones de este material. El desarrollo posterior de electrodos de grafito para el refinado del acero constituyó un hito para el avance de la revolución industrial. Los electrodos de grafito junto a los negros de carbono, usados en tintas y como refuerzo o carga para incrementar la resistencia de materiales, y los carbones activados, con un elevado número de aplicaciones, como por ejemplo en la purificación del agua, han sido utilizados desde hace mucho tiempo y pueden ser catalogados como materiales de carbono clásicos, en comparación con los nuevos materiales de carbono desarrollados a partir de la década de los 60. Por estas fechas surgen las fibras de carbono, con unas sorprendentemente buenas propiedades mecánicas, los materiales de carbono vitrificados, impermeables a gases y con fractura frágil, y los materiales de carbono pirolíticos, obtenidos mediante un proceso de depósito de carbono en fase vapor (CVD, del ingles *Chemical Vapour Deposition*), y que muestran una gran anisotropía. En 1964 se descubrió la formación y coalescencia en breas de esferas ópticamente anisótropas (mesofase), que ya habían sido observadas con anterioridad en una capa de carbón en Australia como resultado de una intrusión ígnea. El estudio de la

estructura y propiedades de la mesofase permitió la preparación de coque de aguja, materia prima esencial en electrodos de grafito de alta potencia, fibras de carbono anisótropas de altas prestaciones y microesferas de mesofase con múltiples aplicaciones. En 1970 se descubrió que los materiales de carbono son biocompatibles, lo que permitió el desarrollo de nuevas prótesis más ligeras y resistentes. En torno a 1980 se desarrollan los grafitos isótropos de alta densidad para nuevas aplicaciones que incluyen cristales semiconductores y electrodos de electroerosión. Más adelante aparecen otros materiales de carbono como los compuestos de intercalación de grafito que resultan adecuados para nuevas aplicaciones de gran importancia en nuestros días como son los ánodos para baterías ión litio y diversos materiales compuestos de gran interés en la industria aeroespacial y aeronáutica.

De especial relevancia a nivel científico es el descubrimiento en 1985 de los fullerenos (Premio Nobel de Química en 1996), observados por primera vez en el espacio exterior, que constituyen la tercera forma cristalina del carbono, junto con el grafito y el diamante. La superconductividad de los fullerenos intercalados y dopados abrió un nuevo camino en el mundo de los materiales de carbono, estimulando el interés por los mismos. Fruto de estas investigaciones ha sido el descubrimiento de los nanotubos en 1991. Como colofón en 2004 se aísla por primera vez la lámina de grafeno, que hace merecedores a sus descubridores del Premio Nobel de Física en 2010. La revolución científica y tecnológica propiciada por este descubrimiento está alcanzando niveles impensables. Si bien el tiempo demostrará su alcance real, los avances conseguidos hasta el momento ya son dignos de ser considerados.

2. Materiales de carbono

El carbono es un elemento químico que pertenece al grupo de los no metales, de número atómico 6 y símbolo C. Tiene tres isótopos, dos estables (C^{12} y C^{13}) y uno radioactivo (C^{14}), siendo el C^{12} la forma de carbono más abundante en la naturaleza. Se presenta en distintas formas alotrópicas o como carbono amorfo y es el pilar básico de la química orgánica. Se conocen cerca de 16 millones de compuestos de carbono y forma parte de todos los seres vivos conocidos.

Por su configuración electrónica, $1s^2 2s^2 2p^2$, el átomo de carbono es muy versátil. Tiene la capacidad de unirse con otros elementos o

consigo mismo a través de distintos tipos de enlace y formar una gran variedad de materiales con estructuras y propiedades muy diferentes (Figura 1). A continuación se resumen los principales tipos de enlace:

- La combinación de átomos de carbono con hibridación **sp¹** (Figura 1a), donde participa un electrón en el orbital 2s y un electrón en el orbital 2p, da lugar a cadenas de átomos en las que cada átomo de carbono está unido a otro átomo de carbono por un enlace triple y a un segundo átomo de carbono por un enlace sencillo; estas cadenas pueden ser tan largas como se desee. Este tipo de estructuras constituyen una forma alotrópica del carbono poco común: los **carbinos**, éstos pueden presentar una estructura lineal o cíclica (Figura 1b).
- Uniones mediante **enlaces σ y π** , hibridación **sp²** (Figura 1c). En este tipo de hibridación, el orbital atómico 2s se mezcla con dos orbitales 2p para generar tres orbitales moleculares.

En este caso, si cada átomo de carbono se une covalentemente a otros 3 átomos de carbono mediante orbitales híbridos sp² se forma una red plana de tipo hexagonal, que da lugar a la forma alotrópica del **grafeno** (Figura 1d). Si las láminas de grafeno se encuentran unidas entre sí mediante fuerzas de Van der Waals, el material resultante es el **grafito** (Figura 1e).

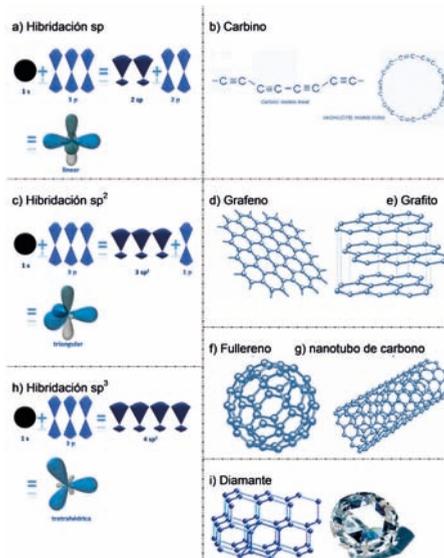


Figura 1. Distintos tipos de hibridación y formas alotrópicas del carbono (Botas, 2013).

En teoría, las estructuras resultantes de las uniones sp^2 pueden ser muy diferentes entre sí. Sin embargo, la mayoría de los materiales de carbono con hibridación sp^2 se pueden considerar formados por unidades grafénicas, con mayor o menor orden estructural, conectadas por regiones menos ordenadas (Figura 2) (Geim, 2007). El grafeno puede ser considerado como una unidad estructural básica en dos dimensiones para los materiales de carbono. Puede hacerse una pelota para formar fullerenos (0D), enrollarse formando nanotubos (1D) o apilarse para formar grafito (3D).

- **Formas sp^{2+3}** , hibridación **intermedia entre la sp^2 y la sp^3** . Este tipo de hibridación hace posible que los átomos de carbono puedan combinarse formando hexágonos y pentágonos en estructuras tridimensionales cerradas, dando lugar a **fullerenos** (Figura 1f), **nanotubos de carbono** (Figura 1g) y nanoespumas de carbono.
- Los **enlaces σ** , vía hibridación **sp^3** (Figura 1h), proceden de la hibridación del orbital 2s con los tres orbitales 2p. Se generan cuatro orbitales dispuestos en estructura con forma de tetraedro, que dan lugar a sólidos con estructuras tridimensionales, rígidas e isotrópicas como el **diamante** (Figura 1i).

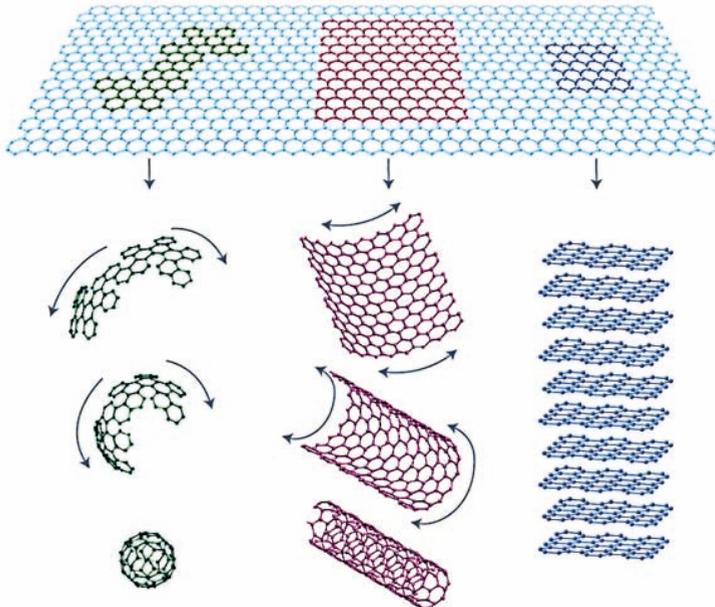


Figura 2. El grafeno como unidad estructural básica de los materiales de carbono (Geim, 2007).

Los materiales de carbono están integrados mayoritariamente por átomos de carbono, según su grado de perfección estructural se pueden clasificar en materiales **grafíticos**, en los que los planos basales están paralelos unos a otros formando una red cristalina tridimensional próxima a la del grafito y **no grafíticos**. El término *grafito* suele emplearse, aunque de forma incorrecta, para definir materiales grafíticos.

Los materiales no grafíticos se clasifican a su vez en dos grupos: grafitizables y no grafitizables (Franklin, 1951). Un material de carbono grafitizable es aquel que, si bien inicialmente no es grafítico, se puede transformar en grafítico mediante un tratamiento a temperaturas superiores a 2500 °C (Rodríguez-Reinoso, 1989), como es el caso de la brea o el coque, entre otros. Mientras que los materiales no grafitizables no se transforman en grafíticos aunque se sometan a elevadas temperaturas (Rodríguez-Reinoso, 1989).

Las breas, proceden tanto de carbón como de petróleo, son precursores de materiales grafitizables por excelencia. El hecho de estar constituidas mayoritariamente por mezclas de hidrocarburos, fundamentalmente aromáticos y heterocíclicos (Rodríguez-Reinoso, 1989), hace que atraviesen durante el tratamiento térmico (en atmósfera inerte) por una fase líquida, tipo cristal líquido donde se generan las unidades estructurales pregrafíticas. Esto es lo que se conoce como proceso de carbonización. Desde un punto de vista químico, durante este proceso se generan radicales libres que interaccionan entre sí dando lugar a moléculas de mayor tamaño (mesógenos) a través de reacciones de condensación aromática. Cuando estas moléculas alcanzan un tamaño crítico (~ 400 uma), a temperaturas en torno a 450 °C, aparece lo que se conoce como mesofase (fase intermedia anisótropa, visible al microscopio óptico [Figura 3]). A medida que aumenta la temperatura y/o el tiempo del tratamiento, las esferas de mesofase coalescen y solidifican formando el coque (~ 600 °C). La composición del precursor aromático y las condiciones en que se realiza el proceso de carbonización condicionarán el desarrollo de la mesofase y ésta a su vez la estructura cristalina del coque resultante. El coque de brea es un material no grafítico, pero sí grafitizable o parcialmente grafitizable, por lo que al ser sometido a un proceso de grafitzación dará lugar a un material grafítico (Figura 3).



Figura 3. Esquema del proceso de carbonización/grafitización (Botas, 2013).

El **proceso de grafitización** es un tratamiento térmico realizado en vacío o atmósfera de argón o helio a temperaturas normalmente entre 2400 y 3000 °C. La transformación en una estructura grafitica ordenada comienza a producirse lentamente cuando se superan los 1800 °C y tiene lugar a mayor velocidad a partir de 2200 °C. La Figura 4 muestra la secuencia de cambios estructurales que tienen lugar en un material carbonoso grafitizable con el tratamiento térmico (Griffiths, 1979).

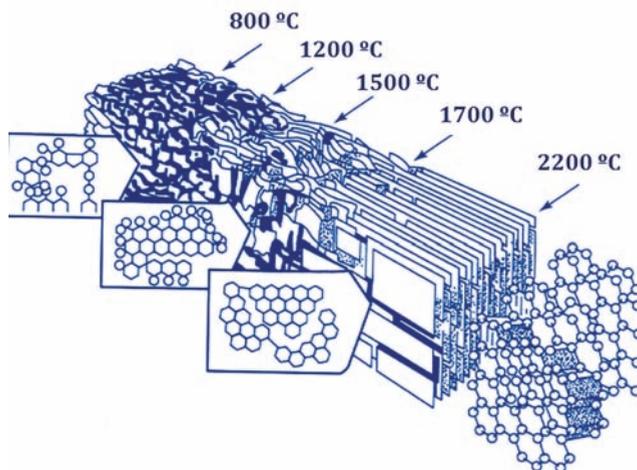


Figura 4. Proceso de carbonización/grafitización. Modelo de Griffiths-Marsh (Griffiths, 1979).

Como se observa en la Figura 4, un material grafitizable (carbonizado) presenta apilamientos relativamente paralelos de las unidades estructurales grafiticas, pero tanto la forma como el tamaño de estas láminas es bastante heterogéneo. Además, presentan una estructura hexagonal poco regular ya que existen numerosas vacantes y heteroátomos. Con el aumento gradual de la temperatura, los planos basales crecen lateralmente al unirse a otros y va disminuyendo el número de defectos presentes en cada lámina. En el rango de temperaturas 2000-2300 °C aparece la estructura turbostrática (Inagaki,

1999), relativamente desordenada, en la que el ordenamiento cristalino es de corto alcance ya que los diferentes apilamientos no poseen ninguna correlación con los adyacentes. A temperaturas superiores a los 2300 °C los apilamientos de los planos basales alcanzan un mayor grado de paralelismo y los heteroátomos desaparecen completamente. El estado final corresponde a una estructura gráfitica policristalina, obtenida a temperaturas superiores a los 2500 °C.

El proceso de obtención de materiales gráfiticos descrito incluye reacciones en fase sólido/líquido, no obstante, este tipo de materiales también se pueden obtener por depósito de carbono, en fase vapor, a partir de hidrocarburos volátiles (metano, etileno, etano, etc.) a temperaturas superiores a 1800 °C, sobre sustratos adecuados (Rodríguez-Reinoso, 1989). Este procedimiento se denomina depósito químico en fase vapor, CVD (del inglés *Carbon Vapor Deposition*).

3. El grafito

Los átomos de carbono en los materiales gráfiticos están unidos en el plano mediante enlaces sp^2 , configurando los planos basales con estructura gráfenica que se encuentran apilados paralelamente y unidos entre sí por fuerzas de Van der Waals (enlaces π deslocalizados). La distancia entre planos basales es de 0,335 nm. Dependiendo del apilamiento de las láminas existen dos formas alotrópicas diferentes: el grafito hexagonal (Figura 5), que es la forma termodinámicamente estable en la que la secuencia de apilamiento de las láminas es ABAB; y el grafito romboédrico, que es una forma termodinámicamente menos estable, y mucho menos abundante, con una secuencia de apilamiento ABCABC (Fanjul, 2002).

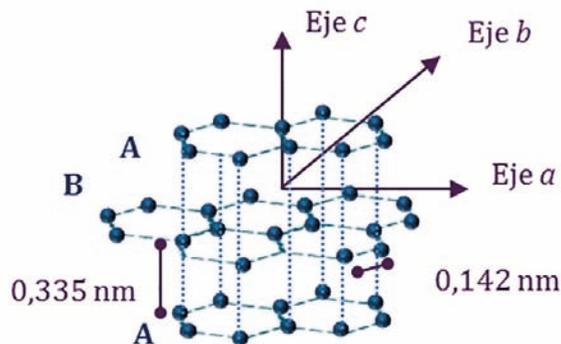


Figura 5. Estructura cristalina del grafito hexagonal (Botas, 2013).

3.1. Tipos de grafito

Los grafitos se pueden dividir en dos grandes grupos, natural y sintético. El grafito natural es un mineral compuesto por carbón grafitico, cualquiera que sea su perfección cristalina (Rodríguez-Reinoso, 1989). Es un mineral relativamente abundante en la naturaleza que está constituido mayoritariamente por carbono (80-90 %) y suele presentar impurezas inorgánicas de distinta naturaleza (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , etc.). Sus propiedades y composición vienen determinadas por su localización geológica (principalmente se encuentra en China, India, Brasil, Corea del Norte y Canadá) y su proceso natural de formación.

El grafito natural se presenta en tres formas: grafito cristalino en escamas, grafito cristalino de veta y grafito amorfo. El *grafito cristalino en escamas (flake)* está constituido por partículas discretas en forma de placas planas con bordes angulosos, redondeados o irregulares. Se encuentra en rocas metamórficas como el mármol gneiss, el cuarzo o la mica. Su contenido en carbono es del 70-96 %. El *grafito cristalino de veta*, como su nombre indica, cristaliza en forma de vetas las cuales se acumulan en grandes *bolsas*. Se cree que su origen se debe al depósito de carbono en fase líquida o gaseosa. Su contenido en carbono es del 80-99 %. El tercer tipo de grafito natural que se conoce es el *grafito amorfo*, se forma a partir de sedimentos ricos en hulla y posee cierta estructura *cristalina*, en la que los *cristales* son muy pequeños y no están bien definidos. Su contenido en carbono es menor del 85 %. Este último tipo de grafito no es adecuado, en principio, para su utilización en la preparación de grafenos por su bajo orden estructural y elevado contenido en materia mineral.

El grafito sintético, fue preparado por primera vez a principios del S. XX, deriva de precursores orgánicos, los cuales deben de ser carbonizados, en la mayor parte de los casos, y grafitizados. Los grafitos comerciales tradicionales son *poligranulares*, término que incluye a todos los grafitos sintéticos compuestos de granos que pueden distinguirse claramente al microscopio, siendo el de tipo *Acheson* y los isótropos los más habituales. El primero de estos grafitos debe su nombre a E.G. Acheson, quien después de patentar un método en 1893 para fabricar carburo de silicio a partir de carbono amorfo y óxido de silicio, descubrió que calentando éste a alta temperatura ($> 2500\text{ }^\circ\text{C}$) se descompone dando lugar a un grafito sintético prácticamente puro. El grafito isótropo se utiliza en la fabricación del *grafito moldeado*. Se calienta una mezcla de coque y un aglomerante (brea de alquitrán

de hulla o de petrólero, generalmente) a baja temperatura (~ 150 °C) para que funda el aglomerante y se mezclen, esta mezcla se prensa, se carboniza y se grafitiza (2600-3000 °C), finalmente puede tener lugar un proceso de mecanizado. La etapa de prensado (extrusión, moldeado o presión isostática) determinará la orientación preferencial de los cristales del grafito. Si se aplica presión isostática, la fuerza se aplica por igual en todas direcciones obteniéndose un producto de naturaleza isótropa a partir del cual se produce el grafito isótropo de alta densidad. En la extrusión, los cristales se alinean en la dirección de la extrusión, mientras que en el moldeado lo hacen en dirección perpendicular a la presión.

El grafito pirolítico, también es un grafito sintético, obtenido por CVD a temperaturas superiores a 1800 °C o por tratamiento térmico de grafitización de un carbono pirolítico (obtenido por CVD). Este tipo de grafitos presentan un alto grado de orientación cristalográfica preferencial del eje *c* (Figura 5). Si el grafito pirolítico se trata a temperaturas superiores a 2500 °C da lugar a un grafito pirolítico altamente orientado (HOPG, del inglés Highly Ordered Pyrolytic Graphite) (Rodríguez-Reinoso, 1989).

3.2. Propiedades del grafito

El grafito es un **material anisótropo** (Figura 5), lo que hace que algunas de sus propiedades varíen considerablemente cuando se miden a lo largo de las direcciones *ab* (dentro del plano basal) o en la dirección *c* (perpendicular a al plano basal) (Fanjul, 2002).

El grafito es un mineral suave, de color gris a negro y brillo metaloide, es estable, inodoro y no tóxico. Tiene la peculiaridad de que no funde en condiciones normales (presión atmosférica), produciéndose su sublimación a temperaturas del orden de 3725 °C, por lo que es extremadamente refractario. La mayoría de los materiales grafiticos presentan valores de densidad menores de 2,26 g cm⁻³, que es el valor teórico del cristal perfecto, debido a la presencia de imperfecciones estructurales, tales como porosidad, vacantes y dislocaciones. La Tabla 1 resume las principales propiedades físicas del grafito.

Tabla 1. Propiedades físicas del grafito

Forma cristalina	Hexagonal
Parámetro de celda	$a_o = 0,246$ $c_o = 0,671$
Densidad a 25 °C y 1 atm	2,26 g cm ⁻³
Punto de sublimación a 1 atm (estimado)	3725 °C
Punto triple (estimado)	3925 °C
Punto de ebullición (estimado)	4285 °C
Calor de fusión	46,8 kJ mol ⁻¹
Calor de vaporización a gas monoatómico (estimado)	716,9 kJ mol ⁻¹
Electronegatividad de Pauling	2,5

El grafito puede ser considerado como semimetal en la dirección *ab*, presentando una buena conductividad eléctrica, siendo aislante en la dirección *c*. Esto es debido a su estructura atómica; la banda de valencia más alta está solapada con la banda de conducción más baja vacía, y los cuatro electrones de valencia deslocalizados forman una banda de conducción parcialmente ocupada entre los planos basales. Estos electrones se pueden mover fácilmente por el plano basal (Fanjul, 2002) En la dirección *c*, el espacio entre los planos basales es comparativamente grande y no hay un mecanismo para que los electrones se muevan de un plano a otro. La resistividad eléctrica del grafito aumenta con la temperatura en el plano basal, al igual que lo hace en los metales, mientras que en la dirección *c* disminuye ligeramente.

Desde el punto de vista de sus **propiedades térmicas**, la conductividad y la expansión térmica están fuertemente condicionadas por la anisotropía del grafito. Es un buen conductor en la dirección *ab*. Sin embargo, la conductividad térmica en la dirección *c* cae de manera importante, siendo en esa dirección un buen aislante a temperatura ambiente.

La expansión térmica depende de la fortaleza del enlace atómico, por lo que también presenta una elevada anisotropía. La distancia entre los átomos de carbono, al igual que en el resto de los materiales de carbono, dependerá de la temperatura. En el plano basal, dirección *ab*, presenta baja expansión térmica, inferior a la de mayor parte de los materiales. Mientras que en la dirección *c* donde los enlaces son más débiles, la expansión térmica superará a la del eje *ab* en un orden de magnitud.

En relación con sus **propiedades mecánicas**, el grafito se deslaminaba fácilmente en la dirección *c*, donde la fuerza de los enlaces es baja, mientras que en el plano basal la fortaleza del enlace es mucho mayor y por tanto su ruptura es difícil.

Químicamente, es uno de los materiales más inertes. Es resistente a la mayoría de los ácidos, bases y agentes corrosivos. La principal excepción a su excelente resistencia química son los elementos del grupo 16 (oxígeno, azufre, selenio y telurio) (Fanjul, 2002).

Su reactividad química también se ve afectada por su anisotropía, por este motivo será mucho más inerte en los planos basales que en los bordes o que en los defectos estructurales de los planos (Walker 1990). Por ello, los materiales grafiticos constituidos por grandes cristales y pocos defectos son los menos reactivos.

3.3. Aplicaciones tradicionales del grafito

El grafito natural comenzó a explotarse en torno al año 1564 cuando se descubrió la primera mina de este mineral desconocido por aquel entonces, que fue denominado plumbagina, ya que presentaba un color gris parecido al del plomo y al igual que este dejaba marcas cuando se pasaba por una superficie.

En 1795 se mezcló polvo de grafito con arcilla, cortando el producto resultante en pequeñas barras que luego se cocían, nació así el primer lápiz. En el último siglo, la aparición de los grafitos sintéticos ha ampliado el ámbito de aplicaciones. Además de para fabricar la mina de los lápices, entre sus aplicaciones más comunes, se utiliza para hacer ladrillos y crisoles. Es un buen lubricante sólido y se emplea en la fabricación de diversas piezas en ingeniería como pistones, juntas, arandelas, rodamientos, etc.

Al ser uno de los materiales más refractarios, se emplea en la industria metalúrgica, siendo usado en la producción de ladrillos de magnesita-grafito para hornos de arco eléctrico, en refractarios de alúmina-grafito para la colada continua, ya que aporta propiedades de resistencia al impacto térmico y a la corrosión de los refractarios de alúmina. También se utiliza en la manufactura de crisoles y en la fabricación de componentes de cohetes, fuselajes, reactores nucleares, etc. Se emplea en revestimientos, como recubrimiento de explosivos,

de fundición de hierro y acero; en recubrimientos para frenos y en aleaciones metálicas. Además también se emplea para aumentar el contenido en carbono de los aceros.

Debido a que es autolubricante y ligero se usa en la industria aeronáutica y en la fabricación de submarinos para hacer conductores para motores y otros equipos eléctricos, así como en la sinterización, donde se mezcla grafito de alta pureza con polvos de metal para obtener fórmulas específicas empleadas en la industria automotriz.

Por ser buen conductor de la electricidad se utiliza en la elaboración de electrodos. En la industria química se emplea en la fabricación de caucho, explosivos y pulimentos. También en la elaboración de fibras y municiones, como agente aislante en las coladas de acero y como relleno para juntas y cojinetes, así como componente en la elaboración de pinturas y pigmentos.

4. El grafeno

La comisión de la IUPAC ha establecido que: «*anteriormente, se han utilizado para el término grafeno descripciones como capas de grafito, capas de carbono u hojas de carbono... no es correcto utilizar, para una sola capa, un término que incluya el término grafito, que implica una estructura tridimensional. El término grafeno debe ser usado sólo cuando se trata de las reacciones, las relaciones estructurales u otras propiedades de capas individuales*». En este sentido, el grafeno ha sido definido como un *hidrocarburo aromático policíclico infinitamente alternante de anillos de sólo seis átomos de carbono*. Sin embargo, el término *grafeno* actualmente se suele aplicar de manera incorrecta para hacer referencia a agrupaciones de varias láminas de grafeno, generalmente usando los términos *grafeno mono-capa*, *bi-capa* y *multi-capa* (< 10), ya que sus propiedades son diferentes (Singh, 2011). El grafeno (Figura 6) es un material bidimensional, donde cada átomo de carbono se une a otros tres átomos de carbono mediante enlaces sp^2 para formar una lámina plana con una estructura semejante a la de un panel de abeja.

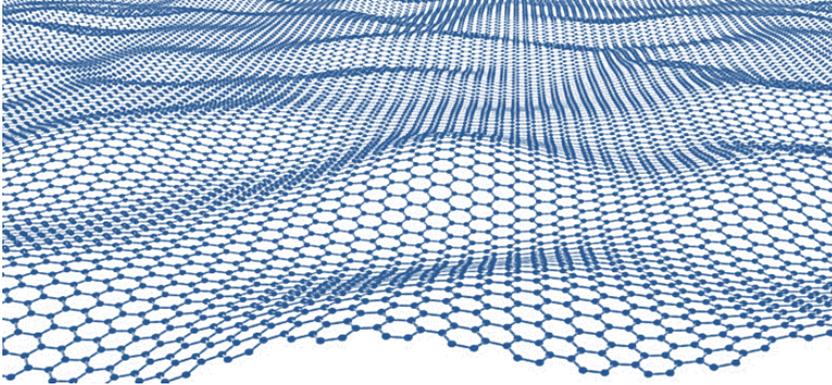


Figura 6. Lámina de grafeno.

Este material, y en general todos los cristales bidimensionales, han pasado inadvertidos durante mucho tiempo, ya que basándose tanto en cálculos teóricos (Landau, 1937) como en observaciones experimentales (Mermin, 1968), se creía que los materiales bidimensionales no existían sin formar parte de estructuras tridimensionales.

4.1. Propiedades del grafeno

El grafeno es el cristal bidimensional más delgado de la naturaleza (su espesor es el correspondiente a un solo átomo de carbono), lo que le confiere algunas de sus extraordinarias propiedades, las cuales se resumen a continuación:

- Es casi completamente transparente y tan denso, que ni siquiera el helio lo puede atravesar.
- Es mucho más resistente que el acero (200 veces) y más duro que el diamante.
- Es igual de ligero y más flexible que las fibras de carbono.
- Es un excelente conductor térmico.
- Es capaz de soportar la radiación ionizante.
- Prácticamente no tiene efecto Joule, se calienta menos al conducir los electrones.
- Tiene una alta movilidad de portadores, así como un bajo nivel de ruido, lo que permite que sea utilizado como canal en transistores de efecto de campo (Field-Effect Transistor o FET, en inglés).
- Puede reaccionar químicamente con otras sustancias para formar compuestos con diferentes propiedades.

Pero, posiblemente, la característica más interesante del grafeno está relacionada con su conductividad eléctrica. Tiene un gap nulo (Figura 7) lo que hace que este material se comporte simultáneamente como un metal y como un semiconductor (González Carmona, 2010), en el que los electrones se mueven a gran velocidad, debido a que se comportan como cuasipartículas sin masa. Además, presenta un efecto llamado efecto Hall cuántico, que implica que la conductividad del grafeno nunca puede ser cero (su valor mínimo depende de la constante de Planck y la carga del electrón). Debido a las propiedades anteriores, los electrones del grafeno pueden moverse libremente por toda la lámina y no se quedan aislados en zonas de las que no pueden salir (Singh, 12011).

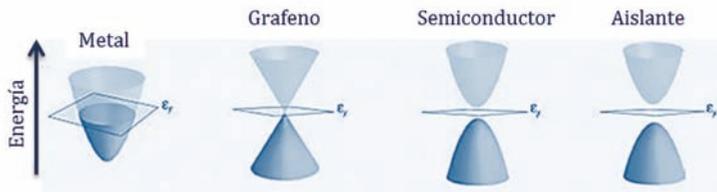


Figura 7. Bandas de energía de los distintos tipos de materiales (González Carmona, 2010).

4.2. Síntesis del grafeno

La **exfoliación mecánica**, que fue empleada por K. Novoselov y A. Geim para aislar el grafeno por primera vez (Novoselov, 2004) ya había sido empleada con anterioridad con el propósito de obtener láminas delgadas a partir de HOPG (Reinoso, 2011). El método consiste en ir separando las capas de HOPG manualmente con cinta adhesiva. Para ello se pega la cinta adhesiva sobre el grafito (Figura 8a) y después se despega lentamente (Figura 8b); este proceso se repite con el grafito que está depositado en la cinta, hasta que se consigue tener una sola lámina de grafeno.

Actualmente este procedimiento se está simplificando. En lugar de las múltiples exfoliaciones, se presiona el grafito sobre una superficie, generalmente Si/SiO₂, y se frota suavemente la cinta por la otra cara para asegurar un contacto entre el HOPG y el sustrato (Figura 8c), finalmente se retira lentamente la cinta (Figura 8d) dejando láminas de grafeno depositadas sobre el sustrato, junto con grafenos de varias capas y material grafitico. Una vez depositadas las láminas es necesario localizarlas, generalmente empleando un microscópico óptico, siendo un proceso tedioso que consume mucho tiempo.

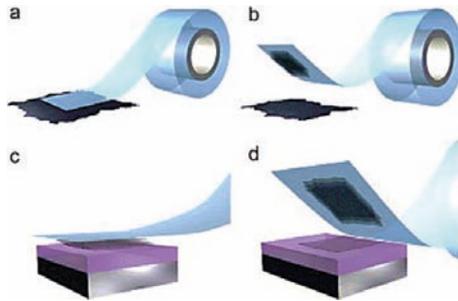


Figura 8. Representación de la exfoliación micromecánica de un grafito (Novoselov, 2012).

Con este procedimiento se obtienen grafenos de gran calidad estructural y gran tamaño ($\sim 200 \mu\text{m}$). Sin embargo tiene grandes inconvenientes ya que es totalmente manual, el rendimiento es muy bajo y, además, no es posible posicionar estas láminas de manera controlada.

Por los motivos anteriormente expuestos, la exfoliación mecánica tal y como se ha realizado en sus inicios no es un método a emplear industrialmente (Figura 9). Entre los distintos métodos disponibles, generalmente los procedimientos que proporcionan láminas de alta calidad no permiten una producción elevada a un precio *razonable*. Por otro lado, los que sí permiten una elevada producción de monoláminas, dan lugar a grafenos con más defectos y por lo tanto, con peores propiedades eléctricas (Figura 9).

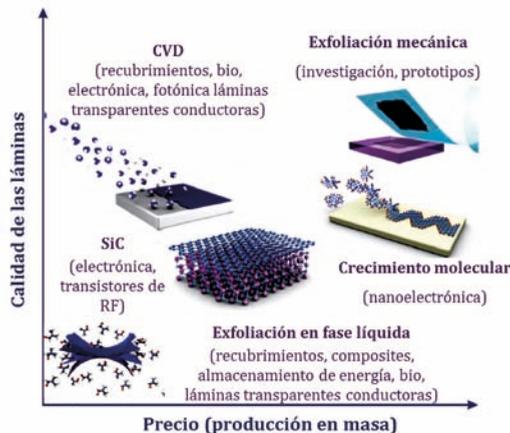


Figura 9. Precio de la producción en gran escala de grafenos frente a la calidad de las láminas. Entre paréntesis se mencionan algunas de las posibles aplicaciones de los materiales grafénicos según el método de síntesis. (Figura adaptada del artículo [Novoselov, 2012]).

Una alternativa a la exfoliación mecánica (Figura 10a) (Bonaccorso, 2012; Inagaki, 2011) es la **exfoliación en fase líquida** (Figura 10d), éste método se basa en aumentar la distancia interlaminar de las capas del grafito para disminuir la interacción entre ellas (fuerzas de Van der Waals) y poder separar las láminas grafénicas, generalmente empleando ultrasonidos. Entre las distintas estrategias que se emplean se incluye la intercalación de pequeñas moléculas (cloruros o fluoruros metálicos, NaCl, SbF₅, AsF₅, H₂O₂, H₂SO₄, etanol o ácido acético, entre otras) (Bonaccorso, 2012) o polímeros (Bonaccorso, 2012; Green, 2009). El principal inconveniente de este procedimiento es que los compuestos de intercalación necesitan largos tiempos de ultrasonidos, que conducen a la formación de láminas individuales de pequeño tamaño, a la vez que se generan defectos estructurales. La ventaja es que permite obtener grafenos con elevados rendimientos y a bajo coste (Figura 9).

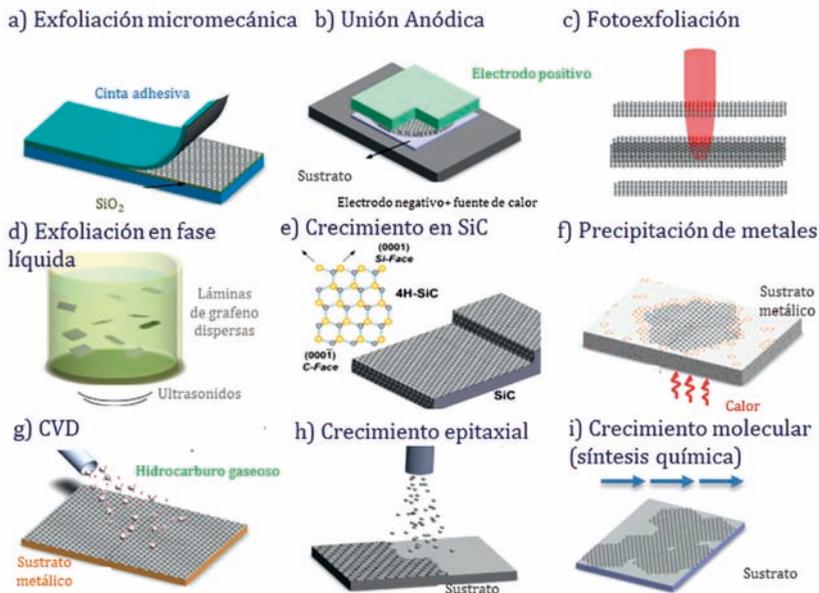


Figura 10. Representación esquemática de distintas técnicas para producir grafenos (figura adaptada del artículo [Bonaccorso, 2012]).

Si previamente se oxida el grafito (**vía química**) se acortan considerablemente los tiempos de ultrasonidos requeridos para separar las láminas. Además, ésta es una de las alternativas que

mejores rendimientos ofrece actualmente, y que es fácilmente controlable. Al oxidar el grafito casi se triplica la distancia interlamina (de 0,335 a ~0,9 nm) debido a la incorporación de los grupos oxigenados, los cuales además aumentan la hidrofilia de las láminas favoreciendo su exfoliación para obtener **óxido de grafeno (GO)**, que posteriormente es reducido a grafeno (Figura 11). Aunque la estructura del óxido de grafeno es un tema que se sigue debatiendo, los últimos estudios parecen confirmar que contienen grupos epóxido, hidroxilo (principalmente en el interior de la lámina) y grupos carboxilo (en los bordes de la lámina o defectos) (Dreyer, 2010).

La vía química permite obtener grafenos de características muy variadas tanto en relación con el tamaño de lámina como el grado y tipo de funcionalización, siendo posible actuar sobre el procedimiento de oxidación (Botas 2013), el procedimiento de reducción (Fernández-Merino, 2013; Botas, 2012; Botas 2013) o a través de la selección del grafito de partida (Botas 2012). Es uno de los procedimientos más utilizados por su versatilidad, fácil escalado y relativamente bajo coste. Entre los procedimientos para la **reducción del óxido de grafeno** más ampliamente estudiados destacan la reducción química con distintos reactivos, siendo la hidracina el más común (Stankovich, 2007), la reducción térmica, que puede estar asistida por microondas o llevada a cabo bajo diferentes atmósferas (Kaniyoor, 2011), la reducción electroquímica (Sundaram, 2008), así como la combinación de varios métodos, tales como la reducción química-“thermal annealing” o reducción térmica-hidrogenación (Kaniyoor, 2011). En este sentido la exfoliación-reducción térmica del óxido de grafito es una interesante alternativa a la reducción química para la preparación de materiales grafénicos (Gao, 2010), en la que la exfoliación del óxido de grafito y su reducción térmica a grafeno ocurren en un solo paso. La eficiencia con la que se pueden obtener láminas de grafeno individuales por expansión térmica y la calidad de las láminas resultantes depende del grado de oxidación del grafito y de las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo el tratamiento térmico.

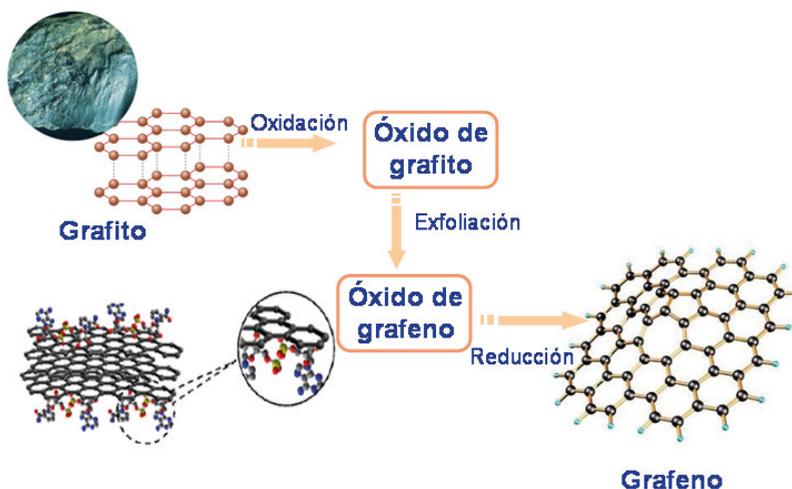


Figura 11. Representación esquemática de la obtención de grafeno por vía química a partir de grafito.

Otra opción es la **intercalación de metales alcalinos**, formando así un compuesto de intercalación del grafito con el metal alcalino (generalmente potasio, KC_8) el cual se puede tratar térmicamente con vapor de isopreno para que las moléculas de isopreno reaccionen con el potasio y polimericen, lo que provoca la exfoliación del grafito (Terrones, 2009), también se puede emplear etanol en lugar de isopreno, las láminas de grafeno obtenidas de esta manera suelen estar enrolladas o presentar ondulaciones, especialmente en los bordes, denominándose por ello *nanoscrolls*. Si se hace reaccionar con tetrahidrofurano (THF) se forma un compuesto, $K(THF) \times C_{24}$, que exfolia espontáneamente en N-metilpirrolidona (NMP) para dar láminas de grafeno monocapa y nanoribbons. Los grafenos producidos de esta manera estarán cargados negativamente y serán sensibles al aire (Terrones, 2009).

La **apertura de nanotubos y nanofibras** da lugar a grafenos denominados *nanoribbons*, ya que son estrechos y alargados. Actualmente existen varios métodos para preparar nanoribbons (Terrones, 2010), como la intercalación-exfoliación, que implica tratamientos con NH_3 líquido y Li, y la posterior exfoliación utilizando HCl y tratamientos térmicos (Figura 12a) (Cano-Márquez, 2009;

Elías, 2010) o la ruta química, donde se emplean ácidos y agentes oxidantes (por ejemplo H_2SO_4 y $KMnO_4$) para comenzar a romper los enlaces C-C (Kosynkin, 2009). En los métodos catalíticos (Figura 12c) nanopartículas metálicas *cortan* el nanotubo longitudinalmente (Huang, 2008; Terrones, 2009), también se puede hacer pasar una corriente eléctrica a través del nanotubo, método eléctrico (Huang, 2008) (Figura 12d) o incrustar los nanotubos en una matriz polimérica para cortarlos con un plasma de Ar, método fisicoquímico (Berger, 2006).

Los grafenos obtenidos por este procedimiento son de peor calidad que los obtenidos por exfoliación mecánica de grafito debido a la presencia de defectos en los bordes, pero se puede controlar su tamaño con facilidad y, por su forma de cinta, pueden ser de gran interés en ciertas aplicaciones, principalmente en electrónica. Así, uno de los retos principales en este campo es la eliminación de los defectos de los bordes y la producción de nanoribbons a partir de otros materiales (BN, MoS_2 , WS_2 , ZnO, TiO_2) (Huang, 2008).

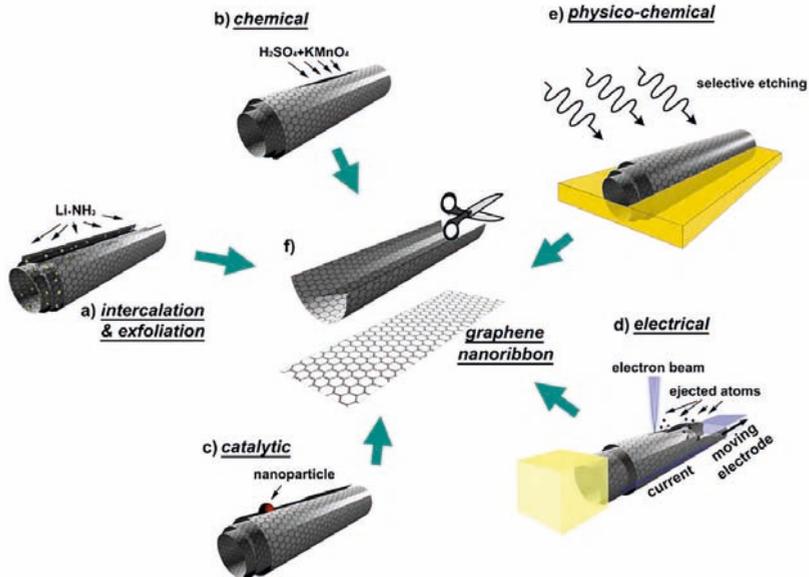


Figura 12. Esquema de las diferentes formas de obtener nanoribbons: a) intercalación-exfoliación, b) ruta química, c) método catalítico, d) método eléctrico, e) método fisicoquímico, f) nanoribbon (Huang, 2008).

Los procedimientos revisados hasta aquí forman parte del grupo de los denominados métodos descendentes (*top-down*), producen estructuras muy pequeñas desde materiales de mayores dimensiones. Existen además los denominados ascendentes (*bottom-up*) en los que se parte de pequeñas moléculas, generalmente en forma gaseosa, para formar láminas de grafeno. Éste es el caso de la **descomposición térmica de carburo de silicio** (Figura 10e), que consiste en el tratamiento térmico de cristales de carburo de silicio, lo que causa la eliminación por evaporación de los átomos de silicio, provocando así una grafitización parcial de la lámina superior al reorganizarse los átomos de carbono (Berger, 2004). Sin embargo, el control sobre el número de láminas, la separación de las láminas del sustrato y/o la transferencia de las mismas a otros sustratos, son etapas que aún deben ser perfeccionadas para poder utilizar este procedimiento a gran escala (Berger, 2006; Huang, 2008).

Otros métodos *bottom-up* son el **crecimiento molecular** de pequeñas moléculas orgánicas, como benceno (Figura 10i) o policarburos aromáticos, cuya estructura y grupos funcionales pueden ser controlados, para producir policarburos aromáticos denominados *nanografenos* (Kim, 2009) o el **CVD** (Figura 10g), que se basa en la descomposición a alta temperatura de hidrocarburos sobre un sustrato metálico (los más empleados son el cobre y el níquel) (Kim, 2009) donde los átomos de carbono resultantes de la descomposición se reorganizan, produciendo así una o varias láminas de grafeno (Li, 2009). Mediante el control de las orientaciones cristalográficas del sustrato metálico se pueden obtener grafenos de tamaño considerable, en teoría sólo limitado por el tamaño del sustrato. A pesar de que es un proceso muy lento ya se está empleando para la producción industrial de grafenos, debido a la buena calidad y bajo coste de las láminas de grafeno producidas (Figura 9).

Existen otros métodos, como los electroquímicos (Figura 10b), la fotoexfoliación (Figura 10c) o la segregación y precipitación del carbono presente en sustratos metálicos (Figura 10f). Dada la intensa actividad investigadora en la búsqueda de nuevas vías de síntesis o la mejora de las ya existentes, es de esperar importantes avances en un periodo corto de tiempo.

4.3. Aplicaciones y perspectivas de futuro

Actualmente se están desarrollando prototipos de grafeno para informática, concretamente para transistores de microprocesadores. De hecho se han conseguido transistores de efecto de campo de grafeno (G-FET, por sus siglas en inglés: Graphene Field-Effect Transistor) 10 veces más rápidos que los de silicio (Wang, 2009). Estos chips alcanzan velocidades de hasta 1000 GHz. También se han diseñado discos duros del mismo tamaño de los de hoy día, pero capaces de almacenar 1000 veces más información. Estos prototipos son muy prometedores, pero al ser necesario emplear grafenos de alta calidad para su desarrollo, aún queda un largo camino para verlos en el mercado (Novoselov, 2012).

En el campo de la electrónica se están desarrollando tintas conductoras basadas en grafeno que pueden ser utilizadas para fabricar antenas de identificación por radiofrecuencia (RFID, por sus siglas en inglés: Radio Frequency Identification Device) y contactos eléctricos para pantallas flexibles. En aviónica, el Pentágono ha asignado tres millones de dólares a la Universidad de Princeton para que desarrolle diminutas hojas de grafeno que, añadidas al combustible empleado en los motores de los aviones supersónicos, consigan una optimización en su funcionamiento y una reducción en el consumo y la contaminación ambiental (www.grafeno.com).

Ya existen sensores basados en grafenos para numerosas aplicaciones. Este es el caso de un sensor de bajo consumo y masa que ha sido desarrollado por la NASA (por sus siglas en inglés: National Aeronautics and Space Agency) para el análisis de la atmósfera. El objetivo de este dispositivo es medir oxígeno atómico (formado por la disociación de O_2 provocada por la radiación UV del sol) en la parte superior de la atmósfera (www.nasa.gov). Además, la NASA está colaborando con el Instituto Tecnológico de Massachusetts, MIT, para producir grandes láminas de grafeno por CVD, con la finalidad de sustituir a los instrumentos, relativamente grandes, que actualmente emplean para detectar las tensiones internas y el estrés de los materiales que integran sus satélites (www.nasa.gov). Existen sensores de grafeno que no sólo son capaces de medir un determinado parámetro, sino que también pueden almacenar esta información, como el sensor de temperatura creado por la empresa *Thin Film Electronics ASA* de Oslo (Figura 13a) (www.thinfilm.no).

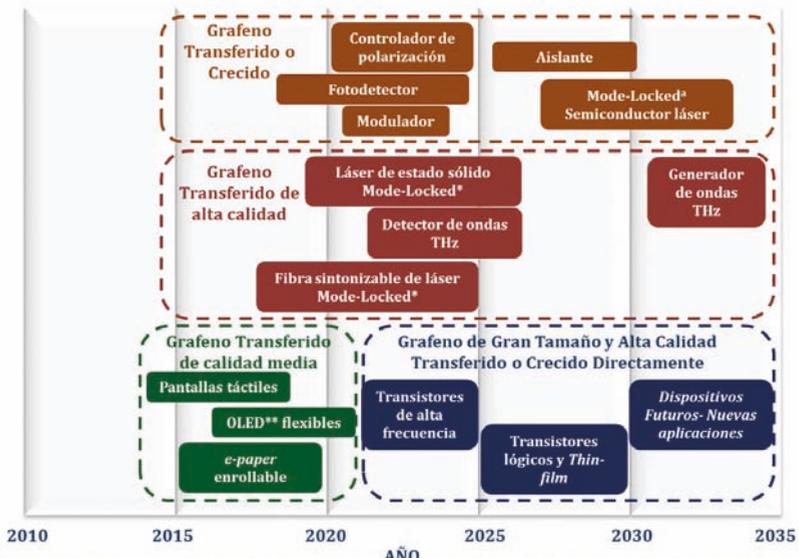
Y cómo no, el grafeno está revolucionando el mundo de la tecnología móvil y las pantallas táctiles, ya que permite desarrollar pantallas flexibles, planas y transparentes y móviles ultrafinos (Figura 12b) (www.graphenea.com). El desarrollo de la tecnología móvil va necesariamente asociado al desarrollo de los sistemas de almacenamiento de energía, donde sus propiedades electroquímicas, su espesor y su alta área superficial han propiciado su uso en el desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía, entre ellos baterías.



Figura 13. Dispositivos basados en grafeno: a) sensor de temperatura desarrollado por la empresa Thin Film Electronics ASA, b) teléfono móvil flexible desarrollado por la empresa NOKIA.

Actualmente todos estos dispositivos están en la fase de prototipo y aún falta un tiempo para que sean una realidad. Dado que las diferentes aplicaciones requieren diferentes calidades de grafeno, es de esperar que las que requieren grafenos de calidad más baja sean las primeras en estar en el mercado, seguramente en pocos años, mientras que las que necesiten calidades superiores pueden tardar aún décadas.

En base a la evolución de la investigación (proyectos en curso) y los desarrollos tecnológicos alcanzados, Novoselov y colaboradores (Novoselov, 2012) han elaborado una agenda a 20 años vista (Figura 14). Según este *mapa de ruta* las pantallas táctiles flexibles serán una realidad en pocos años (2012-2018), abriendo así las puertas a una gran variedad de dispositivos flexibles. Calculan el desarrollo de los primeros prototipos de *papel electrónico* para 2015. Pero su comercialización vendrá determinada por la capacidad de preparar grafeno con la calidad suficiente. Calculan que el desarrollo de redes de comunicaciones inalámbricas ultraveloces, o de dispositivos ultraprecisos de diagnóstico médico no será factible hasta finales de la década de 2020. En el mismo sentido estiman que a partir de 2030, se podría pensar en construir diminutas sondas de grafeno con las que transportar fármacos teledirigidos contra tumores y, en último término, sustituir al silicio.



*Mode-locking es una técnica óptica por la que se puede producir con un láser pulsos de luz extremadamente cortos pulsos, de pico o femtosegundos. **OLED (Organic Light-Emitting Diode) diodo que se basa en una capa electroluminiscente formada por una película de componentes orgánicos que reaccionan, a una determinada estimulación eléctrica, generando y emitiendo luz por sí mismos.

Figura 14. Línea temporal de las posibles aplicaciones futuras de los materiales gráfenicos en base a los proyectos actuales. Aplicaciones fotónicas (en granate), ópticas (en naranja), de las pantallas de grafeno (en verde) y electrónicas (en azul). (Figura adaptada del artículo [Novoselov, 2012].

El grafeno es un cristal único en el sentido de que combina muchas propiedades mecánicas y electrónicas superiores a las de cualquier otro material. Por ello es lógico pensar que además de sustituir a otros materiales en aplicaciones ya existentes, aparezcan nuevas aplicaciones específicas para este material, lo que posiblemente conllevará el desarrollo de nuevas tecnologías (Novoselov, 2012).

El avance tecnológico en el desarrollo de nuevos dispositivos se refleja en la generación de nuevas patentes. Las últimas cifras de patentes relacionadas con el grafeno muestran un fuerte aumento desde 2007. A finales de 2012 había 7351 patentes y solicitudes de patente en todo el mundo. La mayor parte de ellas (2200) son de instituciones y empresas chinas. EE.UU. ocupa el segundo lugar con 1754 patentes. El Reino Unido, cuna del grafeno, tiene 54 (www.bbc.co.uk).

La Unión Europea está haciendo grandes inversiones en la investigación sobre grafeno. Un ejemplo de ello es la asignación, por parte de la Comisión Europea, dentro del Programa de Tecnologías Emergentes Futuras (FET, *Future Emergent Technology*), de 1.000,000.000 € al consorcio Graphene-Flagship (www.graphene-flagship.eu). El objetivo es potenciar el desarrollo de los materiales de grafeno para diversas aplicaciones durante un periodo de 10 años. El consorcio integra centros de investigación y empresas de distintos países europeos, con la capacidad de ir incorporando nuevas ideas y grupos a lo largo de dicho periodo.

Referencias:

BERGER, C. et al. (2004). «Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics». *The Journal of Physical Chemistry B* 108, pp.19912-19916.

— (2006). «Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene». *Science* 312, pp.1191-1196.

BONACCORSO, F. et al. (2012). «Production and processing of graphene and 2d crystals». *Materials Today* 15 (12), pp. 564-589.

BOTAS, C., et al. (2012). «Tailored graphene materials by chemical reduction of graphene oxides of different atomic structure». *RSC Advances* 2, pp. 9643–9650.

—(2012). «The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide». *Carbon* 50, pp. 275-282.

—(2013). «Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide». *Carbon* 52, 476-485.

—(2013) «Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods». *Carbon*, en prensa.

BOTAS, C. (2013). *Tesis Doctoral*. Universidad de Oviedo.

CANO-MARQUÉZ, A.G. et al. (2009). «Ex-MWNTs: Graphene Sheets and Ribbons Produced by Lithium Intercalation and Exfoliation of Carbon Nanotubes». *Nano Letters* 9, pp. 1527-1533.

DREYER, D.R. (2010). «The chemistry of graphene oxide». *Chem. Soc. Rev.* 39, pp. 228–40.

ELÍAS, A.L. et al. (2010). «Longitudinal Cutting of Pure and Doped Carbon Nanotubes to Form Graphitic Nanoribbons Using Metal Clusters as Nanoscalpels». *Nano Letters* 10, pp. 366-372.

FANJUL, F. (200). *Tesis Doctoral*. Universidad de Oviedo.

FERNÁNDEZ-MERINO, M.J. et al. (2013). «Identifying efficient natural bioreductants for the preparation of graphene and graphene-metal nanoparticle hybrids with enhanced catalytic activity from graphite oxide». *Carbon* 63, pp. 30-44.

FRANKLIN, R. E. (1951). «Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons», *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences* 209, pp. 196-218.

GAO, X. et al. (2010). «Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: reaction mechanisms, product structures, and reaction design». *J Phys Chem C* 114, 832–842.

GEIM, A. K. & NOVOSELOV, K. S. (2007). «The rise of graphene», *Nature Materials* 6, pp. 183–191.

GONZÁLEZ CARMONA, J. et al. (2010) «Electrónica del grafeno». *Investigación y ciencia* 408, pp. 42-48.

GREEN, A.A. & HERSAM M.C. (2009). «Solution phase production of graphene with controlled thickness via density differentiation». *Nano Letters* 9, pp. 4031-4036.

GRIFFITHS, J.A. & MARSH, H. (1979). *Proceedings 14th Biennial Conference on Carbon*, vol. 117, A.C.S., Penn State University, USA: INED.

HUANG, H. et al. Bottom-up growth of epitaxial graphene on 6H-SiC (0001). *ACS Nano* 2008; 2 (12), pp. 2513-2518.

INAGAKI, M. et al. (1999). *Stress Graphitization en Chemistry and Physics of Carbon*, vol.26, P.A. Thrower and L.R. Radovic, New York.

– (2011) «Graphene: preparation and structural perfection». *Journal of Materials Chemistry* 21, pp. 3280–3294.

- JIAO, L. et al. (2009). «Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes». *Nature* 458, pp. 877-880.
- KANIYOOR, A. et al. (2011). «Wrinkled graphenes: a study on the effects of synthesis parameters on exfoliation–reduction of graphite oxide». *J Phys Chem C* 115, pp.17660–17669.
- KIM, K.S et al. (2009). «Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes». *Nature*; 457, pp.706-710.
- KOSYNKIN, D.V. et al. (2009). «Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons». *Nature*; 458, pp. 872–876.
- LANDAU, L.D. (1937). «Zur Theorie der phasenumwandlungen II». *Physikalische zeitschrift der Sowjetunion* 11, pp. 26–35.
- Li, X. et al. (2009). «Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils». *Science* 324 (5932), pp. 1312-1314.
- MERMIN, N.D. (1968). «Crystalline order in two dimensions». *Physical Review* 176, pp. 250–254.
- NOVOSELOV, K.S. et al. (2004) «Electric field effect in atomically thin carbon films». *Science* 306, pp. 666.
- (2012). «A roadmap for graphene». *Nature* 2012; 490, pp. 192-200.
- REINOSO, F. (2011). «Alótopos del carbono: Experimentos de laboratorio que se hacen famosos años después». *Boletín del GEC* 19, pp. 1-3.
- RODRÍGUEZ-REINOSO, F. (1989). «Comité internacional para la caracterización y la terminología del carbón», *Carbon* 27, pp. 305-312.
- SINGH, V. et al. (2011). «Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science* 56, pp. 1178–1271.
- STANKOVICH, S. et al. (2007). «Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide». *Carbon* 45, pp. 1558–1565.
- SUNDARAM, R.S. et al. (2008). «Electrochemical modification of graphene». *Adv Mater* 20, pp. 3050–3053.
- TERRONES, M. (2009) «Unzipped Nanotubes». *Nature* 485, pp. 845-846.

– (2010). «Graphene and graphite nanoribbons, pp. Morphology, properties, synthesis, defects and applications». *Nano Today* 5, pp. 351-372.

WALKER, P.L. (1990). «Carbon, pp. an old but new material revisited». *Carbon* 28, pp. 261-279.

WANG, H. et al. (2009). «Graphene Frequency Multipliers». *IEEE Electron Device Letters* 30, pp. 547-549.



CAPÍTULO IV

Nanotubos de Carbono: Estructura, Propiedades y Química

Ana M. Benito, Wolfgang K. Maser

Instituto de Carboquímica. CSIC

1. Introducción.

El descubrimiento de los nanotubos de carbono en 1991 (Iijima, 1991), dio lugar a un gran número de estudios teóricos y experimentales en los que se puso de manifiesto su carácter extraordinario, tanto por su perfección estructural nanométrica como por sus excepcionales propiedades mecánicas, y electrónicas (Ajayan, 1999). Y todavía hoy en día, pasados más de 20 años de la observación de Iijima, se siguen publicando y patentando continuamente resultados sorprendentes. El gran potencial de este material ha atraído también el interés en el mundo de los negocios, dando como resultado tanto la creación de numerosas compañías spin-off, como la ampliación de líneas de negocio de grandes compañías bien establecidas. No es de extrañar que los nanotubos de carbono se consideren en la actualidad uno de los materiales de nueva generación con mayor progresión de futuro y aplicabilidad.

2. Estructura.

Los nanotubos de carbono se pueden visualizar como una estructura tubular hueca formada por una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma y cerrada en los extremos. En esta estructura los átomos de carbono de la pared están ordenados formando una red hexagonal, y la estructura se cierra por inclusión de defectos pentagonales en los extremos del tubo. Su diámetro está en el orden de nanómetros y su longitud en el de micrómetros, por lo que pueden considerarse estructuras cuasi-unidimensionales. Existen dos tipos de nanotubos. Los denominados de pared simple o SWCNT (del inglés single-walled carbon nanotubes) y de pared múltiple o MWCNT (del inglés multi-walled carbon nanotubes), estando éstos últimos formados por cilindros concéntricos de láminas de grafeno separados una distancia de aproximadamente 0,34 nm, ligeramente mayor que la separación de capas en el grafito, debido a la curvatura del tubo (Figura 1). Los SWCNT se auto-organizan en haces que pueden llegar a contener centenas de nanotubos individuales.

La estructura de un nanotubo se define por tres parámetros distintos: diámetro, quiralidad y número de paredes. En el caso de nanotubos de pared simple, la circunferencia del mismo se puede expresar en términos de lo que se denomina vector quiral $C_h = na_1 + ma_2$ (Dresselhaus et al., 1992). Este vector, C_h , combinación lineal de los vectores base

a_1 y a_2 (Figura 2), conecta dos átomos de carbono que coinciden sobre un mismo punto tras el enrollamiento de la lámina de grafeno. Según el valor de los índices m y n , los nanotubos pueden ser armchair si $m=n$, zigzag si m o n son igual a cero, o quirales en el resto de los casos (Mintmire et al., 1992).

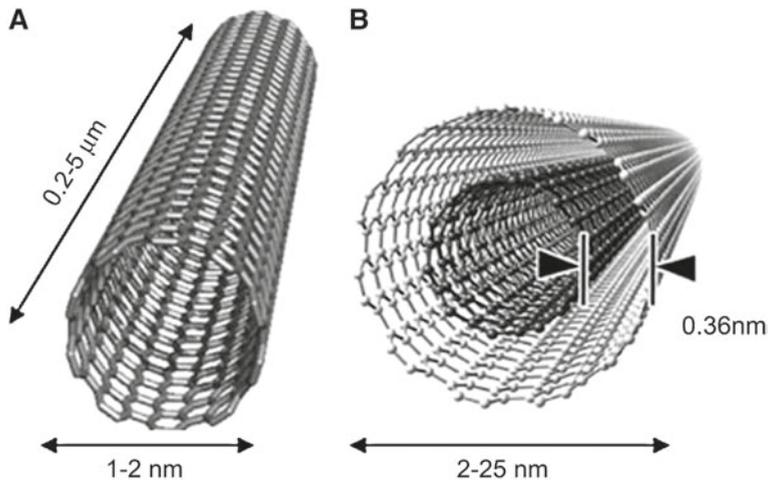


Figura 1: estructuras modelo de un (A) SWCNT; (B) MWCNT.

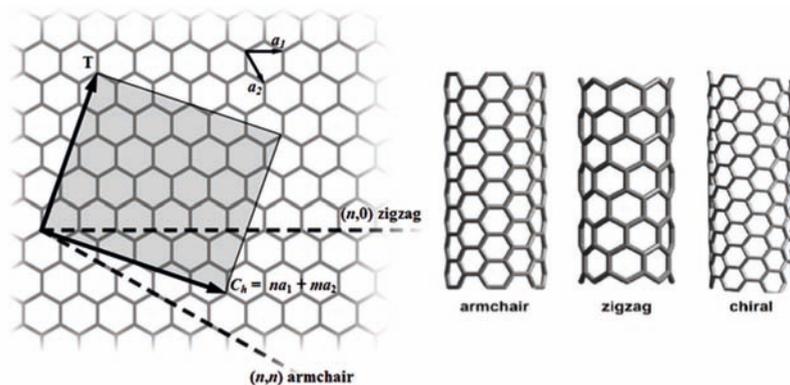


Figura 2: representación del vector quiral por el que se define la estructura de un SWCNT (izquierda). Estructuras de los SWCNT de tipo armchair, zigzag y quirales (derecha).

3. Propiedades

Los nanotubos de carbono destacan por una serie de excelentes propiedades físicas, derivadas de su particular estructura. Compuestos únicamente por átomos de carbono, los nanotubos son objetos ligeros con muy baja densidad, alrededor de $1,5 \text{ g/cm}^3$. Tienen todos los átomos en su superficie, lo que les confiere elevadas áreas superficiales, de aproximadamente $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ (considerando sólo la superficie exterior), o incluso $2800 \text{ m}^2/\text{g}$ (si se considera también la superficie interior), área comparable e incluso mejor que los carbones altamente activados. Por otra parte, los nanotubos de carbono poseen excepcionales propiedades electrónicas, térmicas y mecánicas, que están relacionadas con sus características estructurales, como son el diámetro, la longitud o la quiralidad. A lo largo de este apartado se describirán las propiedades más relevantes de los nanotubos de carbono.

3.1. Propiedades Mecánicas.

El enlace carbono-carbono de los nanotubos de carbono es uno de los más fuertes en la naturaleza, de ahí que nanotubos de carbono posean excelentes propiedades mecánicas. Los SWCNT presentan una resistencia mecánica en su dirección axial mayor que el acero o que cualquier fibra de carbono conocida. Además resultan ser estructuras elásticas y muy flexibles, pudiéndose doblar hasta grandes ángulos sin romperse, y recuperando el estado original cuando deja de aplicarse la fuerza (Dekker, 1999). Se han publicado valores en torno a 1–2 TPa para el módulo de Young (Treacy et al., 1996; Wong et al., 1997; Hernández et al., 1998), comparable al módulo de elasticidad del grafito en su plano basal (1,06 TPa). Y su resistencia máxima a la torsión se ha determinado próxima a los 30 GPa (Yu et al., 2000a). Para nanotubos ordenados en haces, el módulo elástico es más bajo (aprox. 200 GPa), principalmente debido a efecto de deslizamiento entre los tubos. Sin embargo la medida del módulo elástico en nanotubos individuales resulta complicada y el valor depende del método experimental (normalmente se utiliza microscopía AFM o TEM) y condiciones utilizadas, además del tipo de nanotubo analizado, lo que ha llevado a una gran disparidad en los datos publicados. Algunos autores afirmaron que el módulo de Young depende del diámetro y quiralidad del tubo (Vaccarini et al., 2000), si bien otros autores atribuyeron las diferencias observadas a la cantidad de desorden en las paredes del tubo (Forró et al., 2000). En el caso de los MWCNT, al aplicar tracción,

se observa además el deslizamiento de sus capas concéntricas antes de romperse el tubo (Yu et al., 2000 b). Los valores también variaban según la técnica utilizada entre 1 y 1,8 T_a (Treacy et al., 1996). En resumen, los estudios realizados demuestran que las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono dependen de la cristalinidad del material y de la presencia de defectos topológicos presentes en su estructura, y estos a su vez dependen del método de producción utilizado. Así los preparados por CVD presentarán más defectos y por tanto peores propiedades mecánicas que los preparados por arco eléctrico o láser donde las temperaturas involucradas son mucho más altas. De cualquier forma, los valores observados son excepcionales y hacen de los nanotubos materiales interesantes para la preparación de materiales compuestos.

3.2 Propiedades Eléctricas y Térmicas

El carácter unidimensional de la estructura de los nanotubos de carbono junto con la periodicidad de la disposición de los átomos a lo largo del eje les confiere unas propiedades electrónicas excepcionales. Estas propiedades electrónicas están íntimamente relacionadas con su estructura (diámetro y quiralidad). La quiralidad es un factor clave en las propiedades electrónicas de un nanotubo, de tal manera que los nanotubos armchair son conductores metálicos, los nanotubos quirales que tienen un valor $|n-m|$ múltiplo de 3 son semiconductores con un band gap muy pequeño y el resto de los nanotubos son semiconductores con un valor de band gap inversamente proporcional al diámetro del nanotubo (Hamada et al., 1992; Saito et al., 1992; Mintmire et al., 1995). Asimismo, en los nanotubos de carbono pueden aparecer defectos estructurales en la red hexagonal, comúnmente de tipo pentagonal o heptagonal, que modifican la curvatura del nanotubo y alteran las propiedades electrónicas del mismo.

Para los SWCNT metálicos se ha calculado una capacidad de conducción de la corriente eléctrica mayor que la de cualquier material conocido (Collins et al., 2000), con valores de densidad de corriente en torno a $4 \cdot 10^9$ A/cm², siendo el valor de densidad máxima de corriente de los metales del orden de los 10^5 A/cm². Esa densidad de corriente haría fundir cualquier metal. Los nanotubos metálicos son conductores eléctricos casi perfectos en su dirección axial, en los que el transporte de corriente se produce idealmente de modo balístico (Bockrath et al., 1999), es decir, sin pérdidas por difusión térmica. Este transporte balístico es válido para un nanotubo individual, mientras que el

transporte de electrones de un nanotubo a otro implica la superación de una barrera energética que se traduce en calentamiento al paso de corriente. Por otra parte hay que tener en cuenta que actualmente las muestras de nanotubos disponibles no contienen solamente nanotubos metálicos, sino una mezcla de nanotubos metálicos y semiconductores. A pesar de esto los nanotubos son unos excelentes candidatos como material ligero, resistente y de alta conductividad eléctrica, siendo empleados como relleno conductor en composites (Coleman et al., 2006) (con muy bajos niveles de percolación debido a su forma casi monodimensional) o como material constitutivo de electrodos en baterías (Gao et al., 1999), condensadores (Che et al., 1998; Frackowiak et al., 2001), celdas de combustible (Thomassin et al., 2007), etc.

La alta relación longitud a diámetro de tubo y elevada conductividad de los nanotubos también favorece la emisión de electrones (emisión por efecto de campo o *field emission*) desde sus extremos en presencia de un campo eléctrico (paralelo a la dirección del nanotubo) (Rinzler et al., 1995). De este modo los nanotubos actúan como emisores de electrones a voltajes relativamente bajos. Esta propiedad se ha aprovechado en pantallas planas (Lee et al., 2001), emisores de electrones para microscopía electrónica o puntas de AFM o STM (Hafner et al., 1999). También se ha observado el fenómeno de superconductividad, aunque a muy baja temperatura, en haces de SWCNT (Tang et al., 2001) y MWCNT individuales.

El carácter semiconductor de los nanotubos también es aprovechado para la preparación de dispositivos electrónicos como son los transistores de efecto campo (FET, *field effect transistors*) con nanotubos individuales (Tans et al., 1998). En estos sistemas, el transporte eléctrico en un nanotubo semiconductor conectado a dos electrodos puede ser modulado con la aplicación de un campo eléctrico. Cambiando el voltaje del electrodo “puerta” el nanotubo puede pasar de comportarse como aislante eléctrico a conductor metálico, ofreciendo unas excelentes propiedades como transistor (bajos voltajes de operación, poca pérdida de corriente, reversibilidad). Incluso se ha demostrado la viabilidad de la fabricación de circuitos capaces de realizar operaciones lógicas basados en este tipo de FET (Bachtold et al., 2001). Por otra parte, las propiedades eléctricas del nanotubo también pueden verse alteradas por la presencia de especies que interaccionen con la pared del nanotubo. Este efecto se aprovecha para la fabricación de sensores químicos y biosensores (Byon et al., 2006; Allen et al., 2007; Maehashi et al., 2007).

Los nanotubos de carbono poseen una excelente conductividad térmica a lo largo del eje longitudinal del tubo, y éste transporte térmico ocurre prácticamente sin dispersión. Se han predicho valores de hasta 6000 W/mK a temperatura ambiente para SWCNT individuales (Berber et al., 2000) y se han medido valores superiores a 3000 W/mK para MWCNT (Kim et al., 2001) y SWCNT (Pop et al., 2006). Valores superiores al diamante, uno de los mejores conductores térmicos. Como en el caso del transporte eléctrico, la conductividad térmica se reduce por la presencia de defectos estructurales en los nanotubos.

Los nanotubos de carbono exhiben también una muy alta estabilidad térmica, normalmente resisten temperaturas de hasta 700 °C en atmósfera oxidante y de 2800 °C en vacío (Bom et al., 2002). No obstante, la presencia de impurezas tales como catalizadores metálicos rebaja esta temperatura de descomposición.

Combinando este amplio abanico de fascinantes propiedades (ligero, resistente, flexible, metal, semiconductor, conductor térmico, emisor de electrones) con esta inusual relación entre estructura-propiedad, parece claro que los nanotubos de carbono pueden contribuir a grandes avances en varios sectores de interés tecnológico como son nanoelectrónica (transistores, FETs, circuitos), electrónica plástica flexible (dispositivos fotovoltaicos, OLEDs), materiales compuestos funcionales (gestión térmica, disipación de carga electrostática y apantallamiento electromagnético, textiles inteligentes, recubrimientos funcionales), energía (supercondensadores, baterías, células de combustible), nano-bio (sensores, transporte de medicamentos, crecimiento celular, reparación de tejidos), y catálisis.

4. Producción de Nanotubos

Uno de los retos más importantes hacia la explotación comercial del enorme potencial de aplicaciones de los nanotubos de carbono es el desarrollo de un método de producción eficaz que permita obtener nanotubos a medida con estructuras bien definidas y en grandes cantidades. Aunque se ha progresado significativamente en la comprensión y control del crecimiento de nanotubos, los métodos utilizados tienen todavía importantes limitaciones. Los nanotubos de carbono no se obtienen como los objetos individuales descritos anteriormente, sino que los hollines producidos contienen a menudo subproductos no deseados como son carbono amorfo y/o nanopartículas metálicas, requiriendo muchas veces grandes

esfuerzos de purificación. Además, no existe en la actualidad ningún método de producción que nos permita el control de la estructura de los nanotubos (diámetro y quiralidad), y los materiales obtenidos están compuestos de nanotubos de carbono de diferentes características. Pueden contener diferentes tipos de nanotubos (SWCNT, MWCNT, de doble capa, ...) con diferentes distribuciones de diámetro, de longitud, de quiralidad, y con diferente grado de cristalinidad. Esto supone un gran reto pues ningún hollín es igual a otro, y no existe un material estándar de nanotubos de carbono.

El principio general de síntesis de nanotubos de carbono se basa en la evaporación y descomposición de un precursor de carbono en especies de carbono inestables que posteriormente, y bajo las condiciones experimentales adecuadas (tipo de atmósfera gaseosa, presión, catalizador, temperatura) se autoensamblarán de una manera organizada dando lugar a especies estables tubulares grafiticas de dimensiones nanométricas. Las características de los materiales de nanotubos de carbono dependerán, en gran medida, del método de preparación y de las condiciones de trabajo empleados. Por ello, hay que distinguir entre procesos de alta temperatura y procesos de baja temperatura (Benito, 2005). En los de alta temperatura (arco eléctrico, ablación por láser o por radiación solar) el material de partida (generalmente grafito con o sin metales) se evapora a temperaturas por encima de los 3000 °C en atmósfera inerte. En los de baja temperatura (método de descomposición química en fase vapor, CVD), el material de partida (hidrocarburo en fase gas) se descompone a temperaturas entre 500 y 1000 °C sobre un catalizador. Los primeros dan lugar a nanotubos con estructuras bien definidas, mientras que los obtenidos por CVD, a menudo, contienen nanotubos no tan bien definidos y con un alto número de defectos estructurales. A continuación se describirán las técnicas con más detalle.

4.1. Producción mediante arco de descarga eléctrica.

El sistema de arco eléctrico consta de dos electrodos, al menos uno de ellos de grafito (el ánodo), situados en una cámara que se puede rellenar con gas, y cuyas paredes están refrigeradas (Figura 3). En el proceso de producción, se someten los electrodos a una alta diferencia de potencial eléctrico en corriente continua y en atmósfera inerte, estableciéndose un arco eléctrico entre los mismos que conduce a la formación de un plasma entre los dos electrodos de descarga. En este proceso se alcanzan temperaturas locales muy altas que conducen a la sublimación del material grafitico del ánodo. En las condiciones adecuadas de temperatura, las especies de carbono se auto-ensamblan, bien en el interior del plasma o justo en los límites externos del mismo (todavía no está claro), y el material formado se deposita en el cátodo y en las paredes del reactor. Conforme el material grafitico del ánodo se va consumiendo se mueve este hacia el cátodo para lograr una distancia adecuada entre ellos y así mantener el plasma.

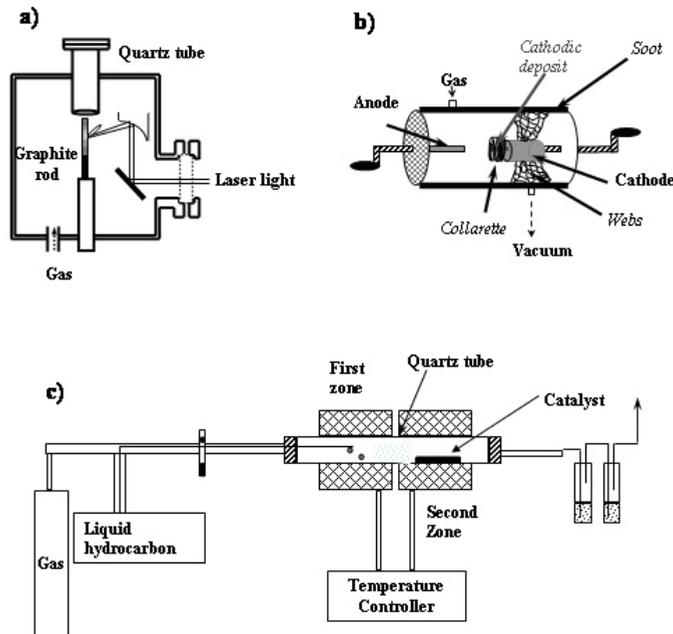


Figura 3. Esquemas de las técnicas usadas para la producción de nanotubos de carbono: a) cámara de láser; b) arco eléctrico; c) sistema de CVD set-up (Benito et al, 2005).

Esta técnica permite la obtención tanto de MWCNT como de SWCNT. La producción de nanotubos de pared múltiple requiere la evaporación de barras de grafito. El material que contiene MWCNT se encuentra en el interior del depósito del cátodo, donde los MCNT se encuentran mezclados con partículas gráficas (Figura 4). La producción de SWCNT requiere la evaporación adicional de metal catalítico junto al carbono. Para ello se emplean ánodos compuestos de grafito y metales. Después de analizar varias mezclas (Co/Ni, Co, Ni, Fe, Fe/Ni, NiY), se encontró que la mezcla Ni/Y (Journet et al., 1997) era la más favorable para la producción de SWCNT con buenos rendimientos. Varios depósitos de carbono se forman en este proceso (Figura 3): un depósito en el cátodo (aproximadamente 48% del total) que contiene principalmente MWCNT junto a partículas metálicas y gráficas, y otros depósitos llamados “soot” (en las paredes de la cámara), “collarete” (alrededor del depósito en el cátodo), y “webs” (extendiéndose desde el “collarete” a las paredes de la cámara como telas de araña), conteniendo todos un material altamente fibroso que está formado por haces de nanotubos de pared simple junto a nanopartículas metálicas embebidas en una matriz de carbono amorfo (Figura 4). Aunque originariamente “collarete” y “webs” eran considerados como los depósitos que contienen la mayoría de los SWCNT producidos (Journet et al., 1997), el análisis microscópico reveló que el depósito denominado como “soot” tenía igualmente un alto contenido en SWCNT con iguales características estructurales. La diferencia entre uno y otros depósitos residía en el contenido metálico, de tal manera que el “soot” era el que presentaba contenidos más bajos (Tabla 1).

El mayor inconveniente del método de arco eléctrico es el bajo volumen de producción alcanzable. Se trata de un modo de producción discontinuo que resulta difícilmente escalable. Se han desarrollado diversas variantes del método, en general dirigidos a mejorar el rendimiento y la pureza del material, pero ninguna resulta económica a escala industrial. Es por esto que el precio comercial de este tipo de nanotubos resulta de momento poco competitivo frente a los nanotubos producidos por CVD. Los materiales producidos por arco eléctrico, sin embargo, poseen una alta calidad y son altamente grafitizados, con bajo número de defectos estructurales por lo que son los que más se aproximan a la estructura ideal de los nanotubos de carbono.

Tabla 1 Contenido metálico de los depósitos de SWCNT obtenidos por arco eléctrico al evaporar ánodos de grafito con diferentes contenidos en Ni/Y (Benito et al, 2005).

MUESTRA		Ni (wt.%)	Y (wt.%)
Ni/Y:4/1 at. %	SOOT	17.5	2.6
	COLLARETTE	28.86	3.57
	WEBS	19.36	3.37
Ni/Y:2/0.5 at. %	SOOT	10.15	1.81
	COLLARETTE	18.98	2.19
	WEBS	10.53	2.12

4.2. Producción mediante ablación láser.

Esta técnica de síntesis se basa en la evaporación de un blanco (grafito, grafito-metal) por medio de luz láser. Las especies evaporadas se autoensamblan en la fase gas para formar nanotubos de carbono que se recogen en varios sitios del reactor. Este método de producción se utiliza comúnmente para preparar SWCNT, aunque los MWCNT fueron los que primero se observaron al evaporar blancos de grafito con un laser de alta potencia (del tipo YAG) (Guo et al., 1995). La síntesis de SWCNT por este método requiere, al igual que sucedía para la técnica del arco eléctrico, partículas metálicas como catalizador. Thess y Col. (Thess et al., 1996) fueron los primeros en obtener haces de SWCNT evaporando blancos de grafito dopados con mezclas de Co y Ni con láser pulsado Nd:YAG, donde el blanco estaba situado en el interior de un tubo de cuarzo horizontal dentro de un horno a 1200 °C. Más tarde se demostró la producción de SWCNT usando un láser continuo cw-CO₂ sin necesidad de un horno externo (Maser et al., 1998). En este dispositivo el blanco se sitúa en un reactor vertical (Figura 3). Las mezclas bimetálicas Ni/Co y Ni/Y son las que producen mayores rendimientos de material (Maser et al., 2001). En cuanto al gas inerte, argón y nitrógeno fueron las mejores atmósferas para la formación de SWCNT en altos rendimientos, a presiones entre 200 y 400 Torr, mientras que helio no conduce a la formación de SWCNT.

Posiblemente todo esto esté relacionado con la influencia que el gas tiene en la temperatura local alcanzada en la zona de evaporación. Las características de los nanotubos producidos son comparables con las de arco eléctrico en cuanto a longitud, diámetros y perfección estructural. Igualmente el contenido en impurezas metálicas y carbonosas es similar.

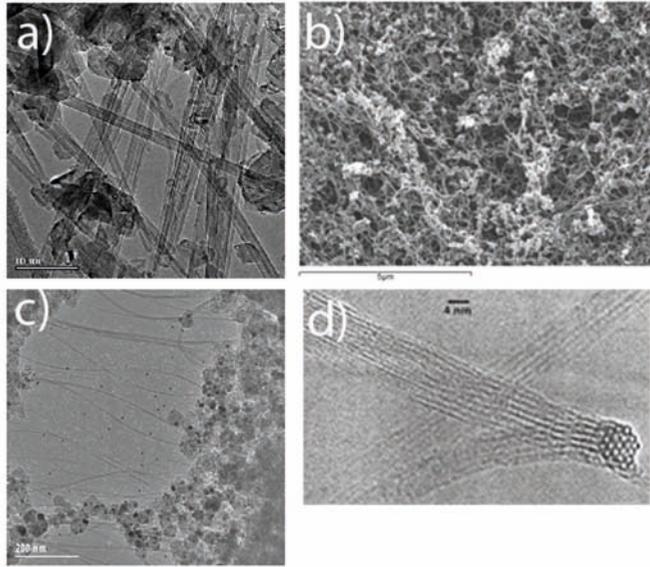


Figura 4. Microscopía electrónica de los materiales producidos por arco eléctrico. (a) TEM de MWCNT obtenidos del depósito catódico. Sus dimensiones son de 10 a 40 nm de diámetro externo, 3-5 nm diámetro interno y longitudes del orden de la micra. (b) SEM de SWCNT y (c) TEM de SWCNT, (d) TEM de sección transversal de un haz de nanotubos. SWCNT han sido obtenidos del depósito "soot". Estas figuras muestran un material altamente fibroso conteniendo haces de nanotubos de varias micras de longitud y diámetros de 20 a 100 nm. Cada nanotubo tiene un diámetro entre 1 y 1.5 nm.

4.3. Producción Mediante CVD.

El método CVD para la producción de nanotubos de carbono consiste en la descomposición de un hidrocarburo en presencia de un catalizador metálico. Este método permite la obtención tanto de MWCNT como de SWCNT en la escala de gramos a toneladas, y a bajo coste (Cassell et al., 1999; Colomer et al., 2000; Nguyen et al., 2012). Los precursores de carbono más utilizados son metano, acetileno o monóxido de carbono. El proceso se lleva a cabo a

temperaturas entre 500 y 1000 °C, necesarias tanto para transferir a las moléculas del precursor de carbono la energía necesaria para producir su descomposición en átomos de carbono reactivos como para facilitar el entorno de temperatura adecuado para el crecimiento de los nanotubos de carbono. En los últimos años se ha invertido mucho esfuerzo en conseguir el control de la producción, y en elucidar el mecanismo de crecimiento de nanotubos de carbono (aunque puede que no haya un único mecanismo), y aunque se ha progresado bastante, el proceso todavía no está totalmente controlado. La principal razón para ello es que existen muchos parámetros diferentes (tipo de catalizador y tamaño de partícula, soporte del catalizador, tipo de hidrocarburo, gas transportador, velocidades de flujo, temperatura, y tiempo entre otros) que pueden afectar a la síntesis de nanotubos, y una pequeña variación en alguno de estos parámetros resulta en estructuras con morfologías distintas y diferente grado de grafitización. Por ello, encontrar condiciones óptimas para sintetizar determinado tipo de nanotubos no es tarea fácil, y normalmente se obtiene una mezcla de nanotubos con diferentes dimensiones y quiralidades.

Una clave importante para el crecimiento de los nanotubos es el catalizador (generalmente metales 3d como Ni, Co o Fe) cuya habilidad para catalizar la formación de nanotubos de carbono está relacionada con su actividad catalítica para la descomposición de compuestos de carbono y con su habilidad para permitir la difusión de carbono a su través y posterior segregación en forma de nanotubos de un modo extremadamente rápido. Importante también es el tamaño de la partícula de catalizador porque este condiciona el tamaño del nanotubo resultante, de tal manera que, para obtener SWCNT se necesitarán nanopartículas metálicas de menor tamaño. El diseño del catalizador es fundamental para asegurar una producción de nanotubos con alto rendimiento. Así (Nunez et al., 2011) demostraron que diferencias en la temperatura de calcinación de un catalizador tipo sol-gel estabilizaban la fase cristalográfica del catalizador responsable para la obtención de MWCNT en altos rendimientos (mayores del 3000 % en peso con respecto al catalizador usado). También, una buena elección del catalizador y de las condiciones de reacción permiten cierto control sobre las características de los nanotubos producidos, tales como el número de paredes o la morfología de los mismos. En este sentido, se han sintetizado por ejemplo nanotubos de pared doble y triple (Valles et al., 2007), nanotubos helicoidales (Vallés et al., 2006) y nanotubos con bifurcaciones en forma de Y (Biró et al., 2004) (Figura 5). Se ha desarrollado además gran cantidad de variantes del método de CVD,

que se diferencian del CVD térmico por las condiciones especiales de reacción o las características del sustrato catalítico. Entre estas variantes se cuentan el CVD asistido por plasma (PECVD de *plasma enhanced CVD*) (Chhowalla et al., 2001; Hofmann et al., 2003; Li et al., 2004a), el CVD catalítico con alcoholes (ACCVD, *alcohol catalytic CVD*) (Maruyama et al., 2002), el CVD asistido por láser (LCVD, *laser assisted CVD*) (Kanzow et al., 1998), el CVD con soporte aero-gel (Piao et al., 2002) el proceso de desproporciónación de CO con catalizador Co-Mo (CoMoCat) (Kitiyanan et al., 2000) o el proceso de desproporciónación de CO a alta presión (HiPCO, *high pressure CO disproportionation process*) (Nikolaev et al., 1999).

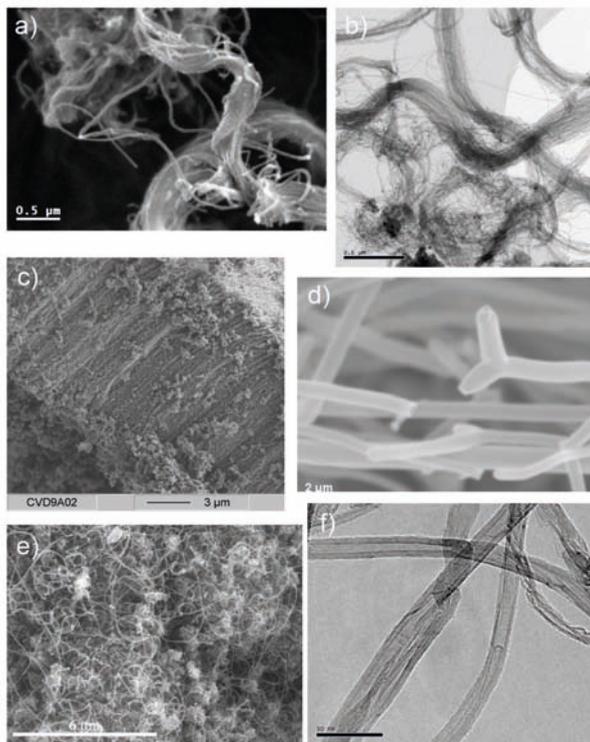


Figura 5. Microscopía electrónica de materiales producidos por CVD. (a) SEM y (b) TEM de haces de nanotubos obtenidos usando Co-Mo/MgO como catalizador ; (c) bosques de nanotubos; (d) Nanotubos en forma de Y; (e) SEM de MWCNT obtenidos usando Co-Mo-Si/MgO; (f) TEM de los nanotubos anteriores. Se observan claramente los defectos estructurales. Adaptación de figuras de (Pérez-Mendoza et al., 2005; Valles et al., 2006)

Mediante CVD se pueden producir también los denominados ‘bosques’ de nanotubos (Figura 6), tanto MWCNT como SWCNT, alineados en perpendicular a la superficie de diversos sustratos como níquel, acero, silicio, sílice o vidrio. La longitud de los CNT producidos es controlable, y, ajustando el tiempo de reacción, se han llegado a producir bosques de nanotubos de varios milímetros de espesor. La versatilidad del método de CVD también permite producir nanotubos ‘dopados’ con nitrógeno o boro empleando determinados gases de alimentación.

En general, los CNT producidos por CVD tienen una mayor cantidad de defectos que los CNT producidos por arco eléctrico o ablación láser, es decir, son menos rectos y tienen las paredes menos grafitizadas (Figura 5). Sin embargo se están consiguiendo producciones con bajo nivel de impurezas y en grandes cantidades, por lo que es el método preferido industrialmente.

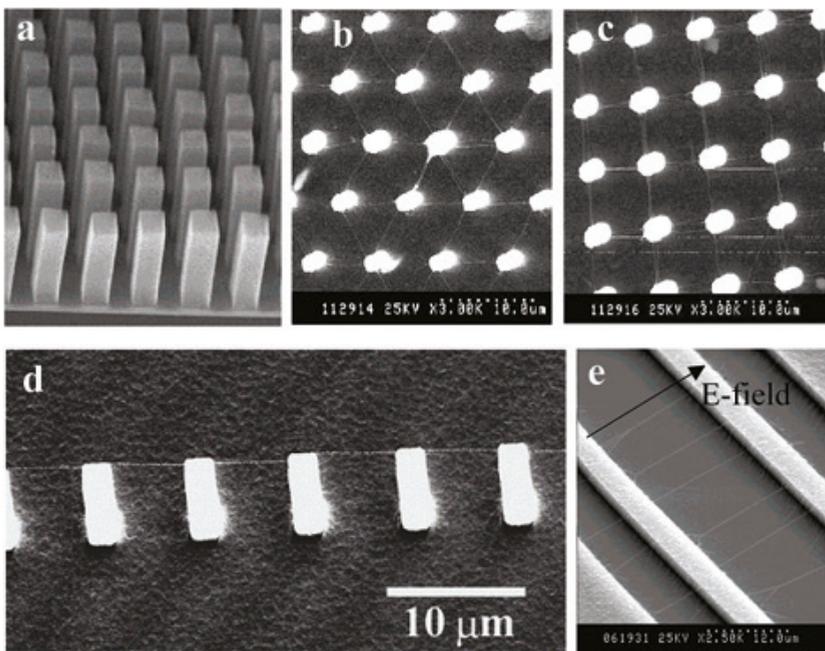


Figura 6. Estructuras de carbono ordenadas obtenidas por CVD (Dai, 2002).

5. Purificación y Tratamientos

Independientemente del método de producción utilizado, el material de nanotubos de carbono obtenido va siempre acompañado de impurezas que pueden ser de carbono (láminas grafiticas, partículas grafiticas, carbono amorfo, fullerenos) o metálicas (nanopartículas metálicas). Los catalizadores metálicos son relativamente fáciles de eliminar (aunque en general no se pueden eliminar completamente); sin embargo las impurezas de carbono son difíciles de eliminar por su inactividad y similitud con la estructura de los nanotubos de carbono. (Ajayan et al., 1993; Ebbesen et al., 1994). No existe un protocolo estándar de purificación de nanotubos y cada material requiere un proceso de purificación a medida debido principalmente a las diferentes características estructurales de los nanotubos mismos (MWCNT, SWCNT) influenciadas en gran medida por el método de producción (con menos defectos los procedentes de arco y laser comparados con CVD) y a la naturaleza de las impurezas (carbono con diferentes grados de grafitización, nanopartículas metálicas de diferentes tipos que pueden estar contenidas o no en diferentes soportes inertes) que acompañan a los nanotubos. De hecho, algunos procesos de purificación funcionan mejor con nanotubos de un tipo que de otro (Dillon et al., 1999). Los métodos de purificación de nanotubos de carbono se pueden clasificar en químicos o físicos., y generalmente, es necesario aplicar una combinación de ambos métodos. La purificación, por tanto, suele llevarse a cabo en varias etapas que consistirán en oxidaciones controladas, tratamientos químicos y otros procedimientos, cada uno con su ventajas y desventajas.

5.1. Métodos de purificación química

El método más usual de comenzar a purificar un material de nanotubos de carbono es el de oxidación, ya que debido a la estabilidad química de los nanotubos, los tratamientos oxidativos afectarán principalmente a las impurezas metálicas o carbonosas (en la figura 7 se muestran imágenes de microscopía de una muestra de nanotubos de arco tratada por diversos métodos de oxidación). Se puede hablar de oxidación en fase líquida o en fase gas dependiendo de si la oxidación se lleva a cabo con agentes oxidantes en medio acuoso, o si se utilizan tratamientos con oxidantes gaseosos a una temperatura determinada.

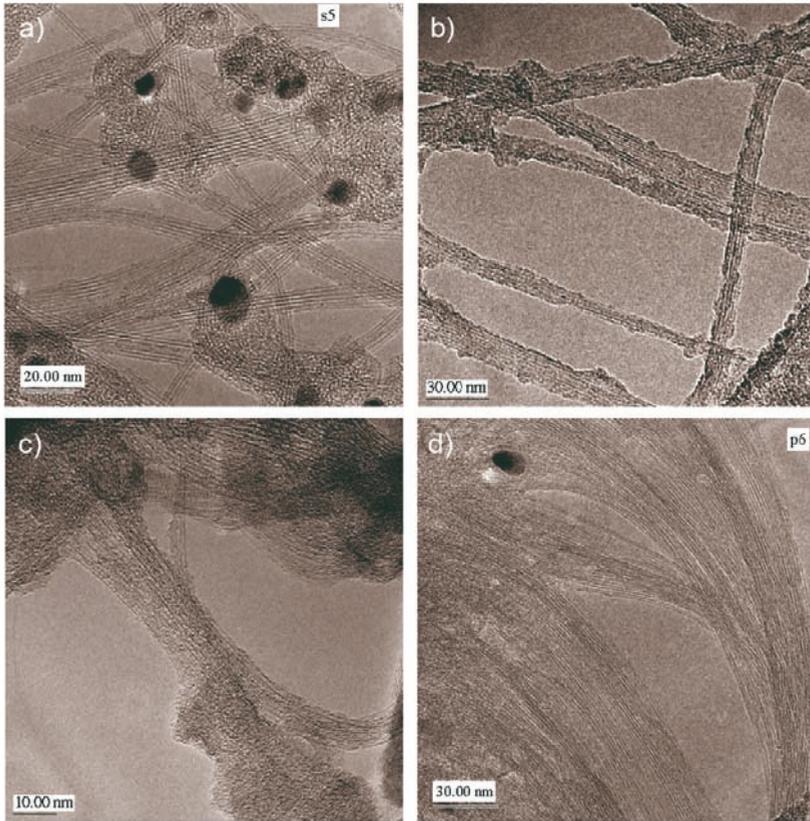


Figura 7. Imágenes de TEM de SWCNT de arco eléctrico. (a) nanotubos de partida; (b) tratados con ácido nítrico a reflujo (c) oxidados al aire (d) anelados a 900 °C en atmósfera de argón. (Martínez et al., 2003b)

La oxidación en fase líquida resulta efectiva en la eliminación de partículas metálicas, aunque dependiendo del tratamiento se producen defectos por introducción de grupos oxigenados en las paredes de los nanotubos o la intercalación de moléculas de oxidante entre los nanotubos (Martínez et al., 2003b). Para la disolución de los metales, se emplean medios ácidos, entre los más empleados está el ácido nítrico por su capacidad de oxidar y disolver los metales comúnmente presentes como impureza (Dujardin et al., 1998; Rinzler et al., 1998; Hu et al., 2003). En muchas ocasiones las partículas metálicas del catalizador se encuentran recubiertas por una o varias capas de carbono parcialmente grafitizado, y en muchos casos en el interior

mismo de los nanotubos, lo cual dificulta la disolución de las mismas por parte de ácidos. En estos casos se suelen emplear combinaciones de ácidos ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$) (Liu et al., 1998; Li et al., 2004b; Wiltshire et al., 2004) y ácidos con agentes oxidantes como KMnO_4 (Colomer et al., 1999; Hernadi et al., 2001) o H_2O_2 (Zhao et al., 2006; Wang et al., 2007b), aunque estos tratamientos pueden resultar no sólo en la oxidación sino también en la fragmentación y destrucción de nanotubos, sobre todo de SWCNT de pequeño diámetro (Wiltshire et al., 2004). También se ha demostrado la eficacia de la irradiación con microondas durante el proceso de oxidación, que se traduce en tiempos más cortos de tratamiento (Martínez et al., 2002). La oxidación de los nanotubos crea grupos funcionales oxigenados ($-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$) que otorgan un carácter hidrofílico y mejoran la dispersabilidad en agua de los nanotubos. Esto supone una mejora para el procesado de los nanotubos, a expensas de una pérdida de las propiedades electrónicas y mecánicas propia de las paredes grafitizadas de los CNT sin oxidar. Una variante de la oxidación en fase líquida es la oxidación electroquímica, en la que también se elimina el contenido en metales de forma efectiva y puede aplicarse a sustratos con los nanotubos inmovilizados en una disposición concreta como es el caso de los bosques de nanotubos alineados crecidos por CVD (Ye et al., 2006).

La oxidación en fase gas se realiza a temperaturas entre 300 y 700 °C dependiendo del material de nanotubos de carbono utilizado. Generalmente se utiliza aire u oxígeno puro, (Park et al., 2001; Martínez et al., 2003a), CO_2 (Tsang et al., 1993), también vapor de agua (Tobias et al., 2006), cloro (Zimmerman et al., 2000) o bromo (Chen et al., 1996) entre otros. El objetivo con estos tratamientos es el de eliminar impurezas carbonosas, y/o limpiar la superficie de carbono que rodea las partículas metálicas en muchos casos. Como contrapartida, no solo las impurezas de carbono son eliminadas, sino que los nanotubos se ven afectados ya que se produce la oxidación preferencial de los defectos estructurales de las diferentes formas de carbono, que aunque se encuentran en mayor proporción en las impurezas, también están presentes en los nanotubos. Los extremos de los nanotubos suelen ser los más reactivos y quedar “abiertos” por la oxidación de defectos pentagonales en los mismos (Ajayan et al., 1993). Investigaciones recientes han revelado que la sensibilidad de la pared del nanotubo a la oxidación depende de la curvatura y de la helicidad de la misma (Yao et al., 1998), poniendo de manifiesto que no solo la densidad de defectos afecta a la velocidad de oxidación. Quizás esto podría explicar en parte la variedad de resultados diferentes que se obtienen

en literatura. El mayor inconveniente de este método es que no se eliminan las impurezas metálicas, que en ocasiones catalizan a su vez la oxidación de los propios nanotubos, reduciendo el rendimiento de la purificación (Chiang et al., 2001). En general la oxidación en fase gas es un buen método para eliminar impurezas carbonosas sin afectar en exceso a las paredes de los nanotubos.

5.2. Métodos de purificación física

En la purificación de nanotubos se suelen emplear, en conjunción con los tratamientos oxidativos anteriormente mencionados, tratamientos de sonicación, centrifugación y filtración. La sonicación tiene como objeto producir dispersiones de nanotubos en un líquido favoreciendo la segregación y suspensión de nanotubos individuales y la separación de los nanotubos de sus impurezas. Para facilitar la tarea se suelen emplear agentes dispersantes que interaccionen con las paredes del nanotubo manteniéndolo en suspensión estable como surfactantes (Castell et al., 2013), dispersantes poliméricos (Coleman et al., 2000; Murphy et al., 2002) dispersantes de origen biológico (Jeynes et al., 2006) etc. En el caso de que los nanotubos estén funcionalizados covalentemente, la adición de dispersantes no resulta siempre necesaria ya que los grupos funcionales los hacen dispersables.

La filtración y centrifugación de las dispersiones de nanotubos son métodos no destructivos de eliminar impurezas. Mediante la filtración los nanotubos pueden ser separados de impurezas de menor tamaño (como fullerenos o nanopartículas de carbono), que atraviesan los poros del filtro (Bandow et al., 1997). El mayor problema de las filtraciones de dispersiones de nanotubos es el normalmente largo tiempo de filtrado. El proceso de centrifugación aplicado a nanotubos en dispersión permite separarlos de especies con menor estabilidad en dispersión, como es el caso del carbono amorfo que queda depositado tras la centrifugación pudiéndose recoger los nanotubos dispersados en el sobrenadante (Yu et al., 2006). Mediante la llamada ultracentrifugación los SWCNT pueden ser no sólo purificados sino separados, por su diámetro y helicidad, en forma de suspensión en un medio en el que se establece un gradiente de densidad (Martel, 2008). En los procesos de centrifugación se obtiene generalmente un bajo rendimiento de nanotubos purificados, y la separación no es total sino que se obtienen muestras enriquecidas en nanotubos de determinadas características. Tanto filtración como centrifugación tienen la ventaja de ser procesos no destructivos, con lo cual la estructura del nanotubo no se altera.

El tratamiento térmico en vacío o atmósfera inerte (conocido como *anelado*) a alta temperatura (típicamente de 900 a 1600 °C), es efectivo en la eliminación de partículas metálicas (por evaporación del metal) y además consigue la grafitización de los nanotubos, es decir, la eliminación de defectos estructurales ya formados durante su producción o creados en los tratamientos oxidativos aplicados (Andrews et al., 2001; Huang et al., 2003). En la Figura 7 se puede observar el aspecto que presenta un material de SWCNT anelado tras dos etapas de oxidación (ácido nítrico y al aire). En algunos casos el *anelado* produce cambios estructurales de mayor entidad: aumentos del diámetro de los nanotubos (Yudasaka et al., 2001) o transformaciones en el número de capas del nanotubo (Koshio et al., 2007). Como contrapartida el *anelado* causa la grafitización de impurezas carbonosas, las cuales resultan más difíciles de eliminar tras el tratamiento. Otros métodos de eliminación de partículas metálicas en los nanotubos implican el uso de campos magnéticos intensos, separación magnetoforética (Kang et al., 2007), o de fluidos supercríticos (CO₂) (Wang et al., 2007a).

Por último también se ha utilizado cromatografía como método de purificación, en el que se consiguen separar los nanotubos de sus impurezas, y obtener una separación de nanotubos por tamaños (Duesberg et al., 1998). La separación por cromatografía se ha demostrado moderadamente efectiva para la discriminación por tamaño sólo de SWCNT cortos (< 300 nm) (Yang et al., 2005b), mientras que la electroforesis capilar (Doorn et al., 2002) o el método FFF (*field-flow fractionation*) (Chun et al., 2008) se han aplicado a nanotubos de mayor longitud. Estas técnicas de separación necesitan partir de dispersiones de nanotubos individuales, lo que requiere pasos previos de funcionalización.

Como se ha comentado los nanotubos de carbono provenientes de diferentes métodos de producción tienen diferentes características e impurezas, por lo que son necesarios distintos métodos de purificación. A modo de resumen en la Tabla 2 se muestran los tratamientos más típicos para la purificación de los principales tipos de nanotubos, y los efectos que estos tratamientos producen en los mismos, que resultan de importancia en el posterior procesado y aplicación de los nanotubos. Asimismo, en la Tabla 3 se muestran datos experimentales sobre las etapas purificación de un material SWCNT de arco eléctrico. Con el tratamiento con ácido nítrico se produce una reducción significativa

del contenido en metal de hasta 95%, acompañada con pérdida de material carbonoso en todos los casos. Esta etapa de purificación lleva consigo también una reducción del área superficial (Tabla 3 muestra1). En la oxidación al aire y anelado se observa una pérdida de material de carbono. El aspecto que presentan las muestras tras las etapas de purificación se muestra en la Figura 7.

Tabla 2. Principales tipos de CNT y los métodos de purificación comúnmente aplicados

Método y tipo de CNT*	Características	Método de purificación	Efectos de la purificación
SWCNT Arco o Láser	Rectos, bien grafitizados. Ordenados en haces. Diámetro (~1nm), Impurezas: Partículas metálicas, carbono amorfo	Oxidación en fase líquida (medio ácido)	Eliminación de metales, oxidación en puntas y paredes, principalmente en defectos. Introducción de grupos oxigenados.
		Oxidación en fase gas	Eliminación del carbón amorfo Progresiva oxidación de zonas con defectos. Introducción grupos oxigenados
MWCNT Arco	Rectos, bien grafitizados diámetro (2-50 nm) Impurezas: partículas de carbono grafiticas,	Filtración–centrifugación	Eliminación de fullerenos, hidrocarburos aromáticos condensados solubles en disolventes orgánicos.
		Oxidación en fase gas	Eliminación impurezas de C Oxidación puntas, apertura.
SWCNT, MWCNT CVD	Curvados (defectos en paredes), Diametros SW(~1nm), MW (2-50 nm) Impurezas: carbono amorfo, metálicas, soporte del catalizador.	Oxidación en fase líquida	Eliminación de metales, oxidación puntas y paredes con introducción de grupos oxigenados, eliminación carbono amorfo.
		Anelado	Grafitización de las paredes. Puede disminuir diámetro.
		Anelado	Grafitización de las paredes,

Tabla 3. Datos de eliminación de metal y material carbonoso al aplicar tratamientos oxidativos a muestras de arco eléctrico obtenidas con diferentes composiciones de Ni/Y. Muestra 1 obtenida al evaporar ánodos de grafito de composición Ni/Y (2/0,5 at.%); muestra 2 Ni/Y (4/1 at.%); y muestra 3 Ni/Y (1/0,25 at.%);

Tratamiento	Contenido en metal (%)	Eliminación de metal (%)	Eliminación de C (%)	Material total eliminado (%)	Area BET (m ² /g)
Muestra 1	13,5				262
+ HNO ₃ 1.5M, 24h	1,9	90	15	26	2-4
+ HNO ₃ 1,5M, 45h	1,9	91	28	37	2
+ HNO ₃ 3M, 45h	1,7	94	48	54	--
+ HNO ₃ 1.5M, 24h + Aire 300°C, 1h	2,3	90	30	39	4
+ HNO ₃ 1.5M, 24h + Aire 300°C, 1h + Ar 950 °C, 10h	3,0	90	50	55	165
Muestra 2,	50				
HNO ₃ 3M, 45h	2,8	95	44	57	
Muestra 3,	8				
HNO ₃ 1,5M, 24h	1,5	79	22	27	
HNO ₃ 0,75M, 24h	1,6	76	15	19	

6. Funcionalización

Aunque estables y bastante inertes, los nanotubos han demostrado que se pueden funcionalizar, lo cual amplía de manera significativa su espectro de aplicaciones y usos industriales en la industria de los materiales y de dispositivos. Por ejemplo, una funcionalización adecuada aumenta notablemente su solubilidad en ciertos disolventes, incluida el agua. Todo ello hace que mejore su interacción con otras

especies moleculares como polímeros, partículas metálicas, etc. En la actualidad existe un gran interés en desarrollar protocolos de funcionalización que permita la manipulación de nanotubos y con ello producir materiales a medida.

Basándose en la reactividad de los nanotubos, las reacciones de funcionalización pueden dividirse en dos grupos principales: Funcionalización covalente y no covalente (Dai, 2002; Hirsch et al., 2005). En la funcionalización covalente generalmente se realiza una oxidación de los nanotubos (ver apartado anterior) que conduce a la formación de grupos oxigenados (carboxilos, carbonilos, hidroxilos). Estas funcionalidades se utilizan para llevar a cabo reacciones adicionales en las que se les enlazan átomos, moléculas discretas, oligómeros o incluso polímeros. En la funcionalización no covalente se utilizan moléculas que se absorben sobre la superficie de los nanotubos, formando un recubrimiento alrededor de nanotubos, conocido en inglés como “*wrapping*”. En la Figura 8 se muestra un esquema de las posibilidades de funcionalización.

6.1. Funcionalización Covalente.

En los últimos años, la funcionalización química ha sido analizada en numerosos “*reviews*” (Bahr et al., 2002; Hirsch, 2002; Dyke et al., 2004; Banerjee et al., 2005; Tasis et al., 2006; Peng et al., 2009; Singh et al., 2009), y representa una estrategia interesante hacia aplicaciones específicas que requieren modificación química, purificación de los nanotubos o mejor procesabilidad. Por otra parte, la funcionalización covalente ayuda a disminuir las fuerzas de cohesión entre tubos, conduciendo al “*debundling*” (separación de los haces de nanotubos en sus nanotubos individuales). Este efecto puede estar causado por la intercalación de las moléculas enlazadas (Dyke et al., 2004).

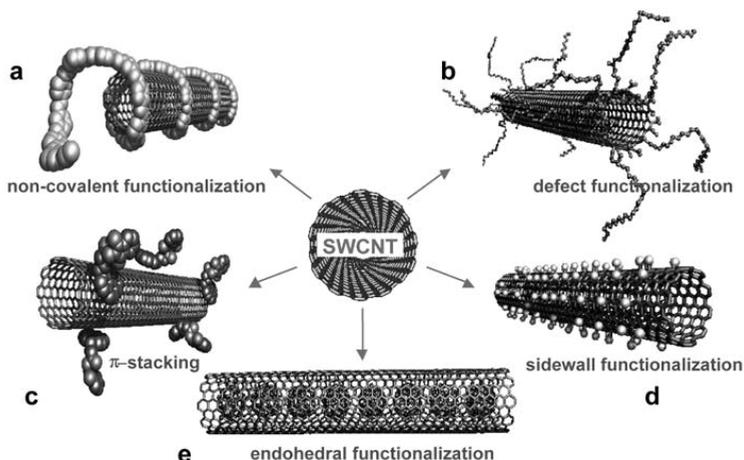


Figura 8. Esquema de las diferentes posibilidades de funcionalización de nanotubos. a) no covalente (exterior del tubo); b) covalente en los defectos del nanotubo; c) no covalente (exterior del tubo) con moléculas a través de interacciones π - π ; d) funcionalización covalente; e) no covalente (interior del tubo) (Hirsch et al., 2005).

Se ha ensayado una amplia variedad de diferentes procesos químicos para funcionalizar tanto las paredes como los extremos de los nanotubos, aprovechando para ello la reactividad de la estructura gráfica sp^2 de las paredes de los nanotubos, y la aún mayor reactividad los defectos estructurales existentes (Figura 9). La formación de enlaces con la superficie de los nanotubos hace que los carbonos sp^2 pasen a ser sp^3 , con la consiguiente interrupción de la estructura conjugada de los nanotubos. Esta introducción deliberada de defectos estructurales en los CNT causa una merma en las propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas características de los nanotubos. Por esta razón el grado de funcionalización covalente de los nanotubos constituye una situación de compromiso entre la mejora del procesado o introducción de funcionalidades en los nanotubos y la pérdida de propiedades intrínsecas de los mismos.

Los procesos de oxidación química, anteriormente descritos, representan una etapa previa hacia la modificación covalente de los nanotubos, y la naturaleza química de los grupos oxigenados enlazados dependen del tratamiento aplicado. El tratamiento con ácido nítrico resulta en una variedad de grupos oxigenados con diferente estabilidad térmica (carboxilos, fenoles, carbonilos) (Ansóncasas et al., 2011). Este tratamiento, que conduce a cierto grado de daño estructural, está acompañado de la intercalación del ácido

nítrico en los haces de los tubos (Martínez et al., 2003a; Martínez et al., 2003b). La mezcla sulfúrico y nítrico parece conducir a grupos carboxílicos principalmente (Cañete-Rosales et al., 2012), y reacciona preferentemente con nanotubos metálicos de pequeño diámetro (Yang et al., 2005a). Los tratamientos de oxidación con aire inducen la formación de funcionalidades con moderada estabilidad térmica como lactonas, grupos anhídrido y quinonas (Ansón-Casaos et al., 2011). Todas estas funcionalidades oxigenadas mejoran la dispersabilidad de los materiales en agua conduciendo a dispersiones estables en disolventes polares, y son el punto de partida para una derivatización posterior (Sun et al., 2002). Por ejemplo, la halogenación de los nanotubos (Hamwi et al., 1997), se ha demostrado que mejora su dispersabilidad en alcoholes. Esta reacción resulta útil para la introducción de grupos funcionales alquilo en las paredes de los nanotubos, haciendo reaccionar los nanotubos fluorados con compuestos organolitados (Saini et al., 2003) u organomagnesianos (Boul et al., 1999). Los nanotubos alquilados presentan la ventaja de ser dispersables en disolventes orgánicos, y mediante un tratamiento de anelado se produce una reacción de desalquilación recuperándose la estructura original de los mismos. Los nanotubos fluorados también se han hecho reaccionar con diaminas (Stevens et al., 2003) o dioles (Zhang et al., 2004). Otro tipo de reacciones bastante estudiado son las cicloadiciones a los dobles enlaces de paredes del nanotubo. Entre éstas destacan las reacciones 1+2 con carbenos, reacción de Bingel, (Coleman et al., 2003), reacción con diclorocarbeno (Chen et al., 1998) o nitrenos (Holzinger et al., 2003), y las reacciones [3+2] de cicloadición 1,3-dipolar (Tagmatarchis et al., 2004). Asimismo se ha demostrado que los nanotubos pueden comportarse como dienófilos en reacciones [4+2] de Diels-Alder (Delgado et al., 2004) y reaccionar con intermedios de tipo bencino en cicloadiciones [4+2] y [2+2] (Criado et al., 2010). Las paredes de los nanotubos pueden funcionalizarse con especies radicalarias, reaccionando con sales de diazonio (Bahr et al., 2001), con grupos alquilo o derivados (Liang et al., 2004), o con peróxidos de alquilo (Umek et al., 2003). También se han efectuado reacciones de adición electrófila con cloruros de acilo, reacción tipo Friedel-Crafts (Balaban et al., 2006), y de adición nucleófila (Chen et al., 2005a).

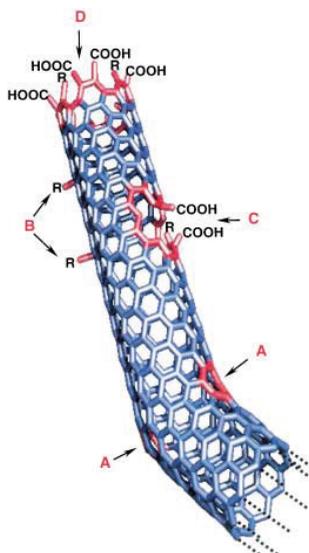


Figura 9. Defectos típicos encontrados en SWCNTs. A) defecto de 5 anillos de carbono conduce a un doblamiento del tubo; B) defectos de hibridación sp^3 saturados con $-H$, u otros grupos; C) introducción de grupos funcionales tras oxidación; D) extremo abierto terminado con $COOH$ tras oxidación. Otros grupos como NO_2 , OH , H o $=O$ son también posibles de encontrar (Hirsch, 2002).

6.2. Funcionalización no Covalente.

Al contrario que la funcionalización covalente que interrumpe la red de electrones π conjugados de la superficie de los nanotubos y que puede modificar las propiedades mecánicas y electrónicas de los mismos, la funcionalización no covalente preserva las propiedades de los nanotubos, a la vez que mejora su solubilidad. La funcionalización no covalente ha sido llevada a cabo con moléculas tan diversas como surfactantes, polímeros, biomoléculas y compuestos poliaromáticos (Tasis et al., 2006). Las interacciones que se establecen entre los nanotubos y estas moléculas son principalmente fuerzas de van der Waals e interacciones tipo π - π .

Un buen número de surfactantes se han utilizado para conseguir la dispersión de nanotubos en medios acuosos; aniónicos como SDS, SDBS, catiónicos como CTAB, y no-iónicos como Triton (Moore, 2003; Xiao et al., 2007; Tummala et al., 2009; Castell et al., 2013). Las moléculas de surfactante son anfifílicas, con una parte hidrofóbica y

otra hidrofílica. El carácter hidrofóbico de los nanotubos hace que las moléculas de surfactante se organicen recubriendo la superficie de los CNT formando estructuras micelares, con las partes hidrofílicas del surfactante en contacto con el disolvente y las partes hidrofóbicas en contacto con los nanotubos. También se han utilizado polímeros para formar complejos supramoleculares con nanotubos, incluyendo entre otros, polivinil pirrolidona, poliestiereno sulfonato, dextrano, derivados poliméricos del acrilato y metacrilato (O'Connell et al., 2001; Liu, 2005), favoreciendo la dispersión de nanotubos en medios orgánicos. Asimismo, se han empleado biomoléculas como el ADN (Zheng et al., 2003; Sánchez-Pomales et al., 2007), ARN (Jeynes et al., 2006) y polisacáridos (Yan et al., 2008) para preparar dispersiones acuosas. Se ha encontrado que estas biomoléculas se unen a la superficie de los nanotubos posiblemente a través de interacciones electrostáticas (Sun et al., 2002). En el caso específico del ADN se ha publicado que envuelven a los nanotubos probablemente debido a su conformación helicoidal (Tsang et al., 1997).

6.3. Funcionalización con nanopartículas metálicas.

Las nanopartículas metálicas (NP), al igual que los nanotubos son una nueva clase de compuestos de particular interés para la ciencia de materiales debido a sus propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas y catalíticas únicas (Cozzoli et al., 2006). Sus propiedades difieren de los materiales en bulk, y dependen del tamaño y la forma de la nanopartícula (Pérez-Juste et al., 2005). Una plétora de métodos de síntesis de diferentes nanopartículas metálicas han sido desarrollados recientemente, y este conocimiento es el que se aprovecha para la preparación de soportes funcionalizados con nanopartículas metálicas. Entre los materiales utilizados como soporte, los nanotubos de carbono destacan debido principalmente a su elevada área superficial, químicamente activa, y la estabilidad a altas temperaturas que poseen. Los materiales resultantes han demostrado elevada funcionalidad para aplicaciones en catálisis, nanoelectrónica, óptica, nanobiotecnología, etc. Existen varios métodos para funcionalizar nanotubos con nanopartículas: a) formación (y estabilización) de la partícula metálica directamente en la superficie de los nanotubos, y b) enlace de la nanopartícula químicamente modificada con los nanotubos o nanotubos modificados. En el primer método se utilizan habitualmente sales o complejos de metales nobles como precursores de las NP, que se obtienen tras un proceso de reducción. Este proceso puede llevarse a cabo en presencia de nanotubos o mezclando dos

dispersiones, de NP y de nanotubos respectivamente. Las partículas se depositan en las paredes del nanotubo, principalmente, posiblemente a través de interacciones van der Waals, que en algunos casos parecen ser suficientemente fuertes para asegurar la adhesión (Figura 10). La reducción de las partículas se lleva a cabo por calor, luz o agentes reductores, y, por este método, se han depositado metales nobles (Pt, Au, Pd, Ag, Rh, Ru) y Ni (Wang et al., 2004; Babu et al., 2005).

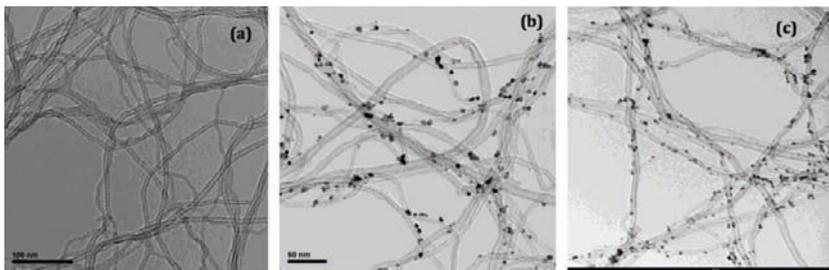


Figura 10: Imágenes de TEM de (a) MWCNT, (b) NPs de Pd depositadas en MWCNT obtenidas por calentamiento convencional (tamaño 4-6 nm), y (c) NPs de Pd depositadas en MWCNT obtenidas por calentamiento con microondas (tamaño 2-4 nm) (Cano et al., 2011).

En el segundo método, las NPs se modifican con grupos funcionales adecuados para su enlace con la superficie de los nanotubos. El grupo funcional puede ser usado para enlazar covalentemente con grupos funcionales en la superficie de los nanotubos (Azamian et al., 2002), o unirse directamente a la superficie del nanotubo a través de interacciones intermoleculares π - π (Yang et al., 2006), hidrofóbicas (Ellis et al., 2003) o electrostáticas (Jiang et al., 2003).

Los materiales funcionalizados con NPs se han utilizado muy frecuentemente en reacciones de catálisis heterogénea (Cano et al., 2011) y sus propiedades se han visto mejoradas cuando los nanotubos eran usados como soporte (Wildgoose et al., 2006). Estos materiales han sido aplicados también en células de combustible, supercondensadores y sensores (Kong et al., 2001; Babu et al., 2005; Sayago et al., 2007). Los resultados publicados hasta ahora, especialmente en el campo de catálisis heterogénea, son muy prometedores y hay un creciente interés en el uso eficiente de estos materiales NP-nanotubos como catalizadores.

7. Materiales Compuestos Poliméricos.

El desarrollo de materiales compuestos es una de las áreas más prometedoras para los nanotubos de carbono, con aplicaciones que tienen un impacto directo en un amplio rango de sectores tecnológicos. La idea básica es incorporar nanotubos en una matriz polimérica y transferir sus propiedades únicas al polímero dando como resultado un material con propiedades funcionales, estructurales y de procesamiento mejoradas (Coleman et al., 2006; Moniruzzaman et al., 2006). La mayor parte de la investigación se ha desarrollado con polímeros termoplásticos y termoestables, ambos presentes en multitud de aplicaciones de nuestra vida diaria, así como con polímeros electroactivos, de creciente importancia en la electrónica plástica. Dos factores son clave a la hora de obtener materiales compuestos funcionales, independientemente de la matriz utilizada: a) conseguir una dispersión homogénea de los nanotubos en el polímero, y b) lograr una transferencia eficiente de las propiedades a la matriz. La dispersión de los nanotubos en el polímero es considerada como una de las más serias dificultades que hay que vencer para conseguir preparar materiales compuestos. Una mejor dispersión de los nanotubos en la matriz polimérica no sólo se traduce en una mayor homogeneidad del composite, sino que también maximiza la superficie de contacto entre nanotubos y polímero, y con ello se minimiza la cantidad de nanotubos que es necesario añadir al polímero para alcanzar determinadas propiedades. Otro problema que surge en esta área es el de la estructura y superficie de los nanotubos. El carácter inerte de las superficies gráficas hace que la interacción con la matriz pueda resultar complicada. En el caso de los nanotubos de pared múltiple, además, puede ocurrir el deslizamiento de la capa exterior de los mismos cuando se aplica tensión, afectando, con ello, las propiedades del material producido (Terrones, 2003). Los defectos en la superficie de los nanotubos pueden ayudar a establecer interacciones con la matriz, pero la introducción de defectos puede a su vez afectar a las propiedades de los nanotubos. Por lo tanto conseguir una buena interacción con la matriz es un punto crítico, y hasta la fecha no hay una metodología que consiga mejorar la interacción con los nanotubos sin afectar a sus propiedades.

Uno de los principales beneficios esperados de la incorporación de nanotubos en matrices poliméricas es la posibilidad de obtener materiales multifuncionales mejorando o añadiendo nuevas propiedades opto-electrónicas, mejorando o al menos sin afectar

las propiedades mecánicas del material. En este sentido muchas aplicaciones potenciales pueden ser esperadas como dispositivos opto-electrónicos o electrocrómicos con buena estabilidad térmica, recubrimientos conductores, materiales para satélites o para aeronáutica ya que a menudo se requiere que sean conductores eléctricos, resistentes, capaces de disipar calor, y que protejan frente a las interferencias electromagnéticas, además de ser ligeros y de poco volumen, ... etc.

7.1. Preparación de materiales compuestos

Existen tres metodologías principales para preparar composites poliméricos: mezcla en disolución, mezcla en fundido, y polimerización in-situ. Todas ellas con ventajas y desventajas en cuanto a procesado y resultado final. En la mezcla en disolución se dispersan tanto nanotubos como polímero en disolución y el material compuesto se obtiene por secado del disolvente o precipitación del polímero. Normalmente se emplea ultrasonidos para disgregar los nanotubos y formar una dispersión estable. La homogeneidad del material resultante dependerá de la calidad de la dispersión, razón por la cual muchas veces se emplean nanotubos funcionalizados o se añaden surfactantes o aditivos que faciliten la dispersión, aunque puede suceder que estos componentes añadidos empeoren las propiedades resultantes. Se han preparado de esta manera una gran variedad de materiales compuestos con policarbonato, poliestireno, poliuretano, polímero de alcohol polivinílico (PVA), copolímeros del polimetilmetacrilato (PMMA) y poliacrilonitrilo, entre otros (Shaffer et al., 1999; Qian et al., 2000; Yang et al., 2004; Chae et al., 2005; Chen et al., 2005b; Kota et al., 2007). Este método no es aplicable para polímeros insolubles y se ve limitado por la baja dispersabilidad intrínseca de los nanotubos y por la posible agregación de los mismos durante el procesado por secado o precipitación. Es por esta razón que en la mayoría de los casos este método resulta más efectivo para preparar composites con bajo contenido en nanotubos.

La mezcla en fundido es uno de los métodos más utilizados, especialmente a escala industrial. El polímero es un termoplástico o elastómero que puede ser fundido y mezclado con la carga de nanotubos. Se requieren elevadas temperaturas y grandes fuerzas de agitación mecánica debido a la alta viscosidad de los polímeros en estado fundido. La dispersión suele ser más pobre que en disolución, y la introducción de nanotubos, además, aumenta en la mayoría

de los casos la viscosidad de la misma, lo cual limita bastante la cantidad de nanotubos que pueden incorporarse al composite. Una funcionalización adecuada de los nanotubos mejoran tanto la dispersión como la interacción con la matriz, haciendo posible la dispersión de cargas más elevadas de nanotubos con mejora de sus propiedades (González-Domínguez et al., 2012). Por el método en fundido se han producido composites de nanotubos con polietileno de baja y alta densidad (McNally et al., 2005; Martínez-Morlanes et al., 2012), polipropileno (Manchado et al., 2005), poliuretano (Menes et al., 2012), copolímeros de bloque (Meier et al., 2011), PVA (Bartholome et al., 2008), PMMA (Gorga et al., 2004), policarbonatos (Pötschke et al., 2004), poliéteres (Díez-Pascual et al., 2010) y poliamidas (Meinke et al., 2004) entre otros.

En el método de polimerización *in-situ* los nanotubos son dispersados con un monómero (o varios monómeros) para luego llevar a cabo la reacción de polimerización. El formar el polímero en presencia de los nanotubos favorece la interacción de los nanotubos con el mismo. Además es un método que puede ser aplicado para polímeros para los cuales resulta problemático o inviable la preparación por disolución o en fundido (polímeros insolubles o térmicamente inestables). Además la polimerización *in-situ* permite preparar composites con altas proporciones de nanotubos. Mediante este método se han producido materiales compuestos con diferentes polímeros como poleolefinas (Jia et al., 1999; Putz et al., 2004; Sung et al., 2004), poliimidias (Hu et al., 2007; So et al., 2007), poliamidas (Gao et al., 2005; Qu et al., 2005), poliésteres (González-Vidal et al., 2010) y poliuretanos (Xia et al., 2005; Yoo et al., 2006). En muchas ocasiones se emplean nanotubos funcionalizados, con algún grupo funcional reactivo para formar enlaces covalentes con moléculas de monómero o de iniciador, a partir de las cuales crecerán las cadenas de polímero formando una especie de copolímeros de injerto sobre los nanotubos.

La polimerización *in situ* es especialmente atractiva en la preparación de materiales compuestos con polímeros intrínsecamente conductores, también llamados polímeros electroactivos. Estos polímeros poseen las propiedades eléctricas de un metal mientras que mantienen las propiedades mecánicas (flexibilidad, tenacidad) y de procesabilidad propias de polímeros convencionales. Son de especial interés en el desarrollo de la electrónica plástica. El esqueleto del polímero es un sistema de dobles enlaces conjugados formando un sistema de electrones π deslocalizados altamente compatible con los nanotubos.

Las interacciones π - π entre las moléculas de monómero y las paredes de los nanotubos facilitan la dispersión de los mismos en el medio de reacción y además favorecen la reacción de polimerización en las inmediaciones de la superficie de los nanotubos. El polímero recién formado también suele establecer interacciones π - π con la superficie de los nanotubos y es habitual que se forme un recubrimiento de polímero envolviendo a los nanotubos. Se ha utilizado esta estrategia para la preparación de materiales compuestos con polipirrol (Fan et al., 1999), politiofeno (Guo et al., 2008), polianilina (Cochet et al., 2001), etc. En el caso de la polianilina, se consiguieron preparar materiales compuestos con hasta 50 % de contenido en nanotubos y solubles en disolventes como N-metil pirrolidona (NMP) y dimetilsulfóxido (DMSO) (Sainz et al., 2005b). En la Figura 11 se muestra el aspecto de las disoluciones en NMP del material compuesto en sus forma dopada (verde) y no dopada (azul). El material resultante, con alto contenido en nanotubos, exhibía mayor conductividad eléctrica y estabilidad térmica que el polímero sin nanotubos, y era fácilmente procesable en forma de películas a pesar del alto contenido en nanotubos. Además, la película del material no dopado se transformaba reversiblemente en material dopado por exposición a vapores ácidos o básicos respectivamente, conservando, por lo tanto, el material las propiedades redox intrínsecas de la polianilina. Más recientemente se consiguió un material altamente dispersable en agua (Figura 12) al polimerizar la anilina en forma de nanofibras en presencia de nanotubos, con un contenido en nanotubos superior a 50 % (Jimenez et al., 2009). El buen procesado de estos materiales está directamente relacionado con la polimerización in-situ que favorece la distribución homogénea de nanotubos en la matriz polimérica conforme se va sintetizando, y a su vez maximiza la interacción entre ambos componentes. Adicionalmente, la nanoestructuración del polímero hace que el material resultante sea dispersable en agua, con las ventajas que ello representa a la hora del procesado y de aplicación tecnológica.

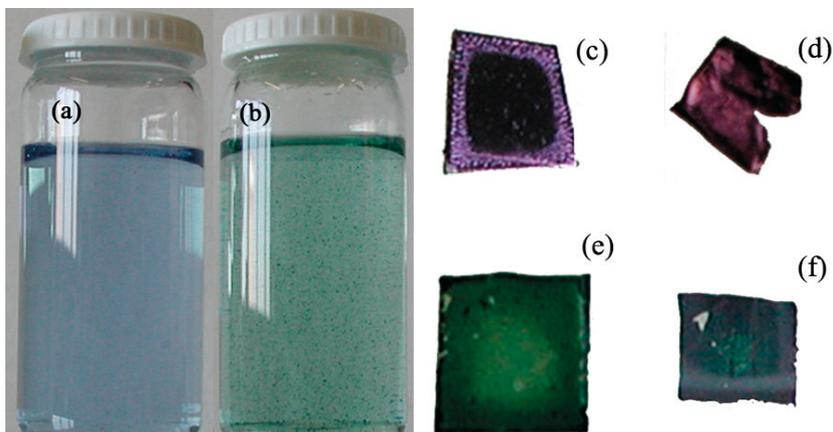


Figura 11: Imágenes de disoluciones y películas del material compuesto de polianilina y MWCNT con un contenido de un 50 % de nanotubos. A) disolución azul del material compuesto EB-MWCNT (EB es polianilina en su forma base no dopada) en NMP, b) disolución de EB-MWCNT dopada con ácido, c) película azul del composite no dopado, d) película “free-standing” del composite no dopado, e) película verde del composite dopado con vapores ácidos, f) película “free-standing” del composite dopado. (Sainz et al., 2005a)

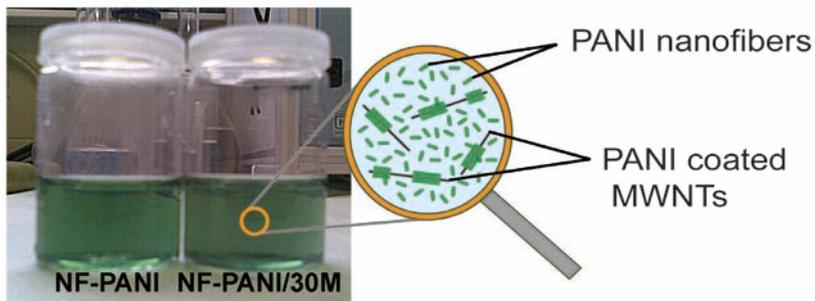


Figura 12: Dispersiones acuosas de nanofibras de polianilina (NF-PANI) y el material compuesto de polianilina y MWCNT (NF-PANI/30M), y representación esquemática del material compuesto en suspensión (Jimenez et al., 2009).

8. Conclusiones

Los nanotubos de carbono son unos objetos alucinantes que están revolucionando el panorama tecnológico de este siglo abriendo un gran abanico de posibilidades tecnológicas, en diversos sectores de la industria como son el de los materiales plásticos, electrónica, energía, textil, etc. En este artículo se ha realizado una revisión sobre la estructura, propiedades y métodos de preparación de los nanotubos de carbono que pueden considerarse como láminas de grafeno enrolladas y cerradas en los extremos. Estas superficies pueden modificarse químicamente, aunque ello entraña dificultad debido al carácter inerte de los nanotubos. Se han descrito las posibilidades y dificultades en la funcionalización química de los nanotubos y en la preparación de materiales compuestos funcionales con polímeros. Se ha visto que las propiedades finales de los materiales compuestos poliméricos no sólo dependen de las propiedades intrínsecas de los componentes, sino del método de preparación utilizado, y de si se consigue una buena dispersión e interacción entre ellos. Para lograr una buena transferencia de propiedades de los nanotubos a la matriz hay que intentar mantener la integridad de los nanotubos, por lo cual hay que lograr un compromiso entre funcionalización química, con el consiguiente daño estructural provocado, y mejora en la dispersión e interacción con la matriz, para conseguir nuevas o mejores propiedades del material resultante.

9. Bibliografía

AJAYAN, P. M. (1999). «Nanotubes from carbon», *Chemical Reviews*, 99, 7, pp. 1787-1799.

AJAYAN, P. M., EBBESEN, T. W., ICHIHASHI, T., IJIMA, S., TANIGAKI, K. and HIURA, H. (1993). «OPENING CARBON NANOTUBES WITH OXYGEN AND IMPLICATIONS FOR FILLING», *Nature*, 362, 6420, pp. 522-525.

ALLEN, B. L., KICHAMBARE, P. D. and STAR, A. (2007). «Carbon nanotube field-effect-transistor-based biosensors», *Advanced Materials*, 19, 11, pp. 1439-1451.

ANDREWS, R., JACQUES, D., QIAN, D. and DICKEY, E. C. (2001). «Purification and structural annealing of multiwalled carbon nanotubes at graphitization temperatures», *Carbon*, 39, 11, pp. 1681-1687.

ANSÓN-CASAOS, A., GONZÁLEZ, M., GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ, J. M. and MARTÍNEZ, M. T. (2011). «Influence of Air Oxidation on the Surfactant-Assisted Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes», *Langmuir*, 27, 11, pp. 7192-7198.

AZAMIAN, B. R., COLEMAN, K. S., DAVIS, J. J., HANSÓN, N. and GREEN, M. L. H. (2002). «Directly observed covalent coupling of quantum dots to single-wall carbon nanotubes», *Chemical Communications*, 4, pp. 366-367.

BABU, P. K., KIM, H. S., KUK, S. T., CHUNG, J. H., OLDFELD, E., WIECKOWSKI, A. and SMOTKIN, E. S. (2005). «Activation of nanoparticle Pt-Ru fuel cell catalysts by heat treatment: A Pt-195 NMR and electrochemical study», *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 36, pp. 17192-17196.

BACHTOLD, A., HADLEY, P., NAKANISHI, T. and DEKKER, C. (2001). «Logic circuits with carbon nanotube transistors», *Science*, 294, 5545, pp. 1317-1320.

BAHR, J. L. and TOUR, J. M. (2002). «Covalent chemistry of single-wall carbon nanotubes», *Journal of Materials Chemistry*, 12, 7, pp. 1952-1958.

BAHR, J. L., YANG, J., KOSYNKIN, D. V., BRONIKOWSKI, M. J., SMALLEY, R. E. and TOUR, J. M. (2001). «Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: A bucky paper electrode», *Journal of the American Chemical Society*, 123, 27, pp. 6536-6542.

BALABAN, T. S., BALABAN, M. C., MALIK, S., HENNRICH, F., FISCHER, R., RÖSNER, H. and KAPPES, M. M. (2006). «Polyacylation of single-walled carbon nanotubes under friedel-crafts conditions: An efficient method for functionalizing, purifying, decorating, and linking carbon allotropes», *Advanced Materials*, 18, 20, pp. 2763-2767.

BANDOW, S., RAO, A. M., WILLIAMS, K. A., THESS, A., SMALLEY, R. E. and EKLUND, P. C. (1997). «Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration», *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 44, pp. 8839-8842.

BANERJEE, S., HEMRAJ-BENNY, T. and WONG, S. S. (2005). «Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes», *Advanced Materials*, 17, 1, pp. 17-29.

BARTHOLOME, C., MIAUDET, P., DERRE, A., MAUGEY, M., ROUBEAU, O., ZAKRI, C. and POULIN, P. (2008). «Influence of surface functionalization on the thermal and electrical properties of nanotube-PVA composites», *Composites Science and Technology*, 68, 12, pp. 2568-2573.

BENITO, A. M., MASER, W. K.; MARTÍNEZ, M. T. (2005). «Carbon nanotubes: From production to functional composites», *International Journal of Nanotechnology*, 2, 1-2, pp. 71-89.

BERBER, S., KWON, Y. K. and TOMÁNEK, D. (2000). «Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes», *Physical Review Letters*, 84, 20, pp. 4613-4616.

BIRÓ, L. P., HORVÁTH, Z. E., MÁRK, G. I., OSVÁTH, Z., KOÓS, A. A., BENITO, A. M., MASER, W. and LAMBIN, P. (2004). «Carbon nanotube Y junctions: growth and properties», *Diamond and Related Materials*, 13, 2, pp. 241.

BOCKRATH, M., COBDEN, D. H., LU, J., RINZLER, A. G., SMALLEY, R. E., BALENTS, L. and MCEUEN, P. L. (1999). «Luttinger-liquid behaviour in carbon nanotubes», *Nature*, 397, 6720, pp. 598-607.

BOM, D., ANDREWS, R., JACQUES, D., ANTHONY, J., CHEN, B., MEIER, M. S. and SELEGUE, J. P. (2002). «Thermogravimetric Analysis of the Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes: Evidence for the Role of Defect Sites in Carbon Nanotube Chemistry», *Nano Letters*, 2, 6, pp. 615-619.

BOUL, P. J., LIU, J., MICKELSON, E. T., HUFFMAN, C. B., ERICSON, L. M., CHIANG, I. W., SMITH, K. A., COLBERT, D. T., HAUGE, R. H., MARGRAVE, J. L. and SMALLEY, R. E. (1999). «Reversible sidewall functionalization of buckytubes», *Chemical Physics Letters*, 310, 3-4, pp. 367-372.

BYON, H. R. and CHOI, H. C. (2006). «Network single-walled carbon nanotube-field effect transistors (SWNT-FETs) with increased schottky contact area for highly sensitive biosensor applications», *Journal of the American Chemical Society*, 128, 7, pp. 2188-2189.

CAÑETE-ROSALES, P., ORTEGA, V., ÁLVAREZ-LUEJE, A., BOLLO, S., GONZÁLEZ, M., ANSÓN, A. and MARTÍNEZ, M. T. (2012). «Influence of size and oxidative treatments of multi-walled carbon nanotubes on their electrocatalytic properties», *Electrochimica Acta*, 62, pp. 163-171.

- CANO, M., BENITO, A.M., MASER, W. K. and URRIO LABEITIA, E. P. (2011). «One-step microwave synthesis of palladium-carbon nanotube hybrids with improved catalytic performance», *Carbon*, 49, 2, pp. 652-658.
- CASSELL, A. M., RAYMAKERS, J. A., KONG, J. and DAI, H. J. (1999). «Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes», *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 31, pp. 6484-6492.
- CASTELL, P., CANO, M., MASER, W. K. and BENITO, A. M. (2013). «Combination of two dispersants as a valuable strategy to prepare improved poly(vinyl alcohol)/carbon nanotube composites», *Composites Science and Technology*, 80, 0, pp. 101-107.
- CHAE, H. G., SREEKUMAR, T. V., UCHIDA, T. and KUMAR, S. (2005). «A comparison of reinforcement efficiency of various types of carbon nanotubes in polyacrylonitrile fiber», *Polymer*, 46, 24, pp. 10925-10935.
- CHE, G., LAKSHMI, B. B., FISHER, E. R. and MARTIN, C. R. (1998). «Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production», *Nature*, 393, 6683, pp. 346-349.
- CHEN, S., SHEN, W., WU, G., CHEN, D. and JIANG, M. (2005a). «A new approach to the functionalization of single-walled carbon nanotubes with both alkyl and carboxyl groups», *Chemical Physics Letters*, 402, 4-6, pp. 312-317.
- CHEN, W. and TAO, X. (2005b). «Self-organizing alignment of carbon nanotubes in thermoplastic polyurethane», *Macromolecular Rapid Communications*, 26, 22, pp. 1763-1767.
- CHEN, Y., HADDON, R. C., FANG, S., RAO, A. M., EKLUND, P. C., LEE, W. H., DICKEY, E. C., GRULKE, E. A., PENDERGRASS, J. C., CHAVAN, A., HALEY, B. E. and SMALLEY, R. E. (1998). «Chemical attachment of organic functional groups to single-walled carbon nanotube material», *Journal of Materials Research*, 13, 9, pp. 2423-2431.
- CHEN, Y. K., GREEN, M. L. H., GRIFFIN, J. L., HAMMER, J., LOGO, R. M. and TSANG, S. C. (1996). «Purification and opening of carbon nanotubes via bromination», *Advanced Materials*, 8, 12, pp. 1012-1015.
- CHHOWALLA, M., TEO, K. B. K., DUCATI, C., RUPESINGHE, N. L., AMARATUNGA, G. A. J., FERRARI, A. C., ROY, D., ROBERTSON, J. and MILNE, W. I. (2001). «Growth process conditions of vertically

aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition», *Journal of Applied Physics*, 90, 10, pp. 5308-5317.

CHIANG, I. W., BRINSON, B. E., HUANG, A. Y., WILLIS, P. A., BRONIKOWSKI, M. J., MARGRAVE, J. L., SMALLEY, R. E. and HAUGE, R. H. (2001). «Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) obtained from the gas-phase decomposition of CO (HiPco process)», *Journal of Physical Chemistry B*, 105, 35, pp. 8297-8301.

CHUN, J., FAGAN, J. A., HOBBIE, E. K. and BAUER, B. J. (2008). «Size separation of single-wall carbon nanotubes by flow-field flow fractionation», *Analytical Chemistry*, 80, 7, pp. 2514-2523.

COCHET, M., MASER, W. K., BENITO, A. M., CALLEJAS, M. A., MARTÍNEZ, M. T., BENOIT, J. M., SCHREIBER, J. and CHAUVET, O. (2001). «Synthesis of a new polyaniline/nanotube composite: "In-situ" polymerisation and charge transfer through site-selective interaction», *Chemical Communications*, 16, pp. 1450-1451.

COLEMAN, J. N., DALTON, A. B., CURRAN, S., RUBIO, A., DAVEY, A. P., DRURY, A., MCCARTHY, B., LAHR, B., AJAYAN, P. M., ROTH, S., BARKLIE, R. C. and BLAU, W. J. (2000). «Phase separation of carbon nanotubes and turbostratic graphite using a functional organic polymer», *Advanced Materials*, 12, 3, pp. 213-216.

COLEMAN, J. N., KHAN, U., BLAU, W. J. and GUN'KO, Y. K. (2006). «Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites», *Carbon*, 44, 9, pp. 1624-1652.

COLEMAN, K. S., BAILEY, S. R., FOGDEN, S. and GREEN, M. L. H. (2003). «Functionalization of single-walled carbon nanotubes via the Bingel reaction», *Journal of the American Chemical Society*, 125, 29, pp. 8722-8723.

COLLINS, P. G. and AVOURIS, P. (2000). «Nanotubes for electronics», *Scientific American*, 283, 6, pp. 62-69.

COLOMER, J. F., PIEDIGROSSO, P., FONSECA, A. and NAGY, J. B. (1999). «Different purification methods of carbon nanotubes produced by catalytic synthesis», *Synthetic Metals*, 103, 1-3, pp. 2482-2483.

COLOMER, J. F., STEPHAN, C., LEFRANT, S., VAN TENDELOO, G., WILLEMS, I., KONYA, Z., FONSECA, A., LAURENT, C. and NAGY,

- J. B. (2000). «Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method», *Chemical Physics Letters*, 317, 1-2, pp. 83-89.
- COZZOLI, P. D., PELLEGRINO, T. and MANNA, L. (2006). «Synthesis, properties and perspectives of hybrid nanocrystal structures», *Chemical Society Reviews*, 35, 11, pp. 1195-1208.
- CRiado, A., GÓMEZ-ESCALONILLA, M. J., FIERRO, J. L. G., URBINA, A., PEÑA, D., GUITIÁN, E. and LANGA, F. (2010). «Cycloaddition of benzyne to SWCNT: Towards CNT-based paddle wheels», *Chemical Communications*, 46, 37, pp. 7028-7030.
- DAI, H. J. (2002). «Carbon nanotubes: Synthesis, integration, and properties», *Accounts of Chemical Research*, 35, 12, pp. 1035-1044.
- DEKKER, C. (1999). «Carbon nanotubes as molecular quantum wires», *Physics Today*, 52, 5, pp. 22-28.
- DELGADO, J. L., DE LA CRUZ, P., LANGA, F., URBINA, A., CASADO, J. and LÓPEZ NAVARRETE, J. T. (2004). «Microwave-assisted sidewall functionalization of single-wall carbon nanotubes by Diels-Alder cycloaddition», *Chemical Communications*, 10, 15, pp. 1734-1735.
- DÍEZ-PASCUAL, A. M., NAFFAKH, M., GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ, J. M., ANSÓN, A., MARTÍNEZ-RUBI, Y., MARTÍNEZ, M. T., SIMARD, B. and GÓMEZ, M. A. (2010). «High performance PEEK/carbon nanotube composites compatibilized with polysulfones-II. Mechanical and electrical properties», *Carbon*, 48, 12, pp. 3500-3511.
- DILLON, A. C., GENNETT, T., JONES, K. M., ALLEMAN, J. L., PARILLA, P. A. and HEBEN, M. J. (1999). «A simple and complete purification of single-walled carbon nanotube materials», *Advanced Materials*, 11, 16, pp. 1354-1358.
- DOORN, S. K., FIELDS III, R. E., HU, H., HAMON, M. A., HADDON, R. C., SELEGUE, J. P. and MAJIDI, V. (2002). «High resolution capillary electrophoresis of carbon nanotubes», *Journal of the American Chemical Society*, 124, 12, pp. 3169-3174.
- DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G. and SAITO, R. (1992). «CARBON-FIBERS BASED ON C-60 AND THEIR SYMMETRY», *Physical Review B*, 45, 11, pp. 6234-6242.

DUESBERG, G. S., MUSTER, J., KRSTIC, V., BURGHARD, M. and ROTH, S. (1998). «Chromatographic size separation of single-wall carbon nanotubes», *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 67, 1, pp. 117-119.

DUJARDIN, E., EBBESEN, T. W., KRISHNAN, A. and TREACY, M. M. J. (1998). «Purification of single-shell nanotubes», *Advanced Materials*, 10, 8, pp. 611-613.

DYKE, C. A. and TOUR, J. M. (2004). «Covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes for materials applications», *Journal of Physical Chemistry A*, 108, 51, pp. 11151-11159.

EBBESEN, T. W., AJAYAN, P. M., HIURA, H. and TANIGAKI, K. (1994). «PURIFICATION OF NANOTUBES», *Nature*, 367, 6463, pp. 519-519.

ELLIS, A. V., VJAYAMOHANAN, K., GOSWAIMI, R., CHAKRAPANI, N., RAMANATHAN, L. S., AJAYAN, P. M. and RAMANATH, G. (2003). «Hydrophobic anchoring of monolayer-protected gold nanoclusters to carbon nanotubes», *Nano Letters*, 3, 3, pp. 279-282.

FAN, J., WAN, M., ZHU, D., CHANG, B., PAN, Z. and XIE, S. (1999). «Synthesis, characterizations, and physical properties of carbon nanotubes coated by conducting polypyrrole», *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 11, pp. 2605-2610.

FORRÓ, L., SALVETAT, J.-P., BONARD, J. M., BASCA, R., THOMSON, N. H., GARAJ, S., NGA, L. T., GAÁL, R., KULIK, A., RUZICKA, B., DEGIORGI, L., BACHTOLD, A., SHÖNENBERGER, C., PEKKER, S. and HERNARDI., K. (2000). «Science and Application of Nanotubes». New York, Kluwer Academic/Plenym Publishers.

FRACKOWIAK, E., JUREWICZ, K., DELPEUX, S. and BÉGUIN, F. (2001). «Nanotubular materials for supercapacitors», *Journal of Power Sources*, 97-98, pp. 822-825.

GAO, B., KLEINHAMMES, A., TANG, X. P., BOWER, C., FLEMING, L., WU, Y. and ZHOU, O. (1999). «Electrochemical intercalation of single-walled carbon nanotubes with lithium», *Chemical Physics Letters*, 307, 3-4, pp. 153-157.

GAO, J., ITKIS, M. E., YU, A., BEKYAROVA, E., ZHAO, B. and HADDON, R. C. (2005). «Continuous spinning of a single-walled carbon nanotube-nylon composite fiber», *Journal of the American Chemical Society*, 127, 11, pp. 3847-3854.

GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ, J. M., CASTELL, P., BESPIN-GASCON, S., ANSÓN-CASAOS, A., DíEZ-PASCUAL, A. M., GÓMEZ-FATOU, M. A., BENITO, A. M., MASER, W. K. and MARTÍNEZ, M. T. (2012). «Covalent functionalization of MWCNTs with poly(p-phenylene sulphide) oligomers: a route to the efficient integration through a chemical approach», *Journal of Materials Chemistry*, 22, 39, pp. 21285-21297.

GONZÁLEZ-VIDAL, N., DE ILARDUYA, A. M., MUÑOZ-GUERRA, S., CASTELL, P. and MARTÍNEZ, M. T. (2010). «Synthesis and properties of poly(hexamethylene terephthalate)/multiwall carbon nanotubes nanocomposites», *Composites Science and Technology*, 70, 5, pp. 789-796.

GORGA, R. E. and COHEN, R. E. (2004). «Toughness enhancements in poly(methyl methacrylate) by addition of oriented multiwall carbon nanotubes», *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 42, 14, pp. 2690-2702.

GUO, H., ZHU, H., LIN, H., ZHANG, J. and YU, L. (2008). «Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotube/polythiophene composites», *Journal of Dispersion Science and Technology*, 29, 5, pp. 706-710.

GUO, T., NIKOLAEV, P., RINZLER, A. G., TOMANEK, D., COLBERT, D. T. and SMALLEY, R. E. (1995). «SELF-ASSEMBLY OF TUBULAR FULLERENES», *Journal of Physical Chemistry*, 99, 27, pp. 10694-10697.

HAFNER, J. H., CHEUNG, C. L. and LIEBER, C. M. (1999). «Growth of nanotubes for probe microscopy tips», *Nature*, 398, 6730, pp. 761-762.

HAMADA, N., SAWADA, S. and OSHIYAMA, A. (1992). «NEW ONE-DIMENSIONAL CONDUCTORS - GRAPHITIC MICROTUBULES», *Physical Review Letters*, 68, 10, pp. 1579-1581.

HAMWI, A., ALVERGNAT, H., BONNAMY, S. and BÉGUIN, F. (1997). «Fluorination of carbon nanotubes», *Carbon*, 35, 6, pp. 723-728.

HERNADI, K., SISKA, A., THIÊN-NGA, L., FORRÓ, L. and KIRICSI, I. (2001). «Reactivity of different kinds of carbon during oxidative purification of catalytically prepared carbon nanotubes», *Solid State Ionics*, 141-142, pp. 203-209.

- HERNÁNDEZ, E., GOZE, C., BERNIER, P. and RUBIO, A. (1998). «Elastic properties of C and BxCyNz composite nanotubes», *Physical Review Letters*, 80, 20, pp. 4502-4505.
- HIRSCH, A. (2002). «Functionalization of single-walled carbon nanotubes», *Angewandte Chemie-International Edition*, 41, 11, pp. 1853-1859.
- HIRSCH, A. and VOSTROWSKY, O. (2005). «Functionalization of carbon nanotubes. Functional Molecular Nanostructures», A. D. Schluter. Berlin, Springer-Verlag Berlin. **245**: 193-237.
- HOFMANN, S., DUCATI, C., ROBERTSON, J. and KLEINSORGE, B. (2003). «Low-temperature growth of carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition», *Applied Physics Letters*, 83, 1, pp. 135-137.
- HOLZINGER, M., ABRAHAM, J., WHELAN, P., GRAUPNER, R., LEY, L., HENNRICH, F., KAPPES, M. and HIRSCH, A. (2003). «Functionalization of single-walled carbon nanotubes with (R)-oxycarbonyl nitrenes», *Journal of the American Chemical Society*, 125, 28, pp. 8566-8580.
- HU, H., ZHAO, B., ITKIS, M. E. and HADDON, R. C. (2003). «Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes», *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 50, pp. 13838-13842.
- HU, N., ZHOU, H., DANG, G., RAO, X., CHEN, C. and ZHANG, W. (2007). «Efficient dispersion of multi-walled carbon nanotubes by in situ polymerization», *Polymer International*, 56, 5, pp. 655-659.
- HUANG, W., WANG, Y., LUO, G. and WEI, F. (2003). «99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing», *Carbon*, 41, 13, pp. 2585-2590.
- IIJIMA, S. (1991). «Helical Microtubules of Graphitic Carbon», *Nature*, 354, 6348, pp. 56-58.
- JEYNES, J. C. G., MENDOZA, E., CHOW, D. C. S., WATTS, P. C. P., MCFADDEN, J. and SILVA, S. R. P. (2006). «Generation of chemically unmodified pure single-walled carbon nanotubes by solubilizing with RNA and treatment with ribonuclease A», *Advanced Materials*, 18, 12, pp. 1598-1602.
- JIA, Z., WANG, Z., XU, C., LIANG, J., WEI, B., WU, D. and ZHU, S. (1999). «Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites», *Materials Science and Engineering A*, 271, 1-2, pp. 395-400.

JIANG, K. Y., EITAN, A., SCHADLER, L. S., AJAYAN, P. M., SIEGEL, R. W., GROBERT, N., MAYNE, M., REYES-REYES, M., TERRONES, H. and TERRONES, M. (2003). «Selective attachment of gold nanoparticles to nitrogen-doped carbon nanotubes», *Nano Letters*, 3, 3, pp. 275-277.

JIMENEZ, P., MASER, W. K., CASTELL, P., MARTÍNEZ, M. T. and BENITO, A. M. (2009). «Nanofibrillar polyaniline: Direct route to carbon nanotube water dispersions of high concentration», *Macromolecular Rapid Communications*, 30, 6, pp. 418-422.

JOURNET, C., MASER, W., BERNIER, P., LOISEAU, A., LAMY DE LA CHAPPELLE, M., LEFRANT, S., DENIARD, P., LEE, R. and FISCHER, J. (1997). « 'Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique' », *Nature*, 338, 6644, pp. 756-758.

KANG, J. H. and PARK, J. K. (2007). «Magnetophoretic continuous purification of single-walled carbon nanotubes from catalytic impurities in a microfluidic device», *Small*, 3, 10, pp. 1784-1791.

KANZOW, H., SCHMALZ, A. and DING, A. (1998). «Laser-assisted production of multi-walled carbon nanotubes from acetylene», *Chemical Physics Letters*, 295, 5-6, pp. 525-530.

KIM, P., SHI, L., MAJUMDAR, A. and MCEUEN, P. L. (2001). «Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes», *Physical Review Letters*, 87, 21, pp. 2155021-2155024.

KITIYANAN, B., ÁLVAREZ, W. E., HARWELL, J. H. and RESASCO, D. E. (2000). «Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts», *Chemical Physics Letters*, 317, 3-5, pp. 497-503.

KONG, J., CHAPLINE, M. G. and DAI, H. J. (2001). «Functionalized carbon nanotubes for molecular hydrogen sensors», *Advanced Materials*, 13, 18, pp. 1384-1386.

KOSHIO, A., YUDASAKA, M. and IJIMA, S. (2007). «Disappearance of inner tubes and generation of double-wall carbon nanotubes from highly dense multiwall carbon nanotubes by heat treatment», *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 1, pp. 10-12.

KOTA, A. K., CIPRIANO, B. H., DUESTERBERG, M. K., GERSHON, A. L., POWELL, D., RAGHAVAN, S. R. and BRUCK, H. A. (2007). «Electrical and rheological percolation in polystyrene/MWCNT nanocomposites», *Macromolecules*, 40, 20, pp. 7400-7406.

LEE, N. S., CHUNG, D. S., HAN, I. T., KANG, J. H., CHOI, Y. S., KIM, H. Y., PARK, S. H., JIN, Y. W., YI, W. K., YUN, M. J., JUNG, J. E., LEE, C. J., YOU, J. H., JO, S. H., LEE, C. G. and KIM, J. M. (2001). «Application of carbon nanotubes to field emission displays», *Diamond and Related Materials*, 10, 2, pp. 265-270.

LI, Y., MANN, D., ROLANDI, M., KIM, W., URAL, A., HUNG, S., JAVEY, A., CAO, J., WANG, D., YENILMEZ, E., WANG, Q., GIBBONS, J. F., NISHI, Y. and DAI, H. (2004a). «Preferential Growth of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes by a Plasma Enhanced CVD Method», *Nano Letters*, 4, 2, pp. 317-321.

LI, Y., ZHANG, X., LUO, J., HUANG, W., CHENG, J., LUO, Z., LI, T., LIU, F., XU, G., KE, X., LIN, L. and GEISE, H. J. (2004b). «Purification of CVD synthesized single-wall carbon nanotubes by different acid oxidation treatments», *Nanotechnology*, 15, 11, pp. 1645-1649.

LIANG, F., SADANA, A. K., PEERA, A., CHATTOPADHYAY, J., GU, Z., HAUGE, R. H. and BILLUPS, W. E. (2004). «A convenient route to functionalized carbon nanotubes», *Nano Letters*, 4, 7, pp. 1257-1260.

LIU, J., RINZLER, A. G., DAI, H., HAFNER, J. H., KELLEY BRADLEY, R., BOUL, P. J., LU, A., IVERSON, T., SHELIMOV, K., HUFFMAN, C. B., RODRÍGUEZ-MACIAS, F., SHON, Y. S., LEE, T. R., COLBERT, D. T. and SMALLEY, R. E. (1998). «Fullerene pipes», *Science*, 280, 5367, pp. 1253-1256.

LIU, P. (2005). «Modifications of carbon nanotubes with polymers», *European Polymer Journal*, 41, 11, pp. 2693-2703.

MAEHASHI, K., KATSURA, T., KERMAN, K., TAKAMURA, Y., MATSUMOTO, K. and TAMIYA, E. (2007). «Label-free protein biosensor based on aptamer-modified carbon nanotube field-effect transistors», *Analytical Chemistry*, 79, 2, pp. 782-787.

MANCHADO, M. A. L., VALENTINI, L., BIAGIOTTI, J. and KENNY, J. M. (2005). «Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotubes-polypropylene composites prepared by melt processing», *Carbon*, 43, 7, pp. 1499-1505.

MARTEL, R. (2008). «Sorting carbon nanotubes for electronics», *ACS Nano*, 2, 11, pp. 2195-2199.

MARTÍNEZ, M. T., CALLEJAS, M. A., BENITO, A. M., COCHET, M., SEEGER, T., ANSÓN, A., SCHREIBER, J., GORDON, C., MARHIC, C.,

CHAUVET, O., FIERRO, J. L. G. and MASER, W. K. (2003a). «Sensitivity of single wall carbon nanotubes to oxidative processing: Structural modification, intercalation and functionalisation», *Carbon*, 41, 12, pp. 2247-2256.

MARTÍNEZ, M. T., CALLEJAS, M. A., BENITO, A. M., COCHET, M., SEEGER, T., ANSÓN, A., SCHREIBER, J., GORDON, C., MARHIC, C., CHAUVET, O. and MASER, W. K. (2003b). «Modifications of single-wall carbon nanotubes upon oxidative purification treatments», *Nanotechnology*, 14, 7, pp. 691-695.

MARTÍNEZ, M. T., CALLEJAS, M. A., BENITO, A. M., MASER, W. K., COCHET, M., ANDRES, J. M., SCHREIBER, J., CHAUVET, O. and FIERRO, J. L. G. (2002). «Microwave single walled carbon nanotubes purification», *Chemical Communications*, 9, pp. 1000-1001.

MARTÍNEZ-MORLANES, M. J., CASTELL, P., ALONSO, P. J., MARTÍNEZ, M. T. and PUERTOLAS, J. A. (2012). «Multi-walled carbon nanotubes acting as free radical scavengers in gamma-irradiated ultrahigh molecular weight polyethylene composites», *Carbon*, 50, 7, pp. 2442-2452.

MARUYAMA, S., KOJIMA, R., MIYAUCHI, Y., CHIASHI, S. and KOHNO, M. (2002). «Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol», *Chemical Physics Letters*, 360, 3-4, pp. 229-234.

MASER, W. K., BENITO, A. M., MUÑOZ, E., DE VAL, M., MARTÍNEZ, M. T., LARREA, A. and DE LA FUENTE, G. F. (2001). «Production of carbon nanotubes by CO₂ laser evaporation of various carbonaceous feedstock materials», *Nanotechnology*, 12, 2, pp. 147-151.

MASER, W. K., MUÑOZ, E., BENITO, A. M., MARTÍNEZ, M. T., DE LA FUENTE, G. F., MANIETTE, Y., ANGLARET, E. and SAUVAJOL, J. L. (1998). «Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method», *Chemical Physics Letters*, 292, 4-6, pp. 587-593.

MCNALLY, T., PÖTSCHKE, P., HALLEY, P., MURPHY, M., MARTIN, D., BELL, S. E. J., BRENNAN, G. P., BEIN, D., LEMOINE, P. and QUINN, J. P. (2005). «Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites», *Polymer*, 46, 19 SPEC. ISS., pp. 8222-8232.

MEIER, J. G., CRESPO, C., PELEGAY, J. L., CASTELL, P., SAINZ, R., MASER, W. K. and BENITO, A. M. (2011). «Processing dependency of percolation threshold of MWCNTs in a thermoplastic elastomeric block copolymer», *Polymer*, 52, 8, pp. 1788-1796.

MEINCKE, O., KAEMPFER, D., WEICKMANN, H., FRIEDRICH, C., VATHAUER, M. and WARTH, H. (2004). «Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene», *Polymer*, 45, 3, pp. 739-748.

MENES, O., CANO, M., BENEDITO, A., GIMENEZ, E., CASTELL, P., MASER, W. K. and BENITO, A. M. (2012). «The effect of ultra-thin graphite on the morphology and physical properties of thermoplastic polyurethane elastomer composites», *Composites Science and Technology*, 72, 13, pp. 1595-1601.

MINTMIRE, J. W., DUNLAP, B. I. and WHITE, C. T. (1992). «ARE FULLERENE TUBULES METALLIC», *Physical Review Letters*, 68, 5, pp. 631-634.

MINTMIRE, J. W., DUNLAP, B. I. and WHITE, C. T. (1995). «ELECTRONIC AND STRUCTURAL-PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES», *Carbon*, 33, 7, pp. 893-902.

MONIRUZZAMAN, M. and WINEY, K. I. (2006). «Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes», *Macromolecules*, 39, 16, pp. 5194-5205.

MOORE, V. C. S., M. S.; HAROZ, E. H.; HAUGE, R. H.; SMALLEY, R. E.; SCHMIDT, J.; TALMON, Y. (2003). «Individually suspended single-walled carbon nanotubes in various surfactants», *Nano Letters*, 3, 10, pp. 1379-1382.

MURPHY, R., COLEMAN, J. N., CADEK, M., MCCARTHY, B., BENT, M., DRURY, A., BARKLIE, R. C. and BLAU, W. J. (2002). «High-yield, nondestructive purification and quantification method for multiwalled carbon nanotubes», *Journal of Physical Chemistry B*, 106, 12, pp. 3087-3091.

NGUYEN, J. J., TURANO, S. and READY, W. J. (2012). «The Synthesis of Carbon Nanotubes Grown on Metal Substrates: A Review», *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 4, 12, pp. 1123-1131.

- NIKOLAEV, P., BRONIKOWSKI, M. J., BRADLEY, R. K., ROHMUND, F., COLBERT, D. T., SMITH, K. A. and SMALLEY, R. E. (1999). «Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide», *Chemical Physics Letters*, 313, 1-2, pp. 91-97.
- NUNEZ, J. D., MASER, W. K., MAYORAL, M. C., ANDRES, J. M. and BENITO, A. M. (2011). «Platelet-like catalyst design for high yield production of multi-walled carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition», *Carbon*, 49, 7, pp. 2483-2491.
- O'CONNELL, M. J., BOUL, P., ERICSON, L. M., HUFFMAN, C., WANG, Y., HAROZ, E., KUPER, C., TOUR, J., AUSMAN, K. D. and SMALLEY, R. E. (2001). «Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping», *Chemical Physics Letters*, 342, 3-4, pp. 265-271.
- PARK, Y. S., CHOI, Y. C., KIM, K. S., CHUNG, D. C., BAE, D. J., AN, K. H., LIM, S. C., ZHU, X. Y. and LEE, Y. H. (2001). «High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing», *Carbon*, 39, 5, pp. 655-661.
- PENG, X. H. and WONG, S. S. (2009). «Functional Covalent Chemistry of Carbon Nanotube Surfaces», *Advanced Materials*, 21, 6, pp. 625-642.
- PÉREZ-JUSTE, J., PASTORIZA-SANTOS, I., LIZ-MARZAN, L. M. and MULVANEY, P. (2005). «Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications», *Coordination Chemistry Reviews*, 249, 17-18, pp. 1870-1901.
- PÉREZ-MENDOZA, M., VALLES, C., MASER, W. K., MARTÍNEZ, M. T. and BENITO, A. M. (2005). «Influence of molybdenum on the chemical vapour deposition production of carbon nanotubes», *Nanotechnology*, 16, 5, pp.
- PIAO, L., LI, Y., CHEN, J., CHANG, L. and LIN, J. Y. S. (2002). «Methane decomposition to carbon nanotubes and hydrogen on an alumina supported nickel aerogel catalyst», *Catalysis Today*, 74, 1-2, pp. 145-155.
- POP, E., MANN, D., WANG, Q., GOODSON, K. and DAI, H. (2006). «Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature», *Nano Letters*, 6, 1, pp. 96-100.

- PÖTSCHKE, P., BHATTACHARYYA, A. R. and JANKE, A. (2004). «Melt mixing of polycarbonate with multiwalled carbon nanotubes: Microscopic studies on the state of dispersion», *European Polymer Journal*, 40, 1, pp. 137-148.
- PUTZ, K. W., MITCHELL, C. A., KRISHNAMOORTI, R. and GREEN, P. F. (2004). «Elastic modulus of single-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) nanocomposites», *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 42, 12, pp. 2286-2293.
- QIAN, D., DICKEY, E. C., ANDREWS, R. and RANTELL, T. (2000). «Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites», *Applied Physics Letters*, 76, 20, pp. 2868-2870.
- QU, L., VECA, L. M., LIN, Y., KITAYGORODSKIY, A., CHEN, B., MCCALL, A. M., CONNELL, J. W. and SUN, Y. P. (2005). «Soluble nylon-functionalized carbon nanotubes from anionic ring-opening polymerization from nanotube surface», *Macromolecules*, 38, 24, pp. 10328-10331.
- RINZLER, A. G., HAFNER, J. H., NIKOLAEV, P., LOU, L., KIM, S. G., TOMÁNEK, D., NORDLANDER, P., COLBERT, D. T. and SMALLEY, R. E. (1995). «Unraveling nanotubes: Field emission from an atomic wire», *Science*, 269, 5230, pp. 1550-1553.
- RINZLER, A. G., LIU, J., DAI, H., NIKOLAEV, P., HUFFMAN, C. B., RODRÍGUEZ-MACÍAS, F. J., BOUL, P. J., LU, A. H., HEYMAN, D., COLBERT, D. T., LEE, R. S., FISCHER, J. E., RAO, A. M., EKLUND, P. C. and SMALLEY, R. E. (1998). «Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: Process, product, and characterization», *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 67, 1, pp. 29-37.
- SAINI, R. K., CHIANG, I. W., PENG, H., SMALLEY, R. E., BILLUPS, W. E., HAUGE, R. H. and MARGRAVE, J. L. (2003). «Covalent sidewall functionalization of single wall carbon nanotubes», *Journal of the American Chemical Society*, 125, 12, pp. 3617-3621.
- SAINZ, R., BENITO, A. M., MARTÍNEZ, M. T., GALINDO, J. F., SOTRES, J., BARÓ, A. M., CORRAZE, B., CHAUVET, O., DALTON, A. B., BAUGHMAN, R. H. and MASER, W. K. (2005a). «A soluble and highly functional polyaniline-carbon nanotube composite», *Nanotechnology*, 16, 5, pp.
- SAINZ, R., BENITO, A. M., MARTÍNEZ, M. T., GALINDO, J. F., SOTRES, J., BARÓ, A. M., CORRAZE, B., CHAUVET, O. and MASER,

W. K. (2005b). «Soluble self-aligned carbon nanotube/polyaniline composites», *Advanced Materials*, 17, 3, pp. 278-281.

SAITO, R., FUJITA, M., DRESSSELHAUS, G. and DRESSSELHAUS, M. S. (1992). «ELECTRONIC-STRUCTURE OF CHIRAL GRAPHENE TUBULES», *Applied Physics Letters*, 60, 18, pp. 2204-2206.

SÁNCHEZ-POMALES, G., SANTIAGO-RODRÍGUEZ, L., RIVERA-VÉLEZ, N. E. and CABRERA, C. R. (2007). «Characterization of the DNA-assisted purification of single-walled carbon nanotubes», *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials*, 204, 6, pp. 1791-1796.

SAYAGO, I., TERRADO, E., ALEIXANDRE, M., HORRILLO, M. C., FERNÁNDEZ, M. J., LOZANO, J., LAFUENTE, E., MASER, W. K., BENITO, A. M., MARTÍNEZ, M. T., GUTIÉRREZ, J. and MUÑOZ, E. (2007). «Novel selective sensors based on carbon nanotube films for hydrogen detection», *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 122, 1, pp. 75-80.

SHAFFER, M. S. P. and WINDLE, A. H. (1999). «Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composites», *Advanced Materials*, 11, 11, pp. 937-941.

SINGH, P., CAMPIDELLI, S., GIORDANI, S., BONIFAZI, D., BIANCO, A. and PRATO, M. (2009). «Organic functionalisation and characterisation of single-walled carbon nanotubes», *Chemical Society Reviews*, 38, 8, pp. 2214-2230.

SO, H. H., CHO, J. W. and SAHOO, N. G. (2007). «Effect of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of polyimide/carbon nanotubes nanocomposites», *European Polymer Journal*, 43, 9, pp. 3750-3756.

STEVENS, J. L., HUANG, A. Y., PENG, H., CHIANG, I. W., KHABASHESKU, V. N. and MARGRAVE, J. L. (2003). «Sidewall amino-functionalization of single-walled carbon nanotubes through fluorination and subsequent reactions with terminal diamines», *Nano Letters*, 3, 3, pp. 331-336.

SUN, Y. P., FU, K. F., LIN, Y. and HUANG, W. J. (2002). «Functionalized carbon nanotubes: Properties and applications», *Accounts of Chemical Research*, 35, 12, pp. 1096-1104.

SUNG, J. H., KIM, H. S., JIN, H. J., CHOI, H. J. and CHIN, I. J. (2004). «Nanofibrous membranes prepared by multiwalled carbon nanotube/

poly(methyl methacrylate) composites», *Macromolecules*, 37, 26, pp. 9899-9902.

TAGMATARCHIS, N. and PRATO, M. (2004). «Functionalization of carbon nanotubes via 1,3-dipolar cycloadditions», *Journal of Materials Chemistry*, 14, 4, pp. 437-439.

TANG, Z. K., ZHANG, L., WANG, N., ZHANG, X. X., WEN, G. H., LI, G. D., WANG, J. N., CHAN, C. T. and SHENG, P. (2001). «Superconductivity in 4 angstrom single-walled carbon nanotubes», *Science*, 292, 5526, pp. 2462-2465.

TANS, S. J., VERSCHUEREN, A. R. M. and DEKKER, C. (1998). «Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube», *Nature*, 49, pp. 393.

TASIS, D., TAGMATARCHIS, N., BIANCO, A. and PRATO, M. (2006). «Chemistry of carbon nanotubes», *Chemical Reviews*, 106, 3, pp. 1105-1136.

TERRONES, M. (2003). «Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, properties and applications of carbon nanotubes», *Annual Review of Materials Research*, 33, pp. 419-501.

THESS, A., LEE, R., NIKOLAEV, P., DAI, H. J., PETIT, P., ROBERT, J., XU, C. H., LEE, Y. H., KIM, S. G., RINZLER, A. G., COLBERT, D. T., SCUSERIA, G. E., TOMANEK, D., FISCHER, J. E. and SMALLEY, R. E. (1996). «Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes», *Science*, 273, 5274, pp. 483-487.

THOMASSIN, J. M., KOLLAR, J., CALDARELLA, G., GERMAIN, A., JÉRÔME, R. and DETREMBLEUR, C. (2007). «Beneficial effect of carbon nanotubes on the performances of Nafion membranes in fuel cell applications», *Journal of Membrane Science*, 303, 1-2, pp. 252-257.

TOBIAS, G., SHAO, L., SALZMANN, C. G., HUH, Y. and GREEN, M. L. H. (2006). «Purification and opening of carbon nanotubes using steam», *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 45, pp. 22318-22322.

TREACY, M. M. J., EBBESEN, T. W. and GIBSON, J. M. (1996). «Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes», *Nature*, 381, 6584, pp. 678-680.

TSANG, S. C., GUO, Z. J., CHEN, Y. K., GREEN, M. L. H., HILL, H. A. O., HAMBLEY, T. W. and SADLER, P. J. (1997). «Immobilization of platinated and iodinated oligonucleotides on carbon nanotubes», *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 36, 20, pp. 2198-2200.

TSANG, S. C., HARRIS, P. J. F. and GREEN, M. L. H. (1993). «THINNING AND OPENING OF CARBON NANOTUBES BY OXIDATION USING CARBON-DIOXIDE», *Nature*, 362, 6420, pp. 520-522.

TUMMALA, N. R. and STRIOLO, A. (2009). «SDS Surfactants on carbon nanotubes: Aggregate morphology», *ACS Nano*, 3, 3, pp. 595-602.

UMEK, P., SEO, J. W., HERNADI, K., MRZEL, A., PECHY, P., MIHAJLOVIC, D. D. and FORRÓ, L. (2003). «Addition of Carbon Radicals Generated from Organic Peroxides to Single Wall Carbon Nanotubes», *Chemistry of Materials*, 15, 25, pp. 4751-4755.

VACCARINI, L., GOZE, C., HENRARD, L., HERNANDEZ, E., BERNIER, P. and RUBIO, A. (2000). «Mechanical and electronic properties of carbon and boron-nitride nanotubes», *Carbon*, 38, 11-12, pp. 1681-1690.

VALLES, C., PÉREZ-MENDOZA, M., MARTÍNEZ, M. T., MASER, W. K. and BENITO, A. M. (2007). «CVD production of double-wall and triple-wall carbon nanotubes», *Diamond and Related Materials*, 16, 4-7 SPEC. ISS., pp. 1087-1090.

VALLES, C., PÉREZ-MENDOZA, M., CASTELL, P., MARTÍNEZ, M. T., MASER, W. K. and BENITO, A. M. (2006). «Towards helical and Y-shaped carbon nanotubes: The role of sulfur in CVD processes», *Nanotechnology*, 17, 17, pp. 4292-4299.

WANG, C., WAJE, M., WANG, X., TANG, J. M., HADDON, R. C. and YAN, Y. S. (2004). «Proton exchange membrane fuel cells with carbon nanotube based electrodes», *Nano Letters*, 4, 2, pp. 345-348.

WANG, J. S., WAI, C. M., SHIMIZU, K., CHENG, F., BOECKL, J. J., MARUYAMA, B. and BROWN, G. (2007a). «Purification of single-walled carbon nanotubes using a supercritical fluid extraction method», *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 35, pp. 13007-13012.

WANG, Y., SHAN, H., HAUGE, R. H., PASQUALI, M. and SMALLEY, R. E. (2007b). «A highly selective, one-pot purification method for single-walled carbon nanotubes», *Journal of Physical Chemistry B*, 111, 6, pp. 1249-1252.

WILDGOOSE, G. G., BANKS, C. E. and COMPTON, R. G. (2006). «Metal nanoparticles and related materials supported on carbon nanotubes: Methods and applications», *Small*, 2, 2, pp. 182-193.

WILTSHIRE, J. G., KHLOBYSTOV, A. N., LI, L. J., LYAPIN, S. G., BRIGGS, G. A. D. and NICHOLAS, R. J. (2004). «Comparative studies on acid and thermal based selective purification of HiPCO produced single-walled carbon nanotubes», *Chemical Physics Letters*, 386, 4-6, pp. 239-243.

WONG, E. W., SHEEHAN, P. E. and LIEBER, C. M. (1997). «Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes», *Science*, 277, 5334, pp. 1971-1975.

XIA, H. and SONG, M. (2005). «Preparation and characterization of polyurethane-carbon nanotube composites», *Soft Matter*, 1, 5, pp. 386-394.

XIAO, Q., WANG, P. H., JI, L. L., TAN, X. K. and OUYANG, L. L. (2007). «Dispersion of carbon nanotubes in aqueous solution with cationic surfactant CTAB», *Wuji Cailiao Xuebao/Journal of Inorganic Materials*, 22, 6, pp. 1122-1126.

YAN, L. Y., POON, Y. F., CHAN-PARK, M. B., CHEN, Y. and ZHANG, Q. (2008). «Individually dispersing single-walled carbon nanotubes with novel neutral pH water-soluble chitosan derivatives», *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 20, pp. 7579-7587.

YANG, C. M., PARK, J. S., AN, K. H., LIM, S. C., SEO, K., KIM, B., PARK, K. A., HAN, S., PARK, C. Y. and LEE, Y. H. (2005a). «Selective removal of metallic single-walled carbon nanotubes with small diameters by using nitric and sulfuric acids», *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 41, pp. 19242-19248.

YANG, D. Q., HENNEQUIN, B. and SACHER, E. (2006). «XPS demonstration of pi-pi interaction between benzyl mercaptan and multiwalled carbon nanotubes and their use in the adhesion of Pt nanoparticles», *Chemistry of Materials*, 18, 21, pp. 5033-5038.

YANG, J., HU, J., WANG, C., QIN, Y. and GUO, Z. (2004). «Fabrication and characterization of soluble multi-walled carbon nanotubes reinforced P(MMA-co-EMA) composites», *Macromolecular Materials and Engineering*, 289, 9, pp. 828-832.

- YANG, Y., XIE, L., CHEN, Z., LIU, M., ZHU, T. and LIU, Z. (2005b). «Purification and length separation of single-walled carbon nanotubes using chromatographic method», *Synthetic Metals*, 155, 3, pp. 455-460.
- YAO, N., LORDI, V., MA, S. X. C., DUJARDIN, E., KRISHNAN, A., TREACY, M. M. J. and EBBESEN, T. W. (1998). «Structure and oxidation patterns of carbon nanotubes», *Journal of Materials Research*, 13, 9, pp. 2432-2437.
- YE, X. R., CHEN, L. H., WANG, C., AUBUCHON, J. F., CHEN, I. C., GAPING, A. I., TALBOT, J. B. and JIN, S. (2006). «Electrochemical modification of vertically aligned carbon nanotube arrays», *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 26, pp. 12938-12942.
- YOO, H. J., JUNG, Y. C., SAHOO, N. G. and CHO, J. W. (2006). «Polyurethane-carbon nanotube nanocomposites prepared by in-situ polymerization with electroactive shape memory», *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 45 B, 4, pp. 441-451.
- YU, A., BEKYAROVA, E., ITKIS, M. E., FAKHRUTDINOV, D., WEBSTER, R. and HADDON, R. C. (2006). «Application of centrifugation to the large-scale purification of electric arc-produced single-walled carbon nanotubes», *Journal of the American Chemical Society*, 128, 30, pp. 9902-9908.
- YU, M. F., FILES, B. S., AREPALLI, S. and RUOFF, R. S. (2000a). «Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties», *Physical Review Letters*, 84, 24, pp. 5552-5555.
- YU, M. F., LOURIE, O., DYER, M. J., MOLONI, K., KELLY, T. F. and RUOFF, R. S. (2000b). «Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load», *Science*, 287, 5453, pp. 637-640.
- YUDASAKA, M., KATAURA, H., ICHIHASHI, T., QIN, L. C., KAR, S. and IJIMA, S. (2001). «Diameter Enlargement of HiPco Single-Wall Carbon Nanotubes by Heat Treatment», *Nano Letters*, 1, 9, pp. 487-489.
- ZHANG, L., KINY, V. U., PENG, H., ZHU, J., LOBO, R. F. M., MARGRAVE, J. L. and KHABASHESKU, V. N. (2004). «Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes with hydroxyl group-terminated moieties», *Chemistry of Materials*, 16, 11, pp. 2055-2061.

ZHAO, X., OHKOHCHI, M., INOUE, S., SUZUKI, T., KADOYA, T. and ANDO, Y. (2006). «Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes prepared by electric arc discharge», *Diamond and Related Materials*, 15, 4-8, pp. 1098-1102.

ZHENG, M., JAGOTA, A., SEMKE, E. D., DINER, B. A., MCLEAN, R. S., LUSTIG, S. R., RICHARDSON, R. E. and TASSI, N. G. (2003). «DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes», *Nature Materials*, 2, 5, pp. 338-342.

ZIMMERMAN, J. L., BRADLEY, R. K., HUFFMAN, C. B., HAUGE, R. H. and MARGRAVE, J. L. (2000). «Gas-phase purification of single-wall carbon nanotubes», *Chemistry of Materials*, 12, 5, pp. 1361-1366.



CAPÍTULO V

Caracterización Textural y Química de Materiales de Carbón

Francisco Carrasco Marín*, **Miguel A. Álvarez Merino****,
Esther Bailón García*

*Departamento de Química Inorgánica, Facultad de
Ciencias, Universidad de Granada.

**Departamento de Química Inorgánica y Orgánica,
Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén.

1. Introducción

Es prácticamente imposible establecer el momento en el que el hombre comenzó a utilizar los materiales de carbón. Lo que sí está documentado es que desde la antigüedad se han empleado como adsorbentes tanto el carbón vegetal como maderas parcialmente quemadas. Con posterioridad se introdujeron lo que en la actualidad denominamos carbones activados, es decir, carbones con una estructura porosa altamente desarrollada.

Los usos de estos primitivos carbones activados, parece ser principalmente en aplicaciones médicas. Así, en Tebas (Grecia) se halló un papiro que data del año 1550 a.C. en el que se describe el uso de carbón vegetal como adsorbente para prácticas médicas. Con posterioridad, en el año 400 a.C., Hipócrates recomienda filtrar el agua con carbón vegetal para eliminar malos olores y sabores y para prevenir enfermedades. La primera aplicación documentada del uso de carbón activo en fase gas no tiene lugar hasta el año 1793, cuando el Dr. D.M. Kehl utiliza el carbón vegetal para mitigar los olores emanados por la gangrena.

La primera aplicación industrial del carbón activo tuvo lugar en 1794, en Inglaterra, utilizándose como agente decolorante en la industria del azúcar. En 1854 tiene lugar la primera aplicación a gran escala del carbón activo en fase gas, cuando el alcalde de Londres ordena instalar filtros de carbón vegetal en los sistemas de ventilación de las cloacas. En 1872 aparecen las primeras máscaras con filtros de carbón activo utilizadas en la industria química para evitar la inhalación de vapores de mercurio. Sin embargo, el término adsorción no fue utilizado hasta 1881 por Kayser para describir como los carbonizados atrapan los gases.

La Primera Guerra Mundial y el uso de agentes químicos durante esta contienda, trajo como consecuencia la necesidad urgente de desarrollar filtros de carbón activo para máscaras de gas. Sin duda, este acontecimiento fue el punto de partida para el desarrollo de la industria de carbón activo y de un buen número de carbones activos usados no solo en la adsorción de gases tóxicos sino en la potabilización de agua. A partir de este momento tuvo lugar el desarrollo de multitud de carbones activos para las aplicaciones más diversas: depuración de gases y aguas, aplicaciones médicas, soporte de catalizadores, etc. (Menéndez-Díaz, J.A. et al. 2006)

2. Origen y tipos de poros

Podemos definir un sólido poroso como un material compuesto por dos fases: una matriz sólida y en su interior un sistema de huecos (poros) que pueden o no estar interconectados entre sí. Estos últimos pueden tener geometrías, tamaños y topologías variadas, dependiendo del origen de su formación. La geometría de un sistema poroso describe las formas y tamaños de sus poros así como la rugosidad de la superficie.

La textura porosa de un sólido surge del método de preparación del mismo:

- La precipitación a partir de una disolución origina partículas precursoras que se aglomeran y forman una estructura porosa.
- La cristalización hidrotérmica produce zeolitas u otros sólidos microporosos cristalinos, donde el peculiar ordenamiento de sus unidades de construcción genera cavidades intracristalinas de tamaño molecular.
- La eliminación de materias volátiles durante tratamientos térmicos.
- La disolución selectiva de algunos componentes del sólido.

Desde el punto de vista estructural el carbón activado se puede definir como un material carbonoso poroso que ha sido sometido a reacción con gases oxidantes, con vapor de agua o con la adición de productos químicos (por ejemplo, ácido fosfórico o cloruro de cinc) durante (o después de) la carbonización, para aumentar/crear su porosidad (Bansal, R.C. et al. 1988, Carrasco-Marín, F. et al. 1996, Linares-Solano, A. et al. 2007). El carbón activado también presenta una estructura tridimensional de átomos de carbono ordenados en láminas planas de anillos hexagonales pero, a diferencia del grafito, no existe ningún orden cristalográfico en la tercera dimensión, pudiendo darse el entrecruzamiento de las láminas. La estructura está constituida por un conjunto irregular de capas de carbono con diferentes heteroátomos siendo los espacios entre ellas lo que constituye su porosidad.

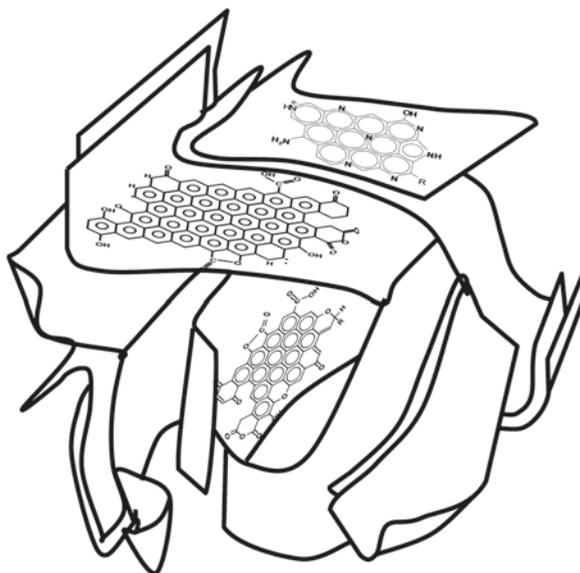


Figura 1. Representación esquemática de un carbón.

Si atendemos a su accesibilidad a un fluido externo, podemos clasificar los poros como: i) cerrados: totalmente aislados de sus vecinos, influyen en propiedades macroscópicas como la densidad, resistencia mecánica y conductividad térmica, pero son inactivos en procesos tales como adsorción de gases. ii) abiertos: poseen canales continuos de comunicación con la superficie externa del material. Las geometrías más frecuentes de los poros son:

- Poros cilíndricos (por ejemplo, en alúmina y óxido de magnesio).
- Poros en forma de rendija o hendidura (en carbón activado y arcillas).
- Espacios o huecos entre esferas de sólidos conectadas (en sílice y otros sólidos obtenidos a partir de geles).
- Poros en forma de bote de tinta (el cuerpo del poro es mayor que su boca).
- Poros en forma de embudo (contrario al anterior).

Dubinin propuso una clasificación de los poros que ha sido adoptada por la IUPAC (Dubinin, M.M. 1960), atendiendo a sus dimensiones, Figura 2.

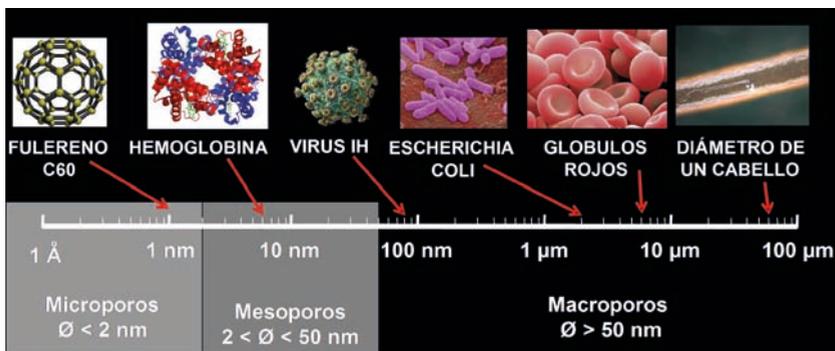


Figura 2.- Clasificación de la porosidad de acuerdo con recomendaciones de la IUPAC (IUPAC, 1997).

Comúnmente expresado como anchura de poro, ésta representa la distancia entre las paredes de un poro en forma de rendija, o bien el diámetro de un poro cilíndrico. Los poros se dividen en tres grupos: microporos (poros con una anchura menor de 2 nm), se llenan a bajas presiones relativas en un proceso de adsorción física de gases. Sus dimensiones son del orden de la molécula a adsorberse, lo que descarta la posibilidad de una condensación capilar, mesoporos (poros cuya anchura está en el intervalo 2 y 50 nm), sus dimensiones corresponden a varios diámetros moleculares, se llenan a presiones relativas por encima de 0,3 siendo posible la formación de menisco y de condensación capilar y macroporos (poros cuya anchura es mayor de 50 nm) no se llenan, por razones cinéticas, mediante condensación capilar. En bibliografía, (Marsh H, Rodríguez-Reinoso F. 2006) también se hace referencia a una clasificación más precisa de los microporos: microporos estrechos o ultramicroporos (hasta 0,7 nm) llenados a presiones relativa inferiores a 0,01 y microporos anchos o supermicroporos (entre 0,7 y 2,0 nm) los cuales se llenan a presiones relativas inferiores a 0,3.

Hay que tener en cuenta que aunque la mayor parte de la adsorción tiene lugar en los microporos (responsables de más del 90% de la superficie específica como consecuencia del potencial de adsorción creado por la proximidad de las paredes del poro), los mesoporos y los macroporos son importantes en los carbones activados porque son los que facilitan el acceso de las especies que se van a adsorber al interior de la partícula y a los microporos.

La estructura porosa de un carbón activado es una función de diversos factores, tales como, precursor utilizado en la preparación, método de activación y grado de activación alcanzado. Por ello, el área superficial y la porosidad varían ampliamente de un carbón activado a otro, y el uso en una aplicación dada viene condicionado por la distribución del tamaño de poros. Así mientras que un carbón esencialmente mesoporoso es adecuado para la adsorción de moléculas en disolución acuosa, un carbón con una microporosidad desarrollada es adecuado para la adsorción de gases y vapores. Sin embargo, las propiedades adsorbentes de un carbón activado no sólo están definidas por su estructura porosa, sino también por su naturaleza química.

3. Caracterización textural

La IUPAC define textura como la geometría detallada del espacio hueco en el interior de las partículas (Sing, K.S.W., Everett, D.H., et al. 1985). La caracterización textural comprende la determinación de la superficie específica (definida como el área superficial por unidad de masa de sólido), volumen específico de poros (que se corresponde con el volumen de la totalidad de los poros por unidad de masa del sólido), tamaño o anchura de poro (suponiendo una geometría definida) y distribución de tamaños de poro (que indica el volumen de poros presentes en una muestra, entre unos determinados tamaños de poro).

Las técnicas de caracterización textural de un sólido dependen del tipo de porosidad del material, en cuanto al tamaño, forma y distribución de tamaños de poro. Así para la evaluación de la estructura porosa de un sólido se pueden enumerar distintas técnicas experimentales, tales como, densidades real y aparente, adsorción de gases, porosimetría de mercurio, dispersión de rayos X de bajo ángulo (SAXS), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), microscopía electrónica de barrido (SEM), etc.

3.1. Adsorción física de gases y vapores

La superficie de los sólidos es una región singular, que es responsable o al menos condiciona muchas de sus propiedades. La IUPAC define la adsorción como el enriquecimiento, en uno o más componentes, de la región entre dos fases, conocida como interfase o superficie interfacial (IUPAC, 1997). Esto es, mediante el proceso de adsorción se acumula material en la superficie de un sólido. El sólido sobre el que

se produce la adsorción se denomina adsorbente o también sustrato y la sustancia que se trata de eliminar de la corriente se denomina adsorbato. La adsorción es muy diferente de la absorción, que es un fenómeno de volumen.

La adsorción se puede clasificar en adsorción física (o fisisorción) y adsorción química (o quimisorción), en función del tipo de interacciones que intervienen en el proceso, si bien la línea de división entre ambas no está siempre muy clara.

Adsorción física o fisisorción: las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals (interacciones dipolares, dispersión y/o inducción). Es una interacción débil y un proceso exotérmico (las fuerzas de van der Waals son atractivas) en el que los calores liberados, ΔH_{ads} (aprox. 5-40 kJ/mol) son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida. La molécula fisisorbida mantiene su identidad ya que la energía es insuficiente para romper el enlace aunque su geometría puede estar distorsionada. La fisisorción es un proceso no específico ya que las fuerzas que intervienen no lo son y no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente. En general, los gases muy polarizables son adsorbidos más fácilmente. La fisisorción se produce en multicapas. Sobre una capa de gas fisisorbida puede adsorberse otra. La ΔH_{ads} para la primera capa viene determinada por las fuerzas entre adsorbente (M) y adsorbato (A), mientras que la ΔH_{ads} para las capas siguientes depende de las interacciones A-A y por tanto es similar a la entalpía de condensación. Por lo tanto, el proceso es reversible y se puede recuperar la sustancia, generalmente aumentando la temperatura. En este tipo de procesos la temperatura es un factor clave. Un aumento de esta conduce por lo general a una desorción. Esta adsorción física es función de la temperatura, presión e interacciones adsorbente-adsorbato y adsorbato-adsorbato (Ruszinski, W. and Everett, D. H. 1992)

Adsorción química o quimisorción: fue propuesta por Langmuir en 1916. En este caso las moléculas de gas se mantienen unidas a la superficie formando un enlace químico fuerte. Se trata de una interacción más fuerte que la fisisorción y las entalpías de quimisorción son, por tanto, mucho mayores que las de fisisorción y del orden de las que se liberan en la formación de enlaces químicos, $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = -(40-800)$ kJ/mol. Si en la quimisorción se produce rotura y formación de enlaces podrían esperarse valores de $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ tanto positivos como negativos

(al igual que en las reacciones químicas ordinarias). Sin embargo, la quimisorción es exotérmica normalmente. La razón es que un proceso espontáneo requiere $\Delta G < 0$ y dado que la libertad de traslación del adsorbato se reduce, ΔS es menor que cero y necesariamente ΔH debe ser menor que cero. Puede haber excepciones si el adsorbato se disocia y/o tiene una movilidad elevada sobre la superficie del adsorbente. La quimisorción es específica y dado que implica la formación de un enlace entre adsorbato y adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque sólo una capa puede estar quimisorbida puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera. En general, la quimisorción implica la rotura y formación de enlaces, por lo que la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica (enlaces) que en fase gaseosa.

El fenómeno de la adsorción surge como resultado de la presencia de fuerzas moleculares en la superficie de los sólidos. Así, cuando un sólido se pone en contacto con un gas, se produce una interacción con la superficie del mismo que tiende a compensar estas fuerzas residuales mediante la atracción y retención sobre su superficie de las moléculas del gas. Como resultado se observa una mayor concentración del gas en la superficie del sólido que en el seno de la fase gaseosa. Las fuerzas intermoleculares implicadas en el proceso de adsorción son de la misma naturaleza que las fuerzas existentes en el seno de un líquido o de un sólido. En el interior de una fase, las fuerzas que mantienen unidas las diferentes partes de la misma se encuentran compensadas en todas direcciones, excepto en la superficie, donde aparece una fuerza atractiva neta, normal a la superficie. Esta fuerza es responsable del acercamiento de las moléculas del adsorbible, produciéndose el fenómeno de la adsorción. La energía de adsorción determina el tiempo que permanecen en la superficie del adsorbente las distintas especies.

La distancia para la cual la energía del sistema respecto a la molécula a ser adsorbida es mínima se conoce como distancia de adsorción ($d_{\text{fisisorción}} < d_{\text{quimisorción}}$).

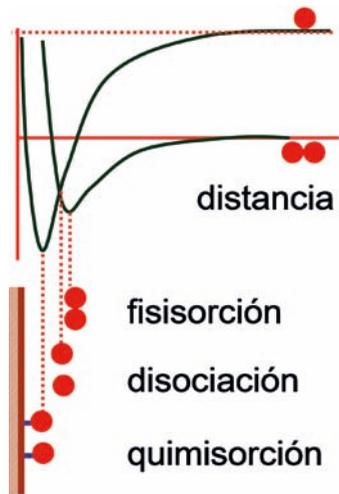


Figura 3. Esquema de la evolución de la energía potencial de una molécula de gas acercándose a una superficie plana: fisisorción seguida de quimisorción

Debido a que el potencial de atracción para la especie quimisorbida es mayor que la fisisorbida, la molécula estará más cerca de la superficie. La fisisorción es una etapa previa y necesaria para que ocurra la quimisorción, que tiene una mayor interacción con la superficie y, por lo tanto, menor distancia de adsorción.

Es evidente que la cantidad adsorbida de un gas por un sólido depende de la temperatura y de la presión, así como de la naturaleza del gas y del sólido. Por tanto, para un sistema dado, a una temperatura constante, la variación de la cantidad adsorbida con la presión constituye una isoterma de adsorción. Lo que se mide experimentalmente es el volumen del gas adsorbido por una cantidad de adsorbente, o la variación del peso que experimenta el adsorbente cuando ha estado en contacto con el adsorbato.

El adsorbivo con más frecuencia utilizado es el N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, si bien han sido utilizados distintos adsorbivos para caracterizar la textura porosa como son CO_2 , He, H_2O y moléculas mayores como benceno, tolueno y nonano (Rodríguez-Reinoso, F., et al. 1989, Atkinson, D., et al. 1982, Rouquerol, J. and Sing, K. 1999). La principal desventaja del uso de N_2 como adsorbivo radica en la existencia de problemas difusionales cuando la porosidad del adsorbente es estrecha, lo cual es de especial

importancia en el caso de sólidos microporosos. El uso de CO_2 a 0°C o 25°C es una alternativa cuando se trata de caracterizar la microporosidad estrecha.

La adsorción física de gases es una de las técnicas más adecuadas para la caracterización de la estructura porosa del carbón activado. La determinación de una isoterma de adsorción permite calcular el área superficial y los parámetros de la porosidad del carbón. Las isotermas de adsorción no presentan siempre la misma forma, ya que existen apreciables diferencias en los calores de adsorción de distintos adsorbentes para un adsorbato dado, lo que significa que la forma de la isoterma es altamente dependiente de la naturaleza del adsorbente y del adsorbato. Por ejemplo, si un determinado sólido es mesoporoso, se produce un fenómeno de condensación capilar a presiones relativas medias o altas de la isoterma de adsorción, mientras que si es microporoso, el llenado de los poros se producirá a bajas presiones. Ésta es la razón fundamental por la que la forma de la isoterma de adsorción puede proporcionar información acerca de los procesos que tienen lugar en la interfase adsorbente-adsorbato.

Se han propuesto muchas clasificaciones de las isotermas de adsorción, pero la que es aceptada en la actualidad como más adecuada es la propuesta por Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E y Teller, E. (1940) (BDDT), que distingue 5 tipos de isotermas, si bien posteriormente se incluyó las del tipo VI.

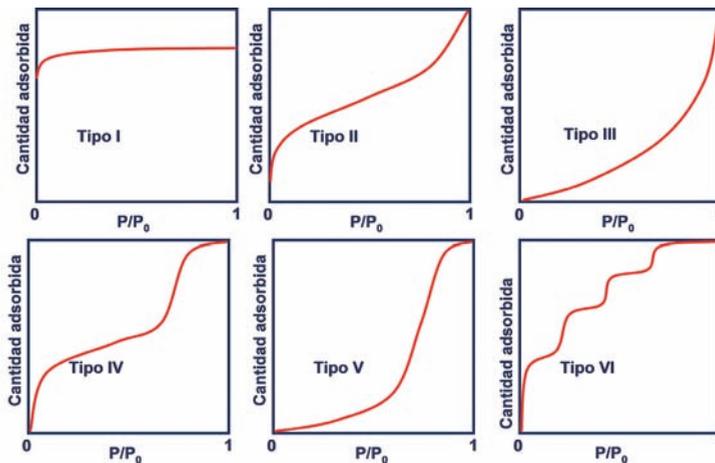


Figura 4. Clasificación de Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E. (1940) para las isotermas de adsorción de gases y vapores sobre sólidos.

La isoterma tipo I o tipo Langmuir, es característica de procesos en los que se produce el llenado de los microporos, la adsorción se produce a presiones relativas bajas. Corresponde a una adsorción en monocapa. Es el caso típico de los carbones activos.

La isoterma tipo II corresponde a procesos de adsorción en sólidos no porosos o macroporosos. Representa el caso de adsorción en monomulticapa, cuyo estudio queda perfectamente definido mediante el modelo BET (Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. 1938). Es característico el llamado punto B, que indica el momento en el que se completa la monocapa. Es indicativo de una adsorción física en multicapa. El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa, que tiene en este caso una constante de formación mayor que para el resto de capas (la entalpía de formación de la primera capa es más negativa que para el resto de capas). Al seguir aumentando la presión se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más. Un ejemplo típico de este grupo lo constituyen los grafitos no porosos y muchos negros de carbón.

El tipo III se relaciona con de procesos de adsorción en sólidos no porosos en los que la interacción adsorbente-adsorbato es débil, por lo que no se forma el codo de las isotermas tipo II ni se puede definir el punto B. El estudio de estos procesos es bastante difícil, debido a que no existe prácticamente una interacción superficial sólido-gas. Corresponde también a una adsorción física en multicapas pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes (no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto). Ejemplos típicos son muchos óxidos metálicos y adsorción de agua en negros de carbón grafitizados.

La isoterma tipo IV se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis. Su parte inicial es semejante a la de la isoterma tipo II, pero a presiones medias comienza la condensación capilar en mesoporos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. A partir de la rama de desorción de estas isotermas se puede determinar la distribución de tamaños de los poros. Las sílices y alúminas son ejemplos representativos.

La tipo V es poco común y la de más difícil interpretación. La afinidad del adsorbente (poroso en este caso, en contraste con el tipo III) por el adsorbato es baja y la histéresis enlaza con el llenado de los poros;

además, nunca se obtienen superficies específicas, ni de distribuciones de tamaños de poros que sean fiables. Es típica de la adsorción de vapor de agua sobre carbones a temperaturas cercanas a la ambiente. (Carrasco-Marín, F. et al. 1997)

Finalmente, las isothermas tipo VI son características de la adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies altamente uniformes. Cada una de las primeras capas se adsorbe dentro de un cierto rango de presiones correspondiendo cada escalón al llenado de una capa, hasta un total de 2 ó 3 capas. Se trata de procesos de adsorción cooperativos que contribuyen a que cada capa actúe positivamente a la formación de la siguiente mediante interacciones laterales de las propias moléculas.

Rodríguez-Reinoso y colaboradores (1989) recogen una interpretación para las distintas formas de las isothermas tipo I. Las isothermas tipo Ia corresponden a carbones que son exclusivamente micropososos, con microporos muy estrechos. Una vez que estos microporos se han llenado a presiones relativas bajas, la cantidad adsorbida no aumenta aunque aumente la presión relativa. Las isothermas tipo Ib corresponden a un carbón con una distribución de microporos más amplia que la anterior. En este caso, habrá un sistema de microporos estrechos responsables del paso inicial y microporos más anchos en los que la adsorción tiene lugar a presiones relativas mayores. Las isothermas tipo Ic se presentan cuando en el carbón hay mesoporos estrechos además de microporos.

Para el análisis de las isothermas de adsorción es necesario el uso de modelos matemáticos, que sean capaces de suministrar información acerca del volumen y distribución de volumen de poros.

3.1.1. Ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

La isoterma de adsorción se analiza mediante la aplicación de una ecuación dada para determinar el llamado volumen de la monocapa (el volumen correspondiente a cubrir la superficie del sólido con una capa de moléculas adsorbidas), a partir del cual se calcula el área específica del carbón si se conoce el área ocupada por cada molécula. La ecuación más usada habitualmente para calcular la superficie específica se debe a Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938 denominada ecuación de BET, pese a que no es un modelo que se adapte con exactitud a la porosidad típica de los carbones activados,

fundamentalmente constituida por microporos. La ecuación BET está basada en la consideración de las fuerzas de atracción de van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción. Los autores enfocan el problema de la adsorción desde un punto de vista cinético, donde existe en todo momento un equilibrio dinámico en cada capa adsorbida. Amplían el concepto desarrollado por Langmuir sobre el mecanismo de condensación- evaporación a la segunda y restantes capas adsorbidas. El modelo supone una superficie energéticamente uniforme, en la que todos los centros activos son equivalentes; al mismo tiempo, supone que los calores de adsorción en todas las capas, por encima de la primera, son iguales entre sí y coinciden con el calor latente de condensación. Con estos postulados la ecuación BET se puede expresar:

$$\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde P es la presión final de equilibrio a la cual se ha adsorbido sobre el sólido un volumen de gas V_{ads} , P_0 la presión de saturación del adsorbato, V_{ads} es el volumen de gas adsorbido a la presión P, V_m se refiere al volumen de gas necesario para formar una monocapa que recubra toda la superficie del adsorbente empleado y C un parámetro relacionado con las interacciones adsorbato-adsorbente. La representación de $P/V_{\text{ads}}(P_0 - P)$ frente a P/P_0 debería ser una línea recta, a partir de la cual (pendiente y ordenada en el origen) se deducirán los correspondientes valores de V_m y C. Normalmente, en el caso de carbones activados, el intervalo de linealidad de la representación de esta ecuación está limitado a las presiones relativas que van de 0,05 hasta 0,15.

3.1.2. Ecuación de Dubinin- Radushkevich

La teoría del llenado del volumen de microporos propuesta por Dubinin (Dubinin, M.M. 1965) se ha aplicado con éxito en la caracterización de la microporosidad de los carbones activados. Esta teoría parte del principio de la curva característica de la teoría potencial de Polanyi y caracteriza a los microporos por el llenado del volumen de los mismos con adsorbato como líquido en un proceso de adsorción física. Este modelo de adsorción es diferente al que implica el método BET, que consistía en la formación de multicapas de adsorbato sobre la superficie del sólido. Por eso, en sólidos microporosos, tiene más sentido el concepto de volumen de poros que el de área superficial.

La expresión matemática que describe la isoterma de adsorción según esta teoría viene dada por la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR)

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde $A = RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$ Ecuación 3

En esta ecuación W es la cantidad adsorbida a una presión relativa P/P_0 ; W_0 es el volumen de microporos; A es el trabajo molar diferencial; β es el coeficiente de afinidad que depende del adsorbtivo y de la temperatura de adsorción, y que puede calcularse usando la relación entre el volumen molar (como líquido) del adsorbtivo y del benceno, y por convenio se tomó el valor de 1 para el benceno, 0,35 para CO_2 a 0°C y 0,33 para el N_2 a -196°C . E_0 es la energía característica de adsorción, la cual está inversamente relacionada con L_0 (anchura media de los microporos).

Al aplicar logaritmos a la ecuación de DR y representando $\ln W$ frente $\ln^2(P/P_0)$ se obtiene una recta cuya intersección con el eje de ordenadas da el valor del volumen de microporos. La pendiente de dicha recta permite conocer E_0 la cual está inversamente relacionada con L_0 . Así, se han conseguido distintas ecuaciones empíricas que relacionan ambos valores a partir del estudio de las isotermas de un gran número de carbones así Stoeckli, 1990 propuso la siguiente ecuación:

$$L_0(\text{nm}) = \frac{10.8}{E_0 - 11.4 \text{kJ/mol}} \quad \text{Ecuación 4}$$

Esta ecuación es válida para valores de E_0 entre 42 y 20 kJ/mol. Para valores de E_0 menores se utilizó la ecuación de Dubinin (1985).

$$L_0(\text{nm}) = \frac{24}{E_0(\text{kJ/mol})} \quad \text{Ecuación 5}$$

3.1.3. Método α_s de Sing

Cuando la distribución de la microporosidad de los carbones es muy amplia, se pueden utilizar métodos basados en la comparación con patrones para determinar volúmenes de microporos y superficies no microporosas de los carbones. Así el método α se basa en la comparación de la isoterma de una muestra con una isoterma patrón de un material no poroso. Se suele aplicar a las isotermas de adsorción de nitrógeno a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ aunque también puede ser aplicado a las isotermas de cualquier adsorbato.

La base del método α desarrollado por Sing (Sing, K.S.W. 1982), es la representación de α (definido como el cociente V_a/V_s donde V_a es el volumen adsorbido a cada presión relativa y V_s es el volumen adsorbido a una presión relativa dada, s). Se toma como presión relativa s un valor de 0,4 ya que a esta presión y para N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, la formación de la monocapa y el llenado de los microporos se han completado, mientras que no da tiempo a que se pueda producir el fenómeno de condensación capilar en los mesoporos.

En este método se representa la adsorción normalizada $\alpha_s = V/V_{0,4}$, donde V es el volumen de gas adsorbido a una P/P_0 determinada y $V_{0,4}$ es el volumen adsorbido a $P/P_0 = 0,4$ obtenida de la isoterma standard, frente a P/P_0 obteniéndose la curva- α_s standard. Esta curva- α_s standard, se utiliza para construir la gráfica- α_s de la isoterma de la muestra objeto de estudio, representándose la cantidad adsorbida a una P/P_0 determinada frente al α_s correspondiente a esa presión relativa. Si una línea recta pasa por el origen indica que la isoterma objeto de estudio es idéntica en forma a la standard; la pendiente de la rama lineal del gráfico- α_s , b_α , es igual a $V_{0,4}$. Para calcular la superficie externa no microporosa, S_{ext} , de la muestra objeto de estudio o muestra test a partir de la pendiente de las graficas- α_s se tiene en cuenta:

$$\frac{b_\alpha(\text{test})}{b_\alpha(\text{standard})} = \frac{V_{0,4}(\text{test})}{V_{0,4}(\text{standard})} = \frac{S(\text{test})}{S(\text{standard})} \quad \text{Ecuación 6}$$

donde S(test) y S(standard) son las superficies externas de la muestra objeto del test y la standard, respectivamente. Conociendo la superficie externa del sólido standard se puede conocer la superficie de la muestra test a partir de la relación de pendientes de las gráficas- α_s mediante

$$S(\text{test}) = \frac{b_a(\text{test})}{b_a(\text{standad})} \times S(\text{standard}) \quad \text{Ecuación 7}$$

3.1.4. Método BJH

Los adsorbentes que presentan isothermas de adsorción de N_2 a -196°C tipo IV, se caracterizan por la presencia de ciclos de histéresis formados entre las ramas de adsorción y desorción, a partir de las cuales es posible la estimación de una distribución de tamaño de poros (PSD) por aplicación de la ecuación de Kelvin (Sing 1982). La dificultad reside en el hecho, de que bajo un punto de vista termodinámico, la ecuación de Kelvin es únicamente aplicable a procesos reversibles. La existencia de ciclos de histéresis presenta el problema de la elección del proceso (adsorción o desorción) que cumplirá esta condición. Generalmente es más apropiado utilizar la rama de desorción de la isoterma que la de adsorción para el cálculo de la PSD de un adsorbente.

El cálculo del tamaño de mesoporos se realiza suponiendo poros con geometría cilíndrica, aplicando la ecuación de Kelvin a los datos de desorción de las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno a -196°C :

$$r_k = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln(P/P_0)} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde γ es la tensión superficial del N_2 ($8,5 \times 10^{-7} \text{ J}\times\text{cm}^{-2}$); V_m es el volumen molar para el N_2 líquido ($34,7 \text{ cm}^3\times\text{mol}^{-1}$); R es la constante de los gases [$8.314 \text{ J}\times(\text{K}\times\text{mol})^{-1}$]; T la temperatura de evaporación del N_2 (-196°C); P/P_0 es la presión relativa del nitrógeno, r_k es el radio Kelvin del poro.

Usando estas constantes para el nitrógeno la ecuación anterior se reduce a:

$$r_k = \frac{4.15}{\log(P_0/P)} \quad \text{Ecuación 9}$$

El radio de Kelvin es el radio de poro en el cual la condensación capilar ocurre a una presión relativa P/P_0 . Antes de que ocurra la condensación capilar ya se ha producido una adsorción previa sobre las paredes del poro y por tanto r_k no representa el radio de poro. Por el contrario, durante la desorción algunas capas quedan adsorbidas sobre las

paredes cuando se produce la evaporación. El radio del poro r_p será:

$$r_p = r_k + t \quad \text{Ecuación 10}$$

donde t es el espesor de la capa adsorbida, es decir, $3,54 (V_{ads}/V_m)$. Para el cálculo de la distribución de tamaño de poros se ha utilizado el método propuesto por Barrett, Joyner y Halenda (BJH), que asume poros con simetría cilíndrica y que cuando la presión relativa inicial es cercana a la unidad, todos los poros están llenos de líquido.

3.2. Estudio de la macro y mesoporosidad: Porosimetría de mercurio

El estudio de la porosidad de los carbones activados se complementa con las técnicas de porosimetría de mercurio y medidas de densidad. Una de las técnicas utilizadas para determinar la meso y macroporosidad es la porosimetría de mercurio. Esta técnica permite conocer el volumen y la distribución de los poros mediante la determinación del volumen de mercurio introducido bajo presión, así como la densidad de partícula. Cuando un sólido se sumerge en un líquido que no moja su superficie, como es el mercurio, no puede entrar en los poros espontáneamente a no ser que se le suministre cierta presión externa que fuerce la entrada en estos. Cuanto menor sea el diámetro del poro, mayor deberá de ser la presión que se haya de suministrar al líquido para que pueda penetrar en la porosidad.

Para la realización de una porosimetría de mercurio el gas es evacuado de la célula que contiene la muestra y el mercurio transferido al sistema bajo vacío. A continuación el mercurio es sometido a presión y obligado a entrar dentro de la muestra. Durante la experiencia se registran los valores de presión ejercida “P” y volumen introducido “V”. Obteniéndose una curva de intrusión-extrusión que permite obtener la distribución del tamaño de poros a través de medidas de penetración de mercurio en el carbón en función de la presión.

La porosimetría de mercurio se fundamenta en la ecuación de Washburn (Washburn, E.W., 1921) que relaciona la presión P que es necesaria para forzar al mercurio a entrar en un poro cilíndrico de radio r:

$$P = \frac{-2\gamma \cos \theta}{r_p} \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde P es la presión ejercida, γ es la tensión superficial del mercurio (480 mNm^{-1}) y θ es el ángulo de contacto sólido líquido (140°). A efectos prácticos podemos tomar la ecuación de Washburn como:

$$r_p \text{ (nm)} = \frac{7300}{P \text{ (atm)}} \quad \text{Ecuación 12}$$

por lo que a presión atmosférica, el Hg llenará los poros con un radio mayor de 7300 nm.

3.3. Medidas de densidad

La densidad verdadera de un sólido poroso es el peso de una unidad de volumen del sólido libre de poros. Normalmente se determina con He (ρ_{He}). La densidad de partícula es el peso de una unidad de volumen del sólido incluyendo poros y fisuras (grietas, etc.) (ρ_{Hg}). Normalmente se determina con Hg. La densidad aparente, ρ_a , normalmente se determina picnométricamente con líquidos.

El volumen total de poros de un carbón activo puede obtenerse a partir de las densidades de helio y mercurio del carbón, puesto que los átomos de helio, debido a su pequeño tamaño, pueden penetrar en los poros más pequeños, y el mercurio no penetra en el sistema poroso a presión atmosférica debido a que no moja los sólidos, así se entiende el fundamento de este procedimiento de cálculo. De esta forma, el volumen total de poros puede calcularse según la expresión:

$$V_T = \frac{1}{\rho_{\text{Hg}}} - \frac{1}{\rho_{\text{He}}} \quad \text{Ecuación 13}$$

La porosidad viene dada por:

$$P(\%) = 100 \times \rho_{\text{Hg}} \times V_T = \left(1 - \frac{\rho_{\text{Hg}}}{\rho_{\text{He}}}\right) \times 100 \quad \text{Ecuación 14}$$

4. Química superficial

La naturaleza química de los carbones activados es un factor muy importante a tener en cuenta cuando se aborda el estudio de las propiedades adsorbentes del material, así como sus propiedades electroquímicas, catalíticas, ácido-base, redox, hidrofílicas e hidrofóbicas, etc. Por este motivo, junto con el estudio de la estructura porosa, el conocimiento de la química superficial de estos materiales es crucial. Las propiedades químico físicas superficiales de los carbones activados están fuertemente influenciados por la presencia de especies químicas enlazadas a los átomos de carbono superficiales. La superficie de los carbones, en particular los átomos de carbono de los bordes de los planos basales, pueden encontrarse combinados en mayor o menor proporción con otros átomos distintos al carbono (heteroátomos), dando lugar a diferentes grupos superficiales. Por otro lado, los átomos de carbono de los planos basales, poseen orbitales π que contienen electrones más o menos deslocalizados dentro de estos planos basales. La presencia o ausencia de los grupos superficiales, así como el mayor o menor grado de deslocalización de los electrones π afecta a las interacciones del carbón con otros elementos o compuestos. Por ejemplo, todos los carbones presentan en principio un carácter hidrófobo, no obstante podemos disminuir este carácter hidrófobo introduciendo grupos superficiales polares (Moreno-Castilla, C. 2004). Esto puede conseguirse por oxidación con algún tipo de agente oxidante.

De entre todos los posibles heteroátomos presentes en la superficie de los carbones activados, cabe destacar el papel que desempeña el oxígeno ya que la presencia de grupos oxigenados determina propiedades del carbón tales como: el pH del punto de carga cero, su carácter como aceptor/donador de electrones y su hidrofobicidad, entre otras. Además, posibilita el anclaje de moléculas funcionales que pueden actuar como ligandos, o bien, pueden incorporar otros materiales como óxidos y nanopartículas. Consecuentemente, afectando en su comportamiento en aplicaciones por ejemplo al ser usado como soporte de catalizadores (Moreno-Castilla, C. et al. 1994). Debido a ello, se han propuesto diferentes metodologías mediante las que modificar el contenido en oxígeno de los carbones activados, así como la naturaleza y concentración de los grupos superficiales presentes. Una de ellas es el tratamiento del carbón activado con diferentes soluciones oxidantes como HNO_3 , H_2O_2 o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, entre otras (Moreno-Castilla, C. et al. 1995).

Los complejos superficiales de oxígeno de los carbones activados han sido estudiados mediante diferentes técnicas experimentales con objeto de conocer la naturaleza química de los mismos, su estabilidad térmica, distribución en la superficie y sus características ácido-básicas. Las técnicas utilizadas han sido diversas, pero aquí nos centraremos en las más importantes e indicaremos los resultados a los que se ha llegado para tener una idea de las características y propiedades de los complejos superficiales de oxígeno. Así, dos técnicas espectroscópicas importantes que dan información tanto desde un punto de vista cualitativo como cuantitativo son la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y la espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS). La estabilidad térmica de los complejos superficiales de oxígeno, así como cierta información sobre la naturaleza de los mismos se puede obtener mediante desorción térmica programada (DTP) y otras técnicas relacionadas. Las características ácido-básicas de los complejos superficiales de oxígeno se pueden conocer mediante valoraciones ácido-básicas, potenciométricas y técnicas microcalorimétricas. Por último, la carga superficial, el punto isoeléctrico y el punto de carga cero se pueden obtener mediante medidas electrocinéticas y de valoraciones másicas. Ambos son complementarios en el caso de carbones porosos. El primer método mide, fundamentalmente, la carga de la superficie más externa de las partículas, mientras que el segundo mide la carga superficial total. El pH en el cual la carga superficial es nula se denomina punto isoeléctrico, pH_{IEP} mientras que la carga superficial total es nula en el punto de carga cero, pH_{PZC} . El conocimiento de estos dos parámetros da una idea de la distribución de la carga superficial de los carbones activados.

Cuando un sólido se sumerge en una disolución acuosa, si éste es insoluble en agua, desarrolla generalmente sobre su superficie una capa eléctrica. En el caso de los materiales carbonosos, la carga eléctrica proviene de la disociación de los complejos superficiales de oxígeno tales como los grupos carboxílicos y fenólicos, o bien de la adsorción de iones presentes en la disolución. En respuesta a los cambios de pH, la superficie desarrolla cargas eléctricas de signo opuesto cuya prevalencia dependerá de la química de la disolución. Así, como se ha dicho la carga (-) proviene de la disociación de grupos $-\text{COOH}$ y $-\text{OH}$ y la carga (+) puede provenir de grupos funcionales tipo pirona o cromeno, o de grupos amino en carbones ricos en N, y de las capas grafénicas que actúan como bases de Lewis dando lugar a

complejos donantes aceptores de electrones con moléculas de H₂O (Radovic, L.R. et al. 2000, Bansal, R.C. et al. 1988, López-Ramón, M.V. et al. 1999, Boehm, H.P. 1994, León-León, C. et al. 1994).

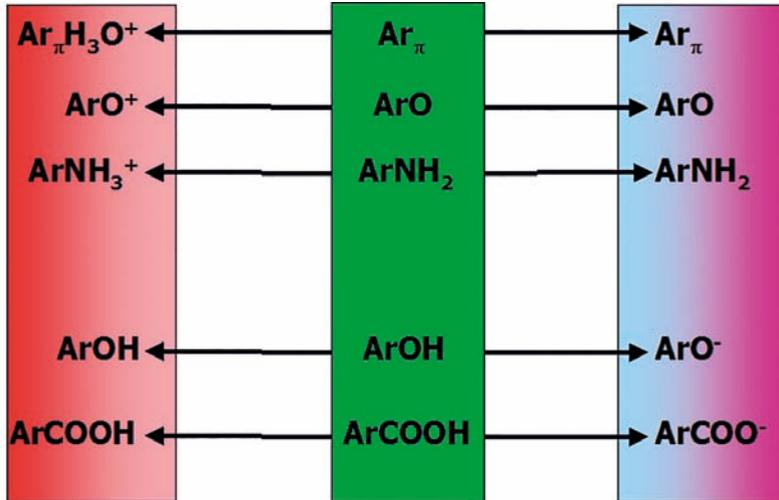


Figura 5. Evolución de los grupos superficiales del carbón en función del pH de la disolución

El modelo usado para describir las interacciones en la interfase sólido-líquido es el denominado modelo de la doble capa eléctrica (DCE) de Gouy-Chapman-Stern-Graham (GCSG) (Hunter, R.J. 1981, Jacobasch, H.J. 1998). La carga existente en la superficie del carbón es compensada por la carga de los iones que se acumulan bajo su influencia en el líquido alrededor de su superficie. Por este efecto, los iones de la solución adyacente a la superficie que tienen una carga opuesta son atraídos electrostáticamente, mientras que los iones que tengan la misma carga que la superficie son repelidos. Esto da lugar a un exceso de iones de signo opuesto o contra iones en las proximidades del sólido (doble capa eléctrica). Como consecuencia de la carga en la interfase existe un potencial electrostático Ψ_0 en la superficie que va disminuyendo con la distancia a esta. Este modelo divide la doble capa eléctrica en las dos partes: I) Una capa de iones de signo contrario al sólido, adsorbidos en su superficie cargada, con un espesor igual al radio del ión atraído, considerando su hidratación si es el caso, y II) una capa difusa en la que coexisten los iones de signos opuestos, pero con predominio de los iones de signo contrario al sólido cuanto más pequeña fuera la distancia a éste, que se extiende

hasta el interior de la solución sin tener un espesor fijo (Stern, O. 1924). El estudio de estos sistemas cargados se puede hacer de diferentes formas, pero en el caso de los materiales de carbón uno de los potenciales eléctricos interfaciales de interés es el denominado potencial zeta. El potencial zeta es el potencial en el plano de cizalladura, es decir allí donde tiene lugar el deslizamiento cuando la partícula cargada se mueve en relación con el líquido (es la diferencia de potencial entre el extremo de la capa fijada a la superficie y cualquier otro punto de la solución de electrolito sin influencias eléctricas de la superficie) (Jacobasch, H.J. 1998). El comportamiento de las partículas cargadas en un líquido bajo estas condiciones está regido por la densidad de carga en el plano de cizalladura y no por la densidad de carga en la superficie del sólido. El potencial zeta se mide mediante electroforesis.

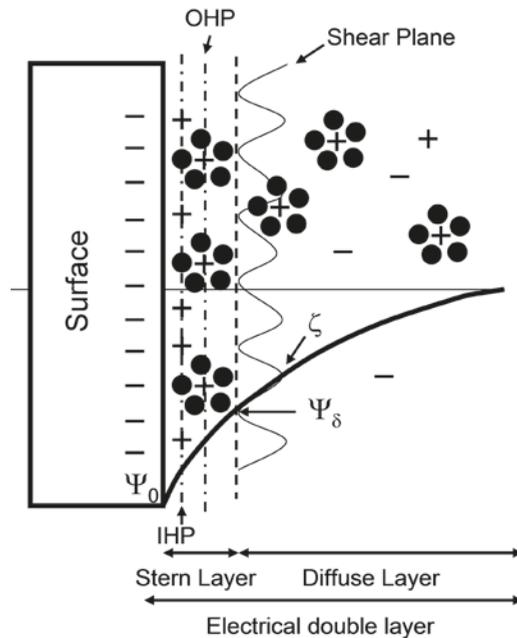


Figura 6. Modelo de Gouy-Chapman-Stern-Graham (GCSG) de la doble capa eléctrica

El punto de pH en el que la carga superficial es nula se denomina punto isoeléctrico pH_{IEP} (pH en el cual el potencial zeta es 0). Los carbones de alta temperatura tienen un $\text{pH}_{\text{IEP}} > 7$, mientras que los carbones de baja temperatura tienen un $\text{pH}_{\text{IEP}} < 7$. Aunque la técnica electroforética

da la carga en el plano de deslizamiento, sin embargo, se suele tomar como una medida de la carga sobre la superficie externa de las partículas. Por tanto el pH_{IEP} sería el pH en el cual la superficie más externa de las partículas de carbón se encuentra con carga cero. Un método alternativo y en muchas ocasiones complementario (sobre todo en el caso de materiales carbonosos porosos con alta área superficial) al método electroforético es el método de valoraciones potenciométricas. Este método permite conocer el punto cero de carga pH_{PZC} . Se puede definir el pH_{PZC} como el pH al cual la carga de la superficie total (externa + interna) de las partículas de carbón es nula. Por tanto el conocimiento de los valores de pH_{IEP} y pH_{PZC} nos da una idea de la distribución de las cargas superficiales entre la superficie más externa y la superficie interna.

Cuando el carbón activado se encuentra en contacto con agua, la carga superficial de los grupos superficiales, va a depender del pH de la disolución. Así, el pH para el que la densidad superficial de carga positiva es igual a la densidad superficial de carga negativa recibe el nombre de pH del punto cero de carga (pH_{PZC}) (Leon, C.A et al. 1992, Noh, J.S. et al. 1989). En aquellos casos en los que el pH de la disolución sea superior al pH_{PZC} , el carbón presentara carga superficial negativa, mientras que para valores de pH inferiores al pH_{PZC} , el carbón presentará carga superficial positiva (Radovic, L.R. 2000). Los carbonos ácidos se denominan carbonos L y tienen su $\text{pH}_{\text{PZC}} < 7$, mientras que los básicos, o H, tienen su $\text{pH}_{\text{PZC}} > 7$.

Boehm propuso la valoración selectiva como método para caracterizar los grupos superficiales de oxígeno, tomando bases de distinta fortaleza, NaOH, Na_2CO_3 y NaHCO_3 , y como ácido el clorhídrico (Boehm, H.P. 1966, Boehm, H.P. 2002). Los grupos superficiales fuertemente ácidos como los carboxílicos se neutralizan con NaHCO_3 , el NaOH neutraliza los grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos y el Na_2CO_3 neutraliza los grupos carboxílicos y lactónicos. Los grupos básicos presentes en la superficie se neutralizan con HCl.

La caracterización de los grupos funcionales superficiales presentes en los carbonos activados mediante FTIR, se basa en los mismos principios del análisis funcional tradicional de la química orgánica. Así, a cada grupo se le asocia una o varias bandas características, sin embargo, los valores característicos de número de onda (cm^{-1}) de los grupos funcionales de los carbonos activados, a los cuales aparece una determinada banda en el espectro, puede variar respecto del

correspondiente valor que presenta el grupo aislado (Moreno-Castilla, C et al. 1997). Lo anterior es debido a la alta conjugación o efecto de matriz que se presenta en la superficie de estos materiales. Otro aspecto experimental a tener en cuenta es la gran absorción de la radiación que presentan los materiales de carbón y que obliga a una gran dilución de la muestra, en el caso más tradicional de preparación de pastillas con KBr (Zawadzki, J. 1978). Sin duda que esta dilución produce una pérdida o minimiza la intensidad de ciertas bandas. Por lo anterior es que se reporta la conveniencia de usar metodologías no tradicionales para obtener el espectro FTIR en carbones activados, como son las técnicas de reflectancia difusa (DRIFT) ó el uso del detector fotoacústico (Fanning, P.E et al. 1993).

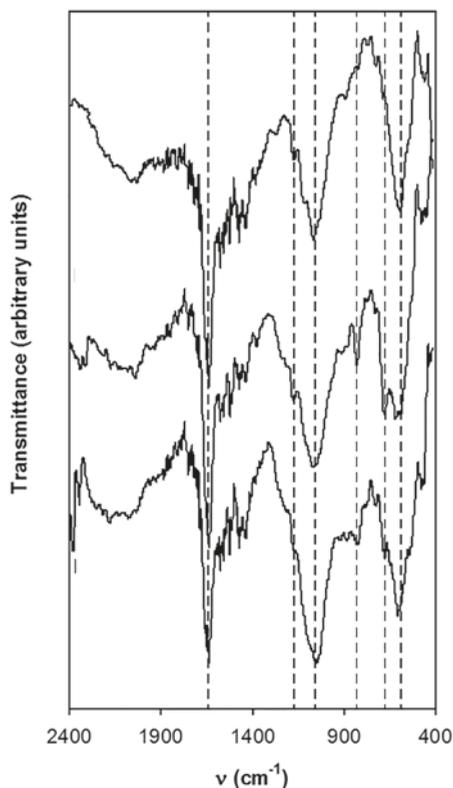


Figura 7. Espectros FTIR de materiales de carbón.

La calorimetría es una técnica de carácter básicamente termodinámico que permite conocer la cantidad de calor que se involucra en un determinado proceso y está relacionado con el contenido energético

del sistema que se estudia. La calorimetría de inmersión proporciona, de forma indirecta, una medida de la energía de adsorción. La energía (o entalpía) de inmersión se define como el cambio de energía (o entalpía), a temperatura constante, cuando la superficie de un sólido está completamente inmersa en un líquido mojante, en el cual el sólido es insoluble y no reacciona con él (Denoyel, R. et al. 1993, Bansal, R.C. et al. 1988).

Las técnicas calorimétricas son una de las más empleadas en la caracterización de los sistemas que generan o absorben energía térmica. La calorimetría de inmersión se emplea tanto para la caracterización física (propiedades texturales) como para la caracterización química de los carbones activados. Empleando líquidos de distinto tamaño molecular se puede determinar la distribución del tamaño de poro que presentan las muestras (Stoeckli, F. et al. 1995). Por otro lado, si se comparan las entalpías de inmersión obtenidas usando líquidos que difieren en su polaridad se puede obtener una visión de la química superficial del sólido (Groszek, A.J. 1987). Dependiendo del objetivo si es para caracterización química o textural, los factores a tener en cuenta para seleccionar un líquido de inmersión son: las propiedades de mojabilidad con respecto al sólido estudiado, su polaridad, tamaño molecular, forma, presión de vapor de saturación a la temperatura de inmersión y su correspondiente entalpía de vaporización.

Mediante desorción térmica programada (DTP), es posible caracterizar los grupos funcionales superficiales de los carbones activados, teniendo en cuenta que el tratamiento térmico, en atmósfera inerte, de estos materiales genera diferentes reacciones de descomposición. Así, los complejos superficiales de oxígeno son eliminados en forma de CO y CO₂ fundamentalmente (también aparece H₂O). El CO₂ proviene de la eliminación de los grupos carboxílicos, lactónicos y anhídridos, mientras que el CO de la eliminación de grupos anhídridos, fenólicos, quinónicos y éteres, alcohol, semiquinona, hidroquinona... (Zielke, U. et al. 1996). El H₂O puede provenir de agua fisisorbida, que se desorbe a aprox. 120°C, pero la que interesa es la producida de la deshidratación por ejemplo de dos grupos funcionales carboxílicos muy próximos para dar lugar a la formación de un anhídrido. Estos anhídridos se pueden formar durante el tratamiento térmico. Los gases que se van produciendo en el reactor son analizados mediante espectrometría de masas y de esta forma se conoce su concentración en función de la temperatura. De esta forma, es posible identificar la naturaleza y concentración de los grupos funcionales superficiales.

Esta técnica se conoce como DTP-EM (TPD-MS). Los perfiles suelen ser asimétricos presentando varios picos y hombros lo cual es indicativo de que existen sobre la superficie del sólido complejos superficiales de oxígeno químicamente diferentes y/o bien que son químicamente iguales pero se encuentran sobre sitios superficiales que son energéticamente diferentes.

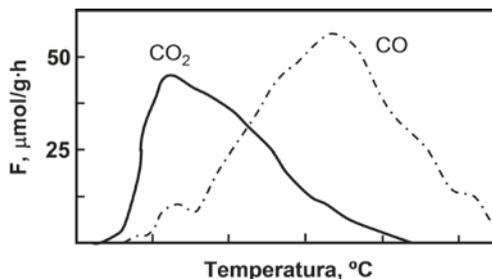


Figura 8. Perfil de desorción térmica programada de una fibra de carbón.

Los grupos carboxílicos son los más inestables térmicamente y esta estabilidad varía con la fortaleza ácido del mismo. Los más fuertes desplazan su máximo de adsorción a temperaturas más bajas. Es de esperar que los carboxílicos se descompongan alrededor de unos 300 °C ya que el benzoico se descompone dando CO_2 a unos 330 °C (Otake, Y. et al. 1993, Zielke, U. et al. 1996). Las lactosas y anhídridos descomponen a más altas temperaturas. Así los anhídridos deben descomponer dando CO y CO_2 y posiblemente lo hagan alrededor de 700 °C pues por ejemplo el anhídrido ftálico descompone dando CO y CO_2 a alrededor de 680 °C. Estos anhídridos se pueden formar durante el calentamiento a partir de dos carboxílicos adyacentes por deshidratación a más bajas temperaturas (Otake, Y. et al. 1993, Zielke, U. et al. 1996, Marchon, B. et al. 1988). Los fenoles, quinonas y carbonilos descomponen dando CO a temperaturas de 600-900 (Zielke, U. et al. 1996).

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es uno de los métodos de caracterización de superficies ampliamente utilizado hoy en día, se engloba dentro de las técnicas de espectroscopias electrónicas. Esta técnica se basa en la emisión de electrones de las capas más internas de un átomo cuando éste es irradiado con un haz de longitud de onda lo suficientemente pequeña. La capacidad de análisis de esta técnica se basa en que la energía cinética de los electrones emitidos está relacionada con la energía de enlace de

dicho electrón al átomo del que procede. La aplicación de la técnica XPS a la caracterización superficial se basa en el hecho de que la interacción de los electrones con la materia es muy fuerte, mientras que las energías de los electrones emitidos son relativamente bajas por lo que son detenidos fácilmente por la materia. Sólo los electrones emitidos en las capas más cercanas a la superficie pueden alcanzar el detector para ser analizados. Por ello, es una técnica de análisis fundamentalmente superficial.

Esta técnica permite analizar muestras sólidas, tanto cualitativa como cuantitativamente, permitiendo discriminar en muchos casos entre los diferentes estados de oxidación de un elemento químico e incluso apreciar diferencias energéticas según el entorno en que se encuentre el átomo (Takahagi, T et al. 1984, Perry, D.L. 1983). Esta técnica puede contribuir a la asignación de los picos obtenidos por desorción térmica programada con las posibles especies superficiales (Marchon, B. et al. 1988).

La espectroscopia Raman es una técnica que ha demostrado ser muy adecuada para muchas de las necesidades de la caracterización de los materiales de carbón. Está particularmente indicado para la caracterización de la morfología molecular de los materiales de carbono, Figura 9.

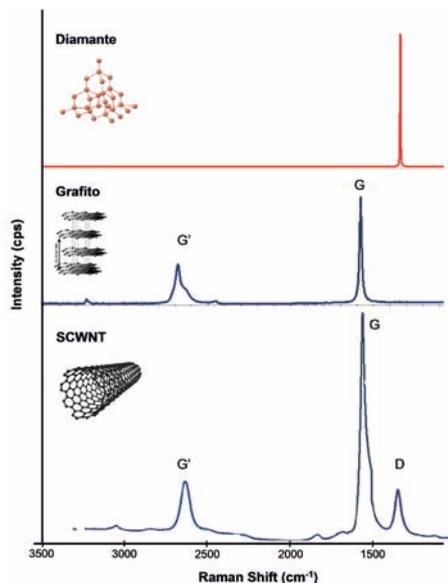


Figura 9. Espectro Raman para diferentes formas de carbono.

Esta técnica espectroscópica es más sensible a los enlaces covalentes altamente simétricos con poco o nada de momento dipolar natural. Los enlaces carbono-carbono que componen estos materiales se ajustan a este criterio perfectamente y como resultado la espectroscopía Raman es muy sensible a estos materiales y por tanto, capaz de proporcionar una gran información acerca de su estructura. La espectroscopía Raman es útil para discernir incluso pequeños cambios en la estructura de materiales de carbono tales como nanotubos, grafenos... (Singh, D.K. 2009) por lo que es una herramienta muy valiosa en la caracterización de estos nanomateriales. Cada banda en el espectro Raman se corresponde directamente con una frecuencia de vibración específica de un enlace dentro de la molécula. La frecuencia vibracional y por lo tanto la posición de la banda Raman es muy sensible a la orientación de las bandas y el peso de los átomos en cada extremo del enlace (Gardiner, D.J. 1980, Gardiner, D.J. 1982).

5. Bibliografía

ATKINSON, D., MCLEOD, A.I., SING, K.S.W., CAPON, A. (1982) "Physical adsorption and heat of immersion studies of microporous carbons" *Carbon* 20 (4), pp. 339-343

BANSAL, R.C., DONNET, J.B. AND STOECKLI, F. (1988) "Active Carbon". Marcel Dekker Inc, New York.

BANSAL, R.C., DONNET, J.B., STOECKLI, F. (1988) "A review of: Active Carbon" *Journal of Dispersion Science and Technology* 11 (3) pp. 482.

BARRETT, E.P., JOYNER, L.G., HALENDA, P.P. (1951) "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms" *J. Am. Chem. Soc.* 73(1) pp 373-380.

BOEHM, H.P. (1966) "Chemical Identification of Surface Groups" *Advances in Catalysis* 16 (1) 179-274.

BOEHM, H.P. (1994) "Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons" *Carbon* 32 (5) pp. 759-769.

BOEHM, H.P. (2002) "Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment" *Carbon* 40 (2) 145-149.

BRUNAUER, S., DEMING, L.S., DEMING, W.E., TELLER, E. (1940) *J. Am. Chem. Soc.*, 62, pp 1723-1732

- BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E. (1938). "Adsorption of gases in multimolecular layers" *Journal of the American Chemical Society* 60 (2) , pp. 309-319
- CARRASCO-MARÍN, F., ÁLVAREZ-MERINO M.A. AND MORENO-CASTILLA C. (1996) "Microporous activated carbons from a bituminous coal" *Fuel*, 75(8), pp. 966-970.
- CARRASCO-MARÍN, F., MUEDEN, A., CENTENO, T.A., STOECKLI, F., MORENO-CASTILLA, C. (1997) "Water adsorption on activated carbons with different degrees of oxidation" *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* 93 (12), pp. 2211-2215
- DENOYEL, R., FERNÁNDEZ-COLINAS, J., GRILLET, Y., ROUQUEROL, J. (1993) "Assessment of the surface area and microporosity of activated charcoals from immersion calorimetry and nitrogen adsorption data" *Langmuir* 9 (2) pp. 515-518.
- DUBININ, M. M. (1965). Modern state of micropore filling theory for gas adsorption on carbonaceous adsorbents. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 39, pp 1305-1317.
- DUBININ, M. M. (1985) "Generalization of the theory of volume filling of micropores to nonhomogeneous microporous structures" *Carbon* 23 (4) pp. 373-380
- DUBININ, M.M. (1960), "Investigation of the porous structure of solids by sorption methods. The application of various methods in studies of the structure of intermediate and macropores of activated carbon". *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 34, pp. 2019-2029.
- FANNING, P.E. VANNICE, M.A. (1993) "A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation" *Carbon* 31 (5) pp. 721-730.
- GARDINER, D.J. (1980) "Raman spectrometry" *Analytical Chemistry* 52 (5) pp. 96R-100R
- GARDINER, D.J. (1982) "Raman spectrometry" *Analytical Chemistry* 54 (5) pp. 165R-170R
- GREGG, S.J. AND SING, K.S.W. (1982) "Adsorption, surface and porosity". 2nd ed. Academic Press Inc., Orlando.
- GROSZEK, A.J. (1987) "Graphitic and polar surface sites in carbonaceous solids" *Carbon* 25 (6) 717-722.

HUNTER, R. J. (1981) "Zeta potencial in colloid science: Principles and applications", Academic Press, New York.

IUPAC (1997). "Compendium of chemical terminology: the gold book", 2^a ed, McNaught, A.D. and Wilkinson, A. Blackwell Scientific Publications, Oxford

JACOBASCH, H.J., SIMON, F., WEIDENHAMMER, P. (1998) "Adsorption of ions onto polymer surfaces and its influence on zeta potential and adhesion phenomena" *Colloid and Polymer Science* 276 (5) pp. 434-442.

LEÓN Y LEÓN, C., RADOVIC, L.R., (1994) "Interfacial Chemistry and electrochemistry of carbon surfaces" *Chemistry and Physics of Carbon*, 24 pp.213-310.

LEÓN, C.A., SOLAR, J.M., CALEMMMA, V., RADOVIC, L.R. (1992) "Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon" *Carbon* 30 (5) pp. 797-811.

LINARES-SOLANO, A. LOZANO-CASTELLÓ, D. LILLO-RÓDENAS, M. A. AND CAZORLA-AMORÓS D. Carbon Activation by Alkaline Hydroxides Preparation and Reactions, Porosity and Performance (2007). *Chemistry and Physics of Carbon*. Radovic, L.R. Ed, Marcel Dekker, Inc.: New York, 30, pp. 1-62

LÓPEZ-RAMÓN, M.V., STOECKLI, F., MORENO-CASTILLA, C., CARRASCO-MARÍN, F. (1999) "On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques" *Carbon* 37 (8) p. 1215-1221.

MARCHON, B., CARRAZZA, J., HEINEMANN, H., SOMORJAI, G. A. (1988) "TPD and XPS studies of O₂, CO₂, and H₂O adsorption on clean polycrystalline graphite" *Carbon* 26 (4) pp. 507-514.

MARSH H, RODRÍGUEZ-REINOSO F. (2006) *Activated carbon*. Elsevier Science & Technology Books.

MENÉNDEZ-DÍAZ, J.A. AND MARTÍN-GULLÓN, I. (2006) Chapter 1. Types of carbon adsorbents and their production *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. T. J. Bandosz, Ed. Elsevier, pp. 1-48.

MORENO-CASTILLA, C. (2004) "Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials" *Carbon* 42 (1) pp. 83-94.

MORENO-CASTILLA, C., CARRASCO-MARÍN, F. MUEDEN, A. (1997) "The creation of acid carbon surfaces by treatment with $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ " Carbon 35 (10-11) pp. 1619-1626.

MORENO-CASTILLA, C., FERRO-GARCÍA, M. A., JOLY, J. P., BAUTISTA-TOLEDO, I., CARRASCO-MARÍN, F., RIVERA-UTRILLA, J. (1995) "Activated Carbon Surface Modifications by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments" Langmuir 11 (11) pp. 4386-4392.

MORENO-CASTILLA, C., FERRO-GARCÍA, M. A., RIVERA-UTRILLA, J., JOLY, J. P. (1994) "A TPD Study of Chromium Catalysts Supported on an Oxidized and Nonoxidized Activated Carbon" Energy & Fuels 8 (6) pp. 1233-1237.

NOH, J.S., SCHWARZ, J.A. (1989) "Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration" Journal of Colloid and Interface Science 130 (1) 157-164.

OTAKE, Y., JENKINS, R.G. (1993) "Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment" Carbon 31 (1) pp.109-121.

PERRY, D.L., GRINT, A. (1983) "Application of XPS to coal characterization" Fuel 62 (9), 1024-1033.

RADOVIC, L.R., MORENO-CASTILLA, C., RIVERA-UTRILLA, J. (2000) "Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions" Chemistry and Physics of Carbon 27 pp. 227-405.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F., GARRIDO, J., MARTÍN-MARTÍNEZ, J.M., MOLINA-SABIO, M., TORREGROSA, R. (1989) "The combined use of different approaches in the characterization of microporous carbons". Carbon 27 (1), pp. 23-32

ROUQUEROL, J. AND SING, K "Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications", Academic Press (1999).

RUSZINSKI, W. AND EVERETT, D. H. (1992) "Adsorption of gases on heterogeneous surfaces", Academic Press, San Diego.

SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.S., ROUQUEROL, J. AND SIEMIENIEWSKA, T. (1985) "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to

the determination of surface area and porosity". Pure and Applied Chemistry, 57, pp. 603-619.

SINGH, D.K., IYER, P. K., GIRI, P. K (2009) "Optical Signature of Structural Defects in Single Walled and Multiwalled Carbon Nanotubes" Journal of Nanoscience and Nanotechnology 9 (1) pp. 1-6

STERN O. (1924) Z. Elektrochem. Angew. Chem. 30,508 .

STOECKLI, F., CENTENO, T.A., DONNET, J.B., PUSSET, N., PAPIRER, E. (1995) "Characterization of industrial activated carbons by adsorption and immersion techniques and by STM" Fuel 74 (11) pp.1582-1588.

STOECKLI, F.; REBSTEIN, P.; BALLERINI, L. (1990) "On the assessment of microporosity in active carbons, a comparison of theoretical and experimental data" Carbon 28 (6) pp. 907-909

TAKAHAGI, T., ISHITANI, I. (1984) "XPS studies by use of the digital difference spectrum technique of functional groups on the surface of carbon fiber" Carbon 22 (1) pp. 43-46.

WASHBURN, E.W. (1921). "The Dynamics of Capillary Flow". Physical Review 17 (3): 273-283

ZAWADZKI, J. (1978) "IR spectroscopy studies of oxygen surface compounds on carbon" Carbon 16 (6) pp. 491-497.

ZIELKE, U., HÜTTINGER, K. J., HOFFMAN, W. P. (1996) "Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry" Carbon 34 (8) pp. 983-998.



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.

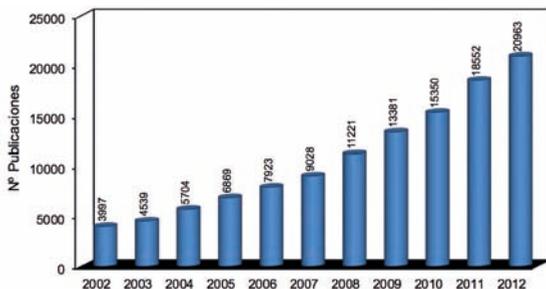


Figura 1. Número de publicaciones en los últimos 10 años en las que los materiales de carbón son utilizados en catálisis (fuente Scopus).

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.

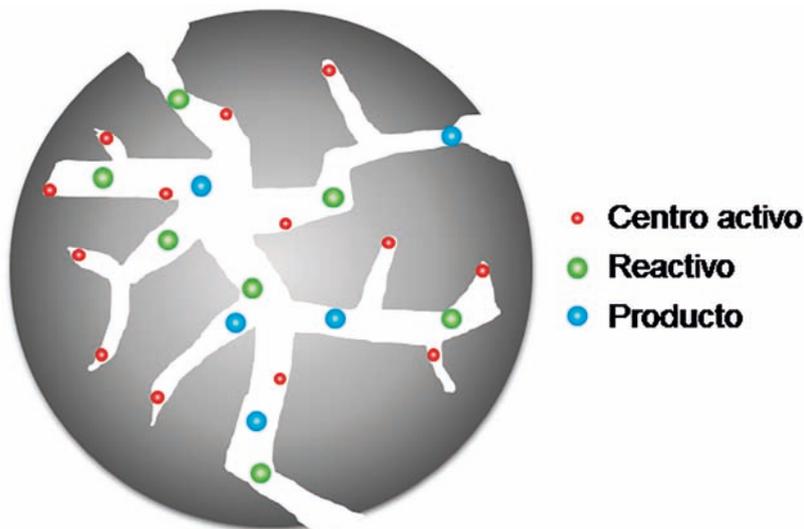


Figura 2. Representación de una partícula porosa de catalizador con una distribución aleatoria de centros activos.

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).

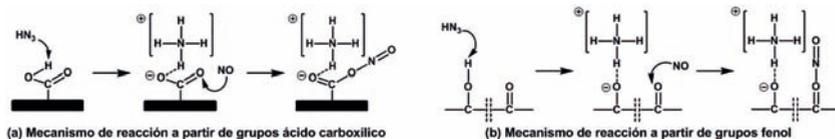


Figura 4. Esquema de la reducción de NO con NH_3 usando carbón como catalizador. Formación de intermedios superficiales a partir de (a) grupos carboxílicos o (b) fenoles. Adaptado de [19].

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].

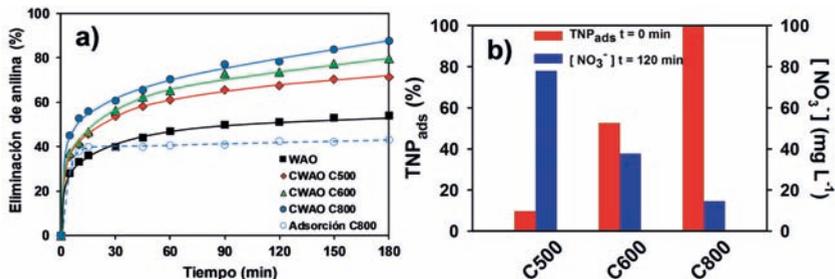
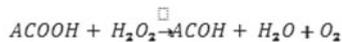
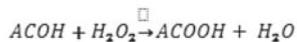


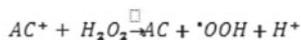
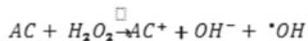
Figura 5. (a) Eliminación de anilina por adsorción, WAO y CWAO usando carbones activados con diferente porosidad. (b) Eliminación de TNP y concentración de nitratos formados tras la oxidación de TNP. Adaptado de [36, 37].

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 en 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 los 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 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ [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, titanía, 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 acetilacetonatos. 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).

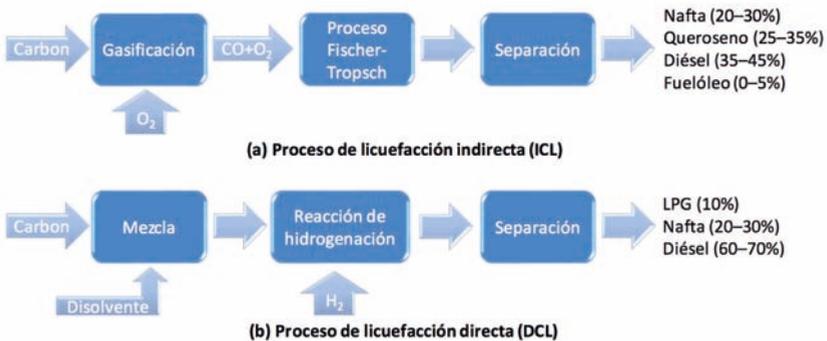


Figura 6. Esquemas del proceso de licuefacción (a) indirecta y (b) directa de carbones minerales.

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.



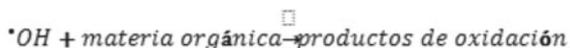
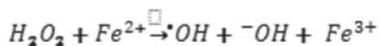
Figura 7. Distintas etapas en la preparación de monolitos de cordierita recubiertos con carbón. De izquierda a derecha: monolito de cordierita, recubierto con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, tras la deposición de Ni, tras el crecimiento de CNFs y detalle de las CNFs (imagen de SEM).

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].

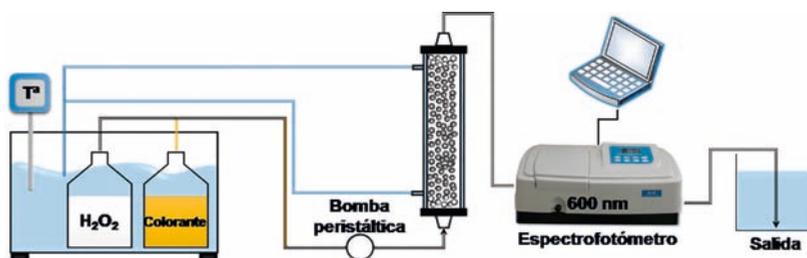


Figura 8. Sistema experimental usado en tratamientos tipo-Fenton en continuo usando catalizadores Fe/C. Adaptado de [119].

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 dónde 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.

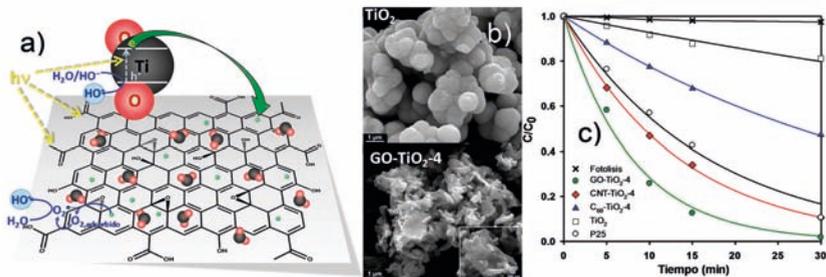


Figura 9. (a) Nanopartículas de TiO_2 sobre una lámina de GO y formación de radicales a partir de agua y oxígeno adsorbido. (a) Morfología de TiO_2 con y sin 4% de GO. (b) Degradación fotocatalítica de naranja de metilo con radiación UV-Vis. Adaptado de [138, 142].

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 $\text{C}=\text{C}$ está favorecida termodinámicamente frente a la del enlace $\text{C}=\text{O}$, 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 $\text{C}=\text{O}$ [146]. Mientras que el grafito favorece la formación de especies $\text{Ru}^{\text{n-}}$ y la zirconia de pares $\text{Ru}^0/\text{Zr}^{\text{n+}}$, 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].

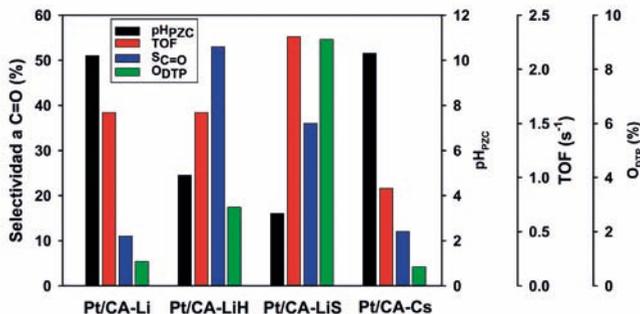


Figura 10. Influencia de la textura porosa, química superficial, tamaño de partícula de Pt, sobre la actividad (TOF) y selectividad al enlace C=O para catalizadores Pt/aerogel de carbón. (CA-Li soporte mesoporoso, CA-Cs soporte macroporoso, H – tratamiento de oxidación con H_2O_2 , S – oxidación con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

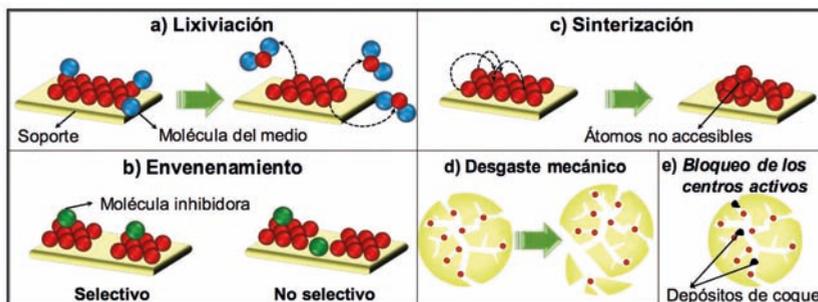


Figura 11. Causas que producen la desactivación de catalizadores soportados sobre materiales de carbón.

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.



CAPÍTULO VII

Participación del Carbón Activado en procesos de eliminación de fármacos presentes en las aguas

**Manuel Sánchez-Polo. José Rivera-Utrilla, Inmaculada
Velo-Gala, Jesús J. López-Peñalver, Raúl Ocampo-Pérez**

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias,
Universidad de Granada

1. Contaminación del agua

El agua es el compuesto químico más abundante de la biosfera, además de ser una de las sustancias más importante del medio natural, es imprescindible para el sustento de la vida en nuestro planeta. Existen unos reservorios de agua entre los que circula dicho recurso, estimándose que la cantidad total de agua en nuestro planeta es de unos 1190 mil billones de m³. A pesar de este enorme volumen, apenas el 3% se encuentra como agua dulce y, de esta última, la mayor parte está almacenada en forma de hielo en los casquetes polares y glaciares, mientras que el resto se encuentra como agua subterránea o superficial. En la naturaleza, el agua, generalmente, no se encuentra pura, sino que suele estar acompañada de otras sustancias. El agua transporta compuestos químicos disueltos, desde materia inorgánica hasta microorganismos. Su rol único, en términos de transporte, se debe a sus especiales características que le dan unas propiedades adecuadas para poder disolver determinadas sustancias químicas, especialmente aquellas que puedan mantener una fuerte interacción con moléculas polares.

Un contaminante se define como “una sustancia que aparece en el ambiente, al menos en parte, como resultado de las actividades humanas, y que tiene un efecto nocivo sobre el entorno”. El término contaminante es muy amplio y se refiere a una gama de compuestos que incluyen desde los nutrientes, que dan lugar a un enriquecimiento del ecosistema, a compuestos tóxicos que pueden ser carcinogénicos (causantes de cáncer), mutagénicos (causan daño a los genes) o teratogénicos (causan anomalías a embriones en desarrollo). Una de las clasificaciones de contaminantes más ampliamente usada es aquella que los divide en dos grandes grupos, aquellos que afectan al medio físico y los que son directamente tóxicos a los organismos.

La contaminación ambiental del sistema terrestre por contaminantes es un fenómeno ampliamente extendido, puesto que se utiliza un elevado número de compuestos orgánicos e inorgánicos en una gran diversidad de aplicaciones. A ellos hay que añadir todos aquellos productos vertidos como subproductos no deseados generados en diversos procesos tecnológicos. A toda alteración de las condiciones físico-químicas del entorno acuático se le denomina “*contaminación acuática*”. Los desechos vertidos a las aguas se pueden clasificar en tres grandes grupos: domésticos, industriales y agrícolas.

Actualmente, existe un creciente interés por la aparición de nuevos compuestos químicos potencialmente peligrosos para la salud humana y de los ecosistemas (Hughes, Kay et al. 2013). A dichos compuestos se les denomina contaminantes emergentes y, aunque su presencia en el medio ambiente no es nueva, sí lo es la preocupación por las consecuencias que pueda tener su presencia en el medio ambiente. Los daños que pueden causar resultan difíciles de precisar por motivos tales como las pequeñas concentraciones en las que están presentes, la simultaneidad con otros compuestos en el medio, el desconocimiento de sus productos de degradación y su potencial efecto acumulativo, entre otros. Estos contaminantes, en su mayoría compuestos orgánicos, se liberan de forma continua en el medio ambiente como consecuencia de su uso en la industria, la atención médica, la agricultura, los bienes de consumo y la actividad en el hogar. En el conjunto de contaminantes emergentes están incluidos gran variedad de compuestos de uso habitual como son aditivos para combustibles, productos de cuidado personal, pesticidas, tensoactivos, productos farmacéuticos, etc. (Gros, Petrovic et al. 2008, Pal, Gin et al. 2010).

La consideración de algunos de ellos como contaminantes emergentes es relativamente reciente, especialmente los denominados como Productos Farmacéuticos y de Cuidado Personal (Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs) (Mompelat, Le Bot et al. 2009, Pal, Gin et al. 2010, Ortiz de García, Pinto Pinto et al. 2013).

Los PPCPs engloban, en general, a un gran número de compuestos químicos orgánicos, ampliamente consumidos por la sociedad moderna, y en el que se incluyen cosméticos (cremas, perfumes, maquillajes), productos de uso doméstico (desengrasantes, limpia cristales, detergentes) y, principalmente, productos farmacéuticos de muy diversa índole que son utilizados en el tratamiento y la prevención de las enfermedades en seres humanos y en animales.

La escalada en el número y cantidad de medicamentos consumidos, así como la necesidad de obtener nuevas moléculas biológicamente activas, han traído consigo la fabricación de decenas de miles de nuevas y complejas sustancias químicas que son introducidas en el medio ambiente en grandes cantidades, y de las que se desconoce, incluso, su comportamiento químico y mucho más su impacto ambiental. Entre los fármacos que han sido detectados en los sistemas acuáticos, por su potencial peligrosidad, destacan los anticonceptivos, analgésicos,

antiinflamatorios, esteroides, antibióticos, antiepilépticos, beta-bloqueantes y medios de contraste utilizados en las exploraciones con fines diagnósticos (Hernando, Mezcua et al. 2006).

2. Detección de fármacos en las aguas

La contaminación producida por productos farmacéuticos en aguas superficiales y subterráneas ha sido reconocida por muchos países como un problema medioambiental, que ha conducido a un área de estudio denominado PIE (Pharmaceuticals in the Environment). La industria farmacéutica les denomina APIs (Active Pharmaceutical Ingredients) para indicar que son activos farmacológicamente, resistentes a la degradación, altamente persistentes en el medio acuático y, potencialmente, pueden producir efectos adversos en los organismos acuáticos, así como un impacto negativo en la salud humana.

Los fármacos son un grupo de sustancias químicas que tienen propiedades terapéuticas. La mayoría de ellos son compuestos orgánicos de masa molecular menor de 500 daltons. Estos compuestos presentan una serie de características que les hace diferentes a los contaminantes químicos industriales convencionales, como son:

- Las sustancias farmacológicamente activas incluyen compuestos formados por moléculas grandes y químicamente complejas, pero muy diferentes en peso molecular, estructura, funcionalidad y forma.
- Son moléculas polares y tienen más de un grupo ionizable. El grado de ionización y sus propiedades dependen del pH del medio. Son moderadamente solubles en agua y, por lo tanto, lipofílicas.
- La persistencia en el medio ambiente puede ser elevada. Así, para fármacos como la eritromicina, ciclofosfamida, naproxeno, sulfametoxazol, se ha demostrado una permanencia de hasta un año y para otros fármacos como el ácido clofíbrico dicha permanencia es más elevada, permaneciendo en el medio inalterado hasta dos años, pudiendo acumularse en niveles biológicamente activos.

El fármaco, una vez administrado, puede ser excretado sin sufrir ninguna transformación, o bien puede ser metabolizado mediante reacciones bioquímicas, cuyo mecanismo consta, principalmente, de dos fases: (I) Fase I, donde sufren reacciones de oxidación, reducción, hidrólisis, alquilación y (II) Fase II, donde se forman conjugados de glucurónidos o sulfatos que son excretados, en forma de derivados más polares e hidrofílicos, lo que facilita su excreción, bien como únicometabolito o como una mezcla de ellos.

Las vías por las que se incorporan estos compuestos al ambiente son, principalmente, dos: (I) La primera de ellas, es la incorporación directa a través de los residuos urbanos; (II) la segunda vía, más complicada y de momento inevitable, es la incorporación al medio, después de su consumo por los animales o por el hombre, a través de las heces o la orina.

En la Figura 1 se muestran las posibles rutas de entrada de los compuestos farmacéuticos, y otros productos de higiene personal, en las aguas. Después de su liberalización en los sistemas de alcantarillado, terminan en las plantas de tratamiento de aguas residuales y, finalmente, en los sistemas acuáticos, en donde se han detectado una amplia variedad de estos compuestos y sus metabolitos, originando una mezcla compleja de compuestos que pueden tener efectos sinérgicos. Así, puede ocurrir que algunos de los metabolitos formados sean más bioactivos que el fármaco precursor.

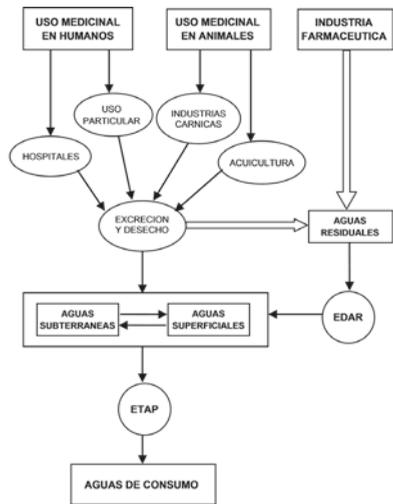


Figura 1. Ruta y origen de los compuestos farmacéuticos en las aguas.

Por otro lado, los fármacos utilizados en medicina veterinaria son excretados al suelo, o directamente a las aguas superficiales, sin pasar por las plantas depuradoras, por lo que su control y seguimiento, una vez liberados, son mucho más difíciles. Por ello, el suelo puede actuar como una fuente de contaminación del medio acuático, ya que la mayoría de estos compuestos y sus metabolitos son solubles en agua, en donde, alrededor de un 90% de la dosis suministrada es excretada por la orina y hasta el 75% por las heces de los animales. Además, en la ganadería intensiva, estos medicamentos son susceptibles de entrar al medioambiente indirectamente a través de la aplicación de estiércol y purinas como fertilizantes y pasar a través de la cadena trófica al hombre. Finalmente, en las piscifactorías, los medicamentos usados pueden ser liberados directamente a las aguas superficiales.

Por desgracia, algunos de estos fármacos no son completamente eliminados en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs). Estudios recientes han demostrado que los sistemas de tratamiento convencionales, basados, principalmente, en el uso de microorganismos, resultan inadecuados para destruir de forma efectiva este tipo de compuestos orgánicos, debido a su compleja estructura molecular y a las bajas concentraciones en las que se encuentran (Carballa, Omil et al. 2004, Trenholm, Vanderford et al. 2006). Así, en algunos casos, el porcentaje de compuesto que se elimina puede ser inferior al 10%. Los fármacos encontrados con mayor frecuencia en los efluentes de las plantas de tratamiento son: antibióticos, antiácidos, esteroides, antidepresivos, analgésicos, antiinflamatorios, antipiréticos, betabloqueantes, antilipemiantes, tranquilizantes y estimulantes. Estos fármacos terminan en las aguas superficiales y aguas subterráneas de muchos países Europeos como Alemania, Holanda, Suiza, Italia, España, así como en Estados Unidos, Canadá y Brasil. Concretamente, en España, en el río Ebro, se ha identificado la presencia de unos 20 medicamentos en los 18 puntos de muestreo estudiados. Las concentraciones de fármacos detectados en este río son similares al nivel medio europeo. En la Tabla 1, se recogen las concentraciones máximas de fármacos detectadas en aguas superficiales por diferentes autores (Khan and Ongerth 2002, Larsen, Lienert et al. 2004, Petrovic, Hernando et al. 2005, Jjemba 2006).

Tabla 1. Concentraciones de fármacos detectadas en aguas superficiales.

Tipo de fármaco	Sustancia detectada	Concentración Máxima (ng/L)
Antibióticos	Cloranfenicol	355
	Clortetraciclina	690
	Ciprofloxacín	30
	Lincomicina	730
	Norfloxacina	120
	Metronidazol	43000
	Oxitetraciclina	340
	Roxitromicina	180
	Sulfadimetoxina	60
	Sulfametacina	220
	Sulfametizol	130
	Sulfametoxazol	1900
	Tetraciclina	110
Trimetoprima	710	
Tilosina	280	
Antiácidos	Cimetidina	580
	Ranitidina	10
Anti-inflamatorios, analgésicos y antipiréticos	Codeína	1000
	Ac. acetilsalicílico	340
	Diclofenaco	1200
	Aminopirina	340
	Indometacina	200
	Ketoprofeno	120
	Naproxeno	390
	Fenazona	950
	Ibuprofeno	3400
Acetaminofeno	10000	
Antidiabéticos	Metformina	150
Antiepilépticos	Carbamazepina	1100
Antidepresivos	Fluoxetina	12
Antisépticos	Triclosan	150
Broncodilatadores	Clenbuterol	50
	Fenoterol	61
	Salbutanol	35
β -bloqueantes	Betaxolol	28
	Bisoprolol	2900
	Carazolol	110
	Metoprolol	2200
	Propranolol	590
	Timolol	10
Anticonceptivos	17a-Etinilestradiol	4.3
Antilipemiantes	Bezafibrato	3100
	Clofibrato	40
	Gemfibrozil	510

3. Sistemas de tratamiento de las aguas

El crecimiento demográfico y el aumento de la actividad industrial han sido los principales responsables de la gran demanda de agua destinada a usos domésticos, públicos o industriales, así como, una vez utilizada, del enorme volumen de efluentes vertidos al medio acuático. Aunque el agua es un recurso renovable muy abundante, las cantidades de agua dulce son finitas. La presión negativa causada sobre el ecosistema es especialmente alta en los países tecnológicamente avanzados; por ello, en las últimas décadas, ha habido una gran sensibilización, por parte de organismos públicos y privados, acerca de la importancia de la calidad de los recursos hídricos en dichos países. En la actualidad, las tecnologías de tratamiento de aguas tienen dos objetivos fundamentales: (I) adecuar el abastecimiento para que su consumo no provoque daño alguno al organismo humano, y (II) disminuir el impacto ambiental de las descargas de residuos líquidos provenientes de la agricultura, la industria y la población, y generar residuos finales que cumplan con los flujos y concentraciones de contaminantes estipulados en la legislación vigente.

Las aguas que llegan a los sistemas de abastecimiento pueden tener distintos orígenes (superficiales, subterráneas o marinas), pero, en general, estas aguas no suelen ser adecuadas para el consumo humano o su empleo en la industria, sino que es necesario un tratamiento de las mismas para que sean aceptables para su finalidad. El agua para el consumo humano puede ser destinada a uso doméstico (biológico o higiene), público (limpieza y riego) o industrial, pero, siempre que el suministro sea conjunto, la calidad exigida al agua quedará determinada por el uso biológico (apenas el 1-2% del total).

A continuación, se revisan, de forma general, los principales procesos de tratamiento de las aguas residuales urbanas. Todos los métodos descritos, salvo el tratamiento secundario, son empleados, de igual forma, para potabilizar las aguas destinadas al consumo humano.

En la Figura 2 se presenta, esquemáticamente, la secuencia de tratamientos de un sistema convencional de depuración de residuos líquidos.

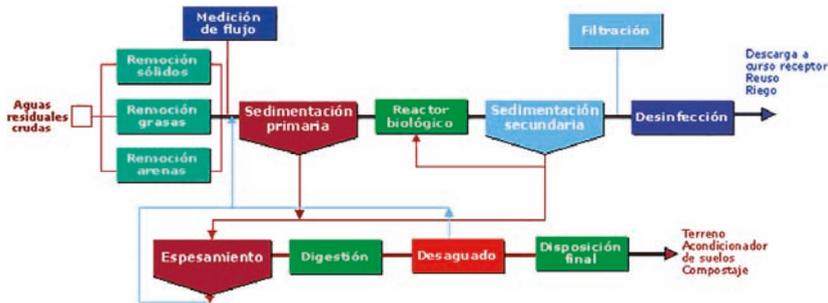


Figura 2. Esquema de los procesos de una planta de tratamiento de aguas residuales.

3.1. Sistemas de tratamiento primario

La materia que se encuentra en suspensión en las aguas residuales puede ser desde partículas densas de varios centímetros hasta suspensiones coloidales muy estables. Las operaciones destinadas a eliminar las diferentes fracciones de esta materia deben ser las primeras en efectuarse; estas operaciones son:

- Desbaste: Consiste en la eliminación de sólidos y material no disuelto de forma mecánica.
- Sedimentación o decantación: Esta operación se basa en la diferencia de densidades de las partículas. Existen sedimentadores de tipo rectangular, circular o lamelar. Las partículas del fondo, denominadas fangos, son arrastradas para una posterior reducción de su volumen.
- Filtración: Es la operación mediante la cual se hace pasar el agua a través de un medio poroso, tradicionalmente un lecho de arena.
- Flotación: Ésta se lleva a cabo mediante burbujas de aire que se asocian a las partículas disueltas.
- Coagulación-floculación: Consiste en la adición de ciertos reactivos químicos (polielectrolitos, sales de hierro o aluminio) con objeto de lograr la desestabilización de la suspensión coloidal y facilitar su sedimentación.

- Estabilización térmica: Este tratamiento primario se realiza con el fin de aumentar la efectividad de los tratamientos posteriores.

3.2. Sistemas de tratamiento secundario

En la segunda etapa, conocida como tratamiento secundario, es donde realmente tiene lugar la depuración del efluente para que cumpla con las normativas vigentes en lo referente a flujos y concentraciones de contaminantes, evitando la aplicación de sistemas de tratamiento posteriores. Hoy en día, los tratamientos secundarios están basados, principalmente, en el uso de microorganismos. Estos organismos usan como fuente de carbono el material orgánico soluble o en estado coloidal presente en el efluente, transformándolo en subproductos volátiles o en biomasa bacteriana, provocando, de este modo, la depuración del efluente. Los sistemas de tratamiento secundario se clasifican en función del tipo de organismos utilizados en la depuración del efluente. Así, los sistemas de tratamiento aeróbicos utilizan organismos que requieren oxígeno para llevar a cabo sus reacciones metabólicas y los sistemas de tratamiento anaeróbicos utilizan organismos que crecen en su ausencia.

Los procesos aeróbicos están diseñados para acelerar los procesos de aireación natural y bioxidación del material orgánico. Entre estos sistemas se encuentran las lagunas de aireación, los lodos activados y los filtros biológicos. En ellos se genera dióxido de carbono como subproducto de la degradación de la materia orgánica.

Aún cuando los procesos aeróbicos han monopolizado el tratamiento secundario de las descargas industriales, en la actualidad, existe un enorme impulso para aprovechar los avances experimentados en el procesamiento anaeróbico. La gran ventaja del uso del tratamiento anaeróbico, con respecto al tratamiento aeróbico, es la generación de metano como subproducto de la degradación de la materia orgánica; éste es un gas que puede ser aprovechado para la producción de energía.

3.3. Sistemas de tratamiento terciario

Los sistemas de tratamiento convencionales resultan inadecuados para eliminar por completo una gran cantidad de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en las aguas, ya que, en su mayoría, no son compuestos metabolizables por los microorganismos como fuente

de carbono, pudiendo incluso inhibir la actividad de éstos o producir su bioacumulación en la cadena trófica. Por lo tanto, actualmente, son requeridos tratamientos más efectivos para reducir el impacto ambiental potencial de los efluentes y cumplir con legislaciones cada vez más estrictas. Por esta razón, para llevar a cabo una depuración eficaz del agua es necesario someterla a tratamientos terciarios, entre los que caben mencionar:

- *Sistemas biológicos para la eliminación de nitrógeno:* El amonio puede ser transformado en nitrato utilizando bacterias nitrificantes en medio aeróbico; el nitrato puede ser eliminado en una etapa posterior, bajo condiciones anaeróbicas, donde bacterias desnitrificantes lo transforman en nitrógeno molecular.
- *Oxidación avanzada* para eliminar compuestos orgánicos tóxicos, fundamentalmente, aquellos que son biorefractarios. Se basa en el uso de agentes altamente oxidantes, como ozono o peróxido de hidrógeno. Se ha observado un aumento en su efectividad al utilizar estos agentes oxidantes en presencia de radiación UV.
- *Intercambio iónico* para la eliminación de iones. Es muy efectivo para eliminar los cationes o aniones presentes en la fase acuosa, pero traslada el problema a la fase sólida, al concentrar el contaminante en el medio adsorbente.
- *Adsorción sobre carbón activado* para la eliminación tanto de contaminantes orgánicos como inorgánicos. Presenta el mismo inconveniente que los sistemas basados en intercambio iónico.
- *Precipitación química para eliminación de fósforo:* Se utilizan diferentes agentes químicos como $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ o $FeCl_3$ para precipitar el fósforo.
- *Destilación para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles.* Su uso, solamente, tiene sentido en aquellos casos donde el contaminante se encuentra en alta concentración y su recuperación tiene interés económico.
- *Extracción líquido-líquido.* Cabe la misma consideración que en el caso anterior. Se basa en la distinta solubilidad del contaminante en diferentes disolventes. Al igual que en el caso anterior, esta operación se lleva a cabo cuando se desea recuperar el contaminante.

Muchos de estos sistemas están, aún, en fase de estudio y no han sido aplicados en el ámbito industrial debido al desconocimiento de:

mecanismo implicado, influencia de las variables operacionales en su rendimiento, cinética de reacción y problemas con el diseño del reactor. El presente Capítulo se centra en el papel que desempeña el carbón activado en diferentes procesos aplicados para la eliminación de compuestos farmacéuticos de las aguas como son: adsorción y procesos de oxidación avanzada (ozonización, fotooxidación e irradiación gamma).

3.3.1. Adsorción sobre carbón activado

En los tratamientos de aguas, el proceso de adsorción consiste en la concentración de sustancias solubles en la superficie de un sólido; se considera un tratamiento terciario, y, por ello, se aplica al final de los tratamientos más usuales. Dado que el compuesto soluble a eliminar se ha de concentrar en la superficie del sólido, un parámetro determinante del proceso será el área superficial del sólido. Sin embargo, existen otros factores que, según el sistema, también pueden afectar a su eliminación y contribuir a aumentar su efectividad en la extracción de un determinado contaminante, éstos son:

- Solubilidad del adsorbato,
- Hidrofobicidad,
- Estructura y volumen molecular,
- Peso molecular,
- Problemas de difusión,
- Polaridad,
- Concentración (grado de saturación),
- Naturaleza química del adsorbente,
- Química de la disolución (pH, presencia de electrolitos u otras especies).

Las aplicaciones de la adsorción de compuestos químicos sobre un sólido son muchas, desde la eliminación de un amplio abanico de sustancias orgánicas (colorantes, fenoles, mercaptanos, etc.) hasta sustancias inorgánicas como es el caso de las especies metálicas. En la actualidad, el sólido universalmente utilizado como adsorbente en el tratamiento de aguas es el carbón activado, el cual ha ido sustituyendo al uso del filtro de arena, debido a su mayor capacidad para la extracción de compuestos orgánicos e inorgánicos que no han sido completamente separados en etapas anteriores. Sin embargo, recientemente se están desarrollando diversos materiales sólidos que actúan como adsorbentes específicos en determinados procesos.

Los carbones activados son materiales que poseen un alto poder de adsorción, como resultado, entre otras características, de una importante y variada red de poros. Un carbón activado se puede definir como un material que se ha fabricado a partir de una materia prima de elevado contenido en carbono y que desarrolla su porosidad mediante un proceso de activación específica. La materia prima para la preparación de estos materiales es muy variada, abarcando desde turba, lignito, hulla, breas, huesos de aceituna, hasta cáscaras de fruta y cualquier tipo de residuo lignocelulósico; actualmente, también se están obteniendo carbones activados a partir de diversos polímeros sintetizados artificialmente.

Una de las características más importantes de los carbones activados es su estructura porosa, la cual se debe a la presencia de pequeñas láminas de grafito, con numerosos defectos estructurales, apiladas de forma muy desordenada. Los huecos que quedan entre el entrecruzamiento de dichas láminas constituyen la porosidad del carbón, siendo ésta la responsable de su superficie y de su aplicación como adsorbente universal (Figura 3).

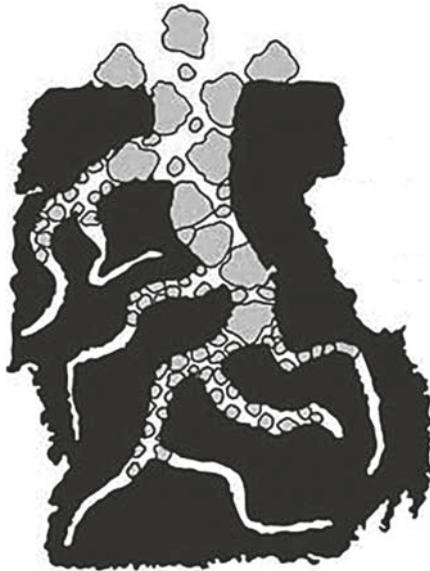


Figura 3. Representación de la estructura porosa del carbón activado.

Atendiendo a su diámetro, los poros de un sólido pueden clasificarse, de acuerdo con la IUPAC, en tres grupos:

- Microporos: Poros de diámetro inferior a 2 nm.
- Mesoporos: Poros con un diámetro comprendido entre 2-50 nm.
- Macroporos: Poros con un diámetro superior a los 50 nm.

Los microporos son los responsables de los elevados valores de área superficial que presentan los carbones activados, que, en general, oscilan entre 500 y 1500 m²/g, y de su elevada capacidad de adsorción para moléculas de pequeñas dimensiones, especialmente gases. Los mesoporos son importantes para la adsorción de moléculas de gran tamaño y, junto con los macroporos, actúan como canales de transporte y acceso hasta los microporos.

Con frecuencia, las propiedades de los materiales de carbón no sólo están determinadas por su textura porosa, sino que las características químico-superficiales también juegan un papel fundamental. La composición elemental media de un carbón activado es aproximadamente de un 90% C, 6% O, 0.5% H, 0.5% S y el resto cenizas, pudiendo diferir el contenido de algunos elementos dependiendo siempre de la naturaleza del material de partida y de las condiciones del proceso de activación.

Los carbones activados presentan un carácter anfótero, es decir, se comportan como bases o como ácidos en función del pH del medio (Figura 4). La carga superficial de los mismos va a depender del pH de la disolución. Así, el pH para el que la densidad superficial de carga positiva es igual a la densidad superficial de carga negativa recibe el nombre de pH del punto cero de carga (pH_{PZC}). En aquellos casos en los que el pH de la disolución sea superior al pH_{PZC} , el carbón presentará carga negativa superficial, mientras que para valores de pH inferiores al pH_{PZC} , el carbón presentará carga superficial positiva. Atendiendo a la densidad de carga del carbón, éstos pueden ser clasificados en carbones básicos, también denominados H ($\text{pH}_{\text{pzc}} > 7$) o carbones ácidos, denominados L ($\text{pH}_{\text{pzc}} < 7$).

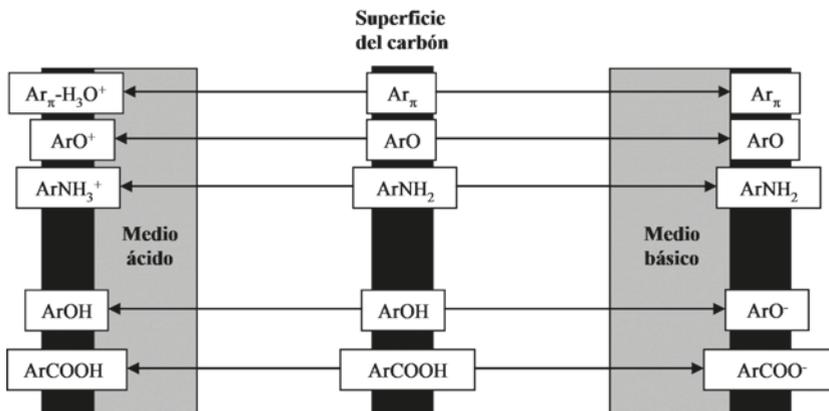


Figura 4. Ionización de los grupos superficiales del carbón activado en función del pH del medio.

Los carbones ácidos se caracterizan por presentar elevadas concentraciones de grupos oxigenados superficiales y, aunque no se ha precisado con exactitud la naturaleza de todas las estructuras de estos grupos químicos superficiales, las principales especies presentes son ácidos carboxílicos, fenoles, lactonas, quinonas, anhídridos carboxílicos y peróxidos cíclicos. Entre todos ellos, los responsables del carácter ácido del carbón activado son, principalmente, los grupos carboxílicos ($\text{pK}_a \approx 3\text{-}6$), lactónicos ($\text{pK}_a \approx 7\text{-}9$) y fenólicos ($\text{pK}_a \approx 8\text{-}11$), debido a la ionización de los mismos en medio acuoso, lo que va a dar lugar a una densidad de carga negativa en la superficie del carbón activado.

Al contrario que el carácter ácido del carbón activado, las causas de la basicidad del mismo no están definitivamente aclaradas. Algunas hipótesis han propuesto estructuras del tipo cromeno o γ -pirona como las responsables de la basicidad de los carbones; otros investigadores han justificado las propiedades básicas del carbón activado debido a la presencia de electrones π deslocalizados en su superficie. Estos electrones podrían actuar como bases de Lewis en disolución acuosa formando complejos donador-aceptor con las moléculas de agua.

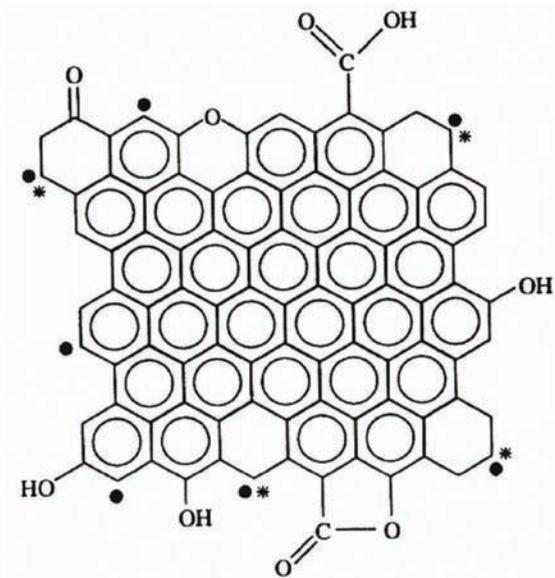


Figura 5. Representación de algunos de los grupos químicos superficiales presentes en un carbón activado. ●) electrón σ desapareado; *) electrón π localizado.

El conocimiento de la naturaleza química superficial del carbón activado es de gran importancia para comprender mejor el comportamiento del mismo como adsorbente, catalizador o soporte de catalizadores.

El uso del carbón activado se presenta como una alternativa muy interesante para la depuración de aguas residuales y aguas destinadas al consumo humano. La adsorción de compuestos aromáticos en disolución acuosa por carbones activados ha sido ampliamente estudiada; sin embargo, para mejorar su eficiencia en el proceso de eliminación de estos contaminantes, es necesario conocer el mecanismo responsable del mismo. Existe una cierta controversia con relación al mecanismo que gobierna este proceso, así, se han propuesto diferentes mecanismos como son:

- La existencia de interacciones dispersivas entre los electrones π del anillo aromático del adsorbato y los electrones π de los planos gráficos de la superficie del carbón activado.
- Formación de un complejo donador-aceptor que involucra a los complejos superficiales tipo carbonilo, los cuales actúan como

donantes, y el anillo aromático del compuesto orgánico que actúa como aceptor.

- Establecimiento de interacciones electrostáticas/dispersivas y formación de enlaces por puente de hidrógeno.

Al existir cierta incertidumbre acerca de la contribución de las diferentes interacciones implicadas en estos procesos de adsorción, no es posible establecer un mecanismo general, siendo necesario un estudio particular para cada sistema. Mediante una exhaustiva revisión bibliográfica acerca de la adsorción de compuestos aromáticos sobre carbones activados se llega a las siguientes conclusiones (Dubinin and Zhukovskaya 1959, Stoeckli 1995, Moreno-Castilla 2004, Rivera-Utrilla, Sánchez-Polo et al. 2011, Delgado, Charles et al. 2012):

- Este proceso sigue un modelo complejo con interacciones electrostáticas y dispersivas adsorbente-adsorbato.
- El rendimiento del proceso viene determinado por la solubilidad del adsorbato, hidrofobicidad del adsorbato y del adsorbente y, por último, por la fortaleza de las interacciones π - π .
- La fortaleza de estas interacciones π - π se pueden modificar por los sustituyentes de los anillos aromáticos del adsorbato o del carbón activado.
- El pH del medio juega un papel muy importante en el proceso de adsorción.

El carbón activado, tanto granular (GAC) como en polvo (PAC), se ha empleado comúnmente en la adsorción de microcontaminantes orgánicos en disolución. Es interesante destacar que recientemente se ha comenzado a estudiar las posibilidades que presenta el carbón activado para adsorber contaminantes procedentes de fármacos (Tabla 3). La principal ventaja del uso del carbón activado en la eliminación de fármacos es que no presenta el problema de la generación de productos que puedan resultar tóxicos o farmacológicamente activos. Así, en un estudio realizado sobre la adsorción de siete tetraciclinas en medio acuoso sobre columnas de carbón activado se detectaron eficiencias muy altas, del orden del 90%, en su eliminación. El rendimiento depende del tipo de tetraciclina y de las características del agua tratada, sobre todo de la cantidad de materia orgánica natural presente en el agua.

Snyder y col. (2007) (Snyder, Adham et al. 2007) evaluaron los mecanismos implicados en la adsorción de varios fármacos y hormonas sobre GAC y PAC y obtuvieron porcentajes de eliminación en torno al 90% para la mayoría de los fármacos estudiados. Los mejores rendimientos se obtuvieron para el acetaminofeno (73-84%), carbamazepina (74-86%), triclosan (90-96%), fluoxetina (91%), entre otros; en cambio, no se alcanzaron porcentajes por encima del 50% para otros fármacos como el naproxeno, diclofenaco, gemfibrozil, sulfametoxazol e ibuprofeno. Asimismo, observaron que la eficacia del carbón activado se veía muy reducida en presencia de materia orgánica natural, la cual compite por los sitios activos del carbón bloqueando su porosidad. Los datos encontrados en bibliografía permiten afirmar que, en general, los carbones activados presentan una elevada capacidad para adsorber fármacos (Adams, Wang et al. 2002, Snyder, Adham et al. 2007, Choi, Kim et al. 2008, Simazaki, Fujiwara et al. 2008, Yu, Peldszus et al. 2008).

Rivera-Utrilla y col. (2009) (Rivera-Utrilla, Prados-Joya et al. 2009) llevaron a cabo un extenso estudio sobre la adsorción de antibióticos (nitroimidazoles) sobre diferentes tipos de carbones activados, detectando un aumento en la velocidad de adsorción con una disminución en el porcentaje de oxígeno y un incremento en la hidrofobicidad del carbón. La adsorción de nitroimidazoles está gobernada por las propiedades químicas del carbón. Todos los carbones estudiados mostraron una elevada capacidad para adsorber nitroimidazoles ($X_m = 1.04-2.04 \text{ mmol g}^{-1}$).

Una de los aspectos más importantes de los procesos de adsorción desde el punto de vista del diseño de las plantas de tratamiento de aguas es la cinética de adsorción. Sin embargo, en general, muy pocos estudios acerca de la adsorción de compuestos farmacéuticos se han enfocado en la velocidad global de adsorción y en el mecanismo de transporte de masa que controla este proceso. Ocampo-Pérez y col. (2012) (Ocampo-Pérez, Rivera-Utrilla et al. 2012) han estudiado la velocidad global de adsorción de la tetraciclina en carbones activados procedentes de lodos de depuradora. Los datos experimentales de las cinéticas de adsorción fueron interpretados con modelos cinéticos (primer orden, segundo orden, Langmuir y difusión intraparticular) y modelos difusionales (modelo de difusión sobre el volumen de poros y modelo de difusión superficial). Se ha observado que la velocidad de adsorción de tetraciclina está controlada por la difusión intraparticular y que la difusión en el volumen de poros representa más del 80% de la

difusión intraparticular. Esto indica que la difusión superficial no juega un papel importante en la difusión de la tetraciclina en los diferentes adsorbentes usados.

En el caso de los tratamientos parciales o acoplados, por ejemplo oxidación-adsorción, la adsorción sobre carbón activado desempeña una función importante, ya que, después de un tratamiento de oxidación específico para la eliminación de fármacos persistentes, los productos intermedios pueden ser adsorbidos sobre carbón activado, disminuyendo la toxicidad y la actividad farmacológica de los mismos.

Los tratamientos preliminares para la eliminación o transformación de fármacos se basan, principalmente, en procesos de adsorción y oxidación. Los microcontaminantes persistentes a los procesos convencionales ya comentados pueden ser eliminados mediante filtración con membranas (nanofiltración y osmosis inversa) o adsorción sobre carbón activado. Sin embargo, la capacidad de retención de ambos métodos puede verse reducida por el bloqueo de la materia orgánica natural presente en las aguas.

Tabla 3. Publicaciones más relevantes sobre la adsorción de fármacos sobre carbones activados.

Autores	Adsorbente	Fármaco		Condiciones Experimentales	Observaciones	Eliminación				
			Tetraciclinas, antibióticos							
(Choi, Kim et al. 2008)	GAC: - F400 (Calgon carbon) - Samchully (cáscara de coco)	oxitetraciclina-HCl		Columna de GAC 5x200 cm Flujo: 200 mL/min [C] ₀ = 10 µg/L	Agua sintética y natural (pH 8.1; DOC: 3.12 mg/L; alcalinidad: 65 mg/L) Comparación de la eficiencia entre coagulación y adsorción: Mejor resultado en la adsorción. Mejor resultado con carbón F400	90%				
		Minociclina-HCl				70%				
		Doxiciclina				80%				
		Meclociclina sulfosalicilato				65%				
		Clortetraciclina				85%				
		Democlociclina-HCl				90%				
		Tetraciclina				95%				
		(Snyder, Adham et al. 2007)	PAC: - AC800 (Acticarb) - WPM (Calgon carbon)			Ibuprofeno, anti-inflamatorio		Escala piloto y laboratorio Dosis PAC: 1, 5 y 50 mg/L contacto: 4h [C] ₀ = 100 ng/L; V= 1.5 L	4 aguas naturales caracterizadas; disminuye la eficacia en presencia de materia orgánica natural	16-30%
						Iopromida, contraste RX				30-50%
						Sulfametoxazol, antibiótico				36-56%
Gemfibrozil, regulador lipídico				37-55%						
Diclofenaco, anti-inflamatorio				38-46%						
Naproxeno, anti-inflamatorio				52-58%						
Diazepam, ansiolítico				65-85%						
Acetaminofeno, antipirético				73-84%						
Carbamazepina, antiepiléptico				74-86%						
Trimetoprim, antibiótico				76-96%						
(Adams, Wang et al. 2002)	PAC: Calgon WPH	Fluoxetina, antidepresivo		Columna de carbón Dosis PAC: 1, 5 y 50 mg/L contacto en columna: 7.6 min [C] ₀ = 100-200 ng/L	- Agua pura: 57-97% (10 mg/L PAC) 81-98% (20 mg/L PAC) - Agua natural: 49-73% (10 mg/L PAC) 65-100% (20 mg/L PAC)	90-96%				
		Carbadox, antibiótico				91-92%				
		Sulfacoropiridicina, antibiótico								
		Sulfadimetoxina, antibiótico								
		Sulfamerazina, antibiótico								
		Sulfametazina, antibiótico								
		Sulfatiazol, antibiótico								
		Trimetoprim, antibiótico								

Autores	Adsorbente	Fármaco	Condiciones Experimentales	Observaciones	Eliminación
(Yu, Peldszus et al. 2008)	GAC: F400 (Calgon Filtrasorb) y CTIF (cáscara de coco)	Naproxeno, anti-inflamatorio	volumen: 1L [C] ₀ = 1000 mg/L Dosis GAC: 1-10 mg/L tiempo de equilibrio: 12 días	Agua ultrapura y natural (DOC= 3.3-5.4 mg/L; pH= 7.5-7.9) Isotermas de Freundlich Adsorción competitiva en aguas naturales. Modelización en sistema multicomponente	k ₁ (ng/mg)(L/ng): 69.96 (CTIF) 73.15 (F400)
	Carbamazepina, antiepiléptico	k ₁ (ng/mg)(L/ng): 57.56 (CTIF) 73.79 (F400)			
(Simazaki, Fujiwara et al. 2008)	PAC: procedente de cáscara de arroz.	Ácido clofibrico, regulador lipídico	Escala de laboratorio 300 mL de Agua MilliQ; pH= 7.2 Buffer fosfato [C] ₀ = 0.1 mg/L [PAC]=10 mg/L	PAC procedente de cáscara de arroz. Eficiencia en la adsorción de fármacos individualmente. Los fármacos menos hidrofóbicos (ác, clofibrico e ibuprofeno) no se eliminan eficientemente durante la adsorción competitiva de fármacos.	> 80 % (1h) > 98 % (24h)
		Diclofenaco, anti-inflamatorio			
		Ibuprofeno, anti-inflamatorio			
		Ketoprofeno, anti-inflamatorio			
		Propifenazona, antipirético			
		Naproxeno, anti-inflamatorio			
		Fenoprofeno, anti-inflamatorio			
		Gemfibrozil, regulador lipídico			
Indometazina, anti-inflamatorio					

3.3.2. Participación del carbón activado en procesos de oxidación avanzada

Como se ha comentado en apartados anteriores, las aguas contaminadas, generalmente, pueden ser tratadas de forma eficaz mediante plantas de tratamiento biológico, empleo de adsorbentes o tratamientos químicos convencionales (cloración, ozonización u oxidación con permanganato); sin embargo, en ocasiones, estos procedimientos no son capaces de degradar los contaminantes presentes hasta los niveles requeridos por la ley o el posterior uso del efluente. En los últimos años, se vienen estudiando nuevas tecnologías, conocidas como procesos avanzados de oxidación PAOs, que han demostrado ser muy eficientes en la eliminación de un elevado número de compuestos orgánicos e inorgánicos. La base de todos estos procesos es la generación de radicales libres ($\text{HO}\cdot$, $\text{O}_2\cdot^-$ y $\text{HO}_2\cdot^-$), destacando de entre todos ellos el radical hidroxilo $\text{HO}\cdot$. Estos radicales libres son especies altamente reactivas, capaces de atacar con éxito a la mayor parte de las moléculas orgánicas e inorgánicas, con constantes de velocidad de reacción muy elevadas que oscilan entre 10^6 - $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Así pues, los PAOs se definen como: “aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interaccionar con los contaminantes del medio”. El elevado número de sistemas que pueden generar estos radicales (Tabla 4) hace que estos procesos avanzados de oxidación sean muy versátiles.

Tabla 4. Tecnologías basadas en procesos avanzados de oxidación usadas para el tratamiento de aguas.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación en agua sub/supercrítica • Reactivo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) • Oxidación electroquímica • Radiólisis • Plasma no térmico • Ultrasonidos • Ozonización: <ul style="list-style-type: none"> - en medio alcalino (O_3/HO^-) - en presencia de peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) - catalítica 	<ul style="list-style-type: none"> • UV de vacío (UVV) • UV/H_2O_2 • Foto-Fenton (UV/$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) • UV/$\text{O}_3$ • Fotocatálisis heterogénea

3.3.2.1. Procesos avanzados de oxidación basados en el uso simultáneo de ozono y carbón activado

El ozono es el alótropo triatómico del oxígeno; es un gas inestable de color azulado, cuyo característico olor picante permitió su descubrimiento. Se trata de un compuesto de gran poder oxidante ($E^\circ = +2.08 \text{ V}$), bastante inestable y muy tóxico. Ese gran poder oxidante es la razón por la que es cada vez más utilizado como desinfectante en las plantas de tratamiento de agua.

El ozono comenzó a ser utilizado como agente bactericida, en la depuración de aguas destinadas a consumo humano, a principios del siglo XX en Niza (Francia). Hoy en día, debido a la gran cantidad de recursos invertidos en el estudio del ozono como agente depurador, son ampliamente conocidas otras ventajas del uso del mismo en las plantas de tratamiento, como son: (I) la eliminación de los compuestos que provocan el deterioro de las propiedades organolépticas del agua; (II) la oxidación de contaminantes inorgánicos; (III) la eliminación de algas, bacterias y virus; (IV) la degradación de microcontaminantes orgánicos; (V) no genera compuestos organoclorados; y (VI) provoca un aumento del rendimiento de los procesos de adsorción y coagulación.

La molécula de ozono es algo más soluble en agua que el oxígeno, pero se descompone con relativa facilidad. Su vida media, a $\text{pH}=7$ y a 20°C , es del orden de 20-30 minutos, dato que habrá que tener en cuenta para su uso como agente desinfectante. Esta inestabilidad se incrementa considerablemente en medio básico, ya que, en estas condiciones experimentales, se favorece la generación de especies radicalarias muy oxidantes.

La descomposición del ozono en medio acuoso produce oxígeno y una gran variedad de especies iónicas y radicalarias (Figura 6) que, a su vez, pueden oxidar a los compuestos químicos en disolución; una de las especies radicalarias que se genera es el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), una especie de gran poder oxidante, incluso mayor que el ozono ($E^\circ = +2.85 \text{ V}$) y con una gran capacidad de reacción, ya que la velocidad de los procesos radicalarios es muy rápida aunque son poco selectivos. Por lo tanto, las dos vías de reacción del ozono con los contaminantes son: (I) mediante reacción directa del sustrato con el ozono molecular, la cual es selectiva pero lenta o nula con algunas especies, y (II) mediante descomposición y generación de radicales hidroxilo $\text{HO}\cdot$, que atacan al sustrato de forma rápida pero no selectiva.

Las investigaciones sobre nuevas alternativas a los procesos avanzados de oxidación tradicionales se han incrementado significativamente en las últimas décadas con la ozonización catalizada. Estos nuevos tratamientos se basan en la adición de determinados reactivos al sistema, generalmente metales, que aumentan la efectividad del ozono como agente oxidante. Estas sustancias, denominadas catalizadores, participan en el mecanismo de reacción pero no son consumidas en el proceso. Según el estado físico en el que se encuentre la especie que actúa como catalizador, se pueden distinguir dos tipos: catálisis homogénea (catalizador disuelto en fase acuosa) y catálisis heterogénea (catalizador sólido o soportado).

En general, la actividad catalítica de los catalizadores se basa, principalmente, en la generación de especies radicalarias como el radical hidroxilo. Por ello, la eficiencia de la catálisis en la descomposición del ozono vendrá influenciada, en gran medida, tanto por las características de la disolución (pH, temperatura, fuerza iónica, etc.) como por las propiedades químicas y texturales del catalizador. De entre la gran cantidad de materiales que se han empleado como catalizadores heterogéneos, en este capítulo nos vamos a centrar exclusivamente en el carbón activado.

La textura porosa y la naturaleza química de los carbones activados los convierten en unos materiales idóneos para ser usados como adsorbentes, como ya se indicó anteriormente, pero, por los mismos motivos, pueden actuar como catalizadores o como soportes de catalizadores. Aunque el número de estudios enfocados al uso del carbón activado como catalizador, o como soporte de catalizadores metálicos, para reacciones en disolución acuosa es mucho menor que los orientados a estudiar su papel como adsorbente, en los últimos diez años son muchos los investigadores que se están interesando por el papel catalítico del carbón.

El uso combinado de ozono y carbón activado, en un mismo proceso, se ha presentado recientemente como una opción atractiva para destruir compuestos orgánicos tóxicos. Hasta hace poco tiempo, se pensaba que la mayor ventaja de adicionar carbón activado al sistema se debía a la alta capacidad de adsorción del mismo; sin embargo, los estudios realizados por Hoigné y Bader (1976) (Hoigné and Bader 1976) mostraron que tanto el negro de carbón como el carbón activado favorecen la descomposición del ozono en fase acuosa. Estos autores indicaron que ambos tipos de carbón inician la reacción en cadena

tipo radicalaria del ozono, que continúa en la fase acuosa acelerando la transformación del ozono en radicales hidroxilo libres.

Los resultados presentados por Zaror (1997) (Zaror 1997) ya mostraban que la estabilidad del ozono en disolución acuosa se reduce, drásticamente, debido a la presencia de carbón activado, sugiriendo que podía ser debido a una combinación de la descomposición potenciada por la superficie y la participación de los grupos superficiales del carbón activado. Con el fin de determinar las propiedades químicas y texturales del carbón activado que favorecen la descomposición del ozono en radicales hidroxilo, Rivera-Utrilla y col. (2002) (Rivera-Utrilla y Sánchez-Polo 2002) llevaron a cabo experiencias de ozonización del ácido naftaltrisulfónico (NTS) en presencia de diferentes carbones activados comerciales; los resultados obtenidos se exponen en la Figura 8. Se observa que la velocidad de oxidación del NTS se ve incrementada en presencia de todos los carbones activados estudiados.

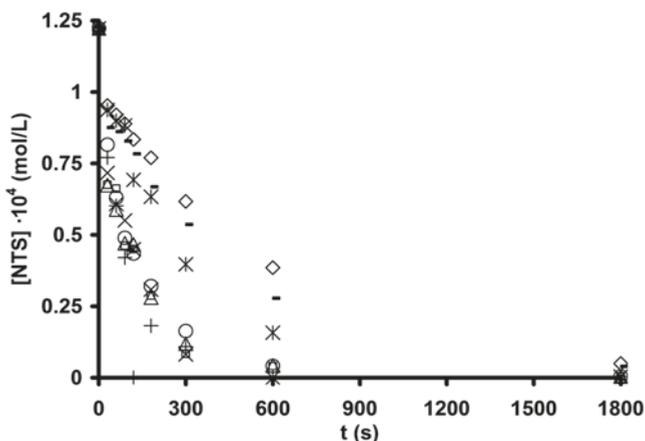
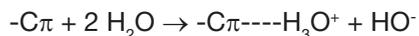


Figura 8. Ozonización del NTS en presencia de diferentes carbones activados. pH = 2; T = 298 K. (◊), sin carbón; (o), Filtrasorb 400; (Δ), Merck; (□), Ceca GAC; (*), Ceca AC40; (x), Norit; (+), Sorbo; (-) Witco.

Los carbones Sorbo, Norit Merck y Filtrasorb 400 son los que más favorecen la oxidación del NTS, mientras que el carbón Witco es el que presenta una menor influencia en el proceso de degradación. Los resultados fueron obtenidos a pH 2; a este pH, la reactividad del NTS frente al ozono es muy baja ($k = 6,72 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) y su afinidad por los radicales HO^{\bullet} muy elevada ($k = 3,7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Por lo tanto, la mayor velocidad de oxidación del NTS en presencia de los carbones

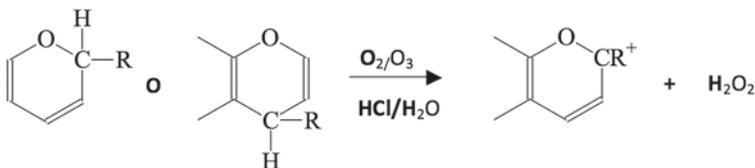
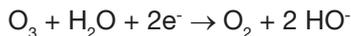
activados podría ser debida a un aumento en la concentración de radicales hidroxilo en disolución. Se debe indicar que la adsorción del NTS sobre los carbones activados durante los 30 min que dura la ozonización es insignificante.

Aunque el carbón activado es un material muy heterogéneo, los resultados obtenidos sugieren que la actividad de estos carbones activados en la ozonización del NTS está directamente relacionada con la basicidad del carbón. La basicidad de los carbones activados puede ser debida a la presencia de grupos oxigenados de carácter básico (pirona y cromeno) y al sistema de electrones π de los planos grafénicos del carbón activado, que pueden actuar como bases de Lewis en disolución acuosa, de acuerdo con la siguiente reacción:



Así, los carbones con mayores características básicas (Sorbo y Norit) presentan los valores mayores de pH_{PZC} y las mayores concentraciones de grupos básicos. La elevada basicidad de estos carbones potencia sus propiedades reductoras y, por lo tanto, favorece el ataque del ozono a los mismos, incrementando, de este modo, la descomposición del ozono en radicales libres.

De acuerdo con todo lo expuesto anteriormente, el sistema de electrones π deslocalizados presentes en los planos grafénicos del carbón activado y los grupos básicos oxigenados (cromeno y pirona), podrían actuar como centros catalíticos de reacción, reduciendo el ozono de acuerdo con las reacciones siguientes, y provocando la aparición en el medio de iones hidroxilo o peróxido de hidrógeno.



Tanto el ión hidroxilo como el peróxido de hidrógeno, generados por la interacción entre el ozono y el carbón activado, actuarán como iniciadores del proceso de descomposición del ozono en medio acuoso, de acuerdo con los mecanismos propuestos en los apartados anteriores.

De esta forma, la mayor velocidad de oxidación del NTS en presencia del carbón Sorbo ($\text{pH}_{\text{PZC}} = 9,42$) y Norit ($\text{pH}_{\text{PZC}} = 9,18$) será debida a su gran basicidad, que hace que estos carbones presenten una gran reactividad frente al ozono. Otras características del carbón que potencian su papel como iniciador/promotor del proceso de ozonización son su macroporosidad y el contenido en materia mineral. Más detalles del sistema O_3 /carbón activado se pueden encontrar en los numerosos artículos que se están publicando recientemente sobre este PAO. Así, actualmente, existen diferentes grupos de investigación estudiando las posibilidades que presenta el sistema ozono/carbón activado en la eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas; en la Tabla 5 se resumen los resultados de algunos de los trabajos más importantes relacionados con este sistema. Sin embargo, son escasos los estudios relacionados con el uso de este sistema para eliminar fármacos; de hecho los primeros resultados publicados en este campo fueron los correspondientes a los obtenidos por el grupo de investigación de Rivera-Utrilla y col (Sánchez-Polo, Rivera-Utrilla et al. 2008, Rivera-Utrilla, Sánchez-Polo et al. 2010, Gómez-Pacheco, Sánchez-Polo et al. 2011).

Sánchez-Polo y col. (2008) (Sánchez-Polo, Rivera-Utrilla et al. 2008) estudiaron el uso de este sistema O_3 /CA para extraer nitroimidazoles del agua, tanto en régimen estático como dinámico, y comprobaron que el uso simultáneo de ozono y CA incrementa considerablemente la eficiencia de la extracción en comparación con la ozonización directa o con el sistema $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, reduciendo, al mismo tiempo, el carbón orgánico total y la toxicidad del medio. Gómez-Pacheco y col. (2011) (Gómez-Pacheco, Sánchez-Polo et al. 2011) investigaron la efectividad del ozono y de tecnologías basadas en el uso simultáneo de ozono-peróxido de hidrógeno, ozono-CA y ozono-tratamiento biológico en la extracción de tetraciclinas (TC) de las aguas. Los resultados obtenidos mostraron que, independientemente de la tetraciclina estudiada, la degradación de TC se completó con 10 min de tratamiento. La presencia de CA durante la ozonización incrementó la velocidad de extracción de TC y, también, produjo una disminución en la concentración de carbono orgánico total y toxicidad del medio.

Beltrán y col. (2009) (Beltrán, Pocostales et al. 2009) aplicaron este sistema para eliminar Diclofenaco de las aguas comprobando que la ozonización simple no es capaz de eliminar los compuestos formados durante los primeros minutos de la ozonización, ya que, la mayoría de ellos son refractarios al ozono (40% de TOC eliminado en 120 min). Sin embargo, comprobaron que la ozonización en presencia de carbón activado mejora claramente la mineralización del Diclofenaco (alrededor del 95% de TOC eliminado en 120 min). Además, observaron que la toxicidad del sistema desaparece completamente cuando se ozoniza en presencia de carbón activado.

Tabla 5. Publicaciones más relevantes sobre el sistema O₃/carbón activado en la eliminación de diferentes compuestos orgánicos.

Iniciador/ promotor	Contaminantes	Condiciones experimentales	Observaciones	REF
Carbón activado	Agua residual de textiles	Semicontinuo; flujo 60-360 L/h; columna de 200 g de CA	Estudio cinético y de la estabilidad y actividad del catalizador; eliminación de color	(Lin and Lai 2000)
GAC	1,2-dihidroxibenceno	Lecho fijo; pH 2, 8; 25°C; flujo 5 L/min; 4 g/L de catalizador	Reacción catalítica sólido-gas; incrementa el % de grupos oxigenados tras ozonizar el CA	(Zaror, Carrasco et al. 2001)
GAC	Ácido 1,3,6-naftaltrisulfónico	Discontinuo; pH 2.3	Mayor actividad Iniciadora/promotora de CA básicos y/o con metales en su materia mineral	(Rivera-Utrilla and Sánchez-Polo 2002)
GAC	Ácidos (mono, di, tri) naftalensulfónicos	Semicontinuo; pH 2-12; flujo 76 mg O ₃ /min; 0.5-2 g/L de CA	Estudio de la capacidad de adsorción y modificación de la química superficial del CA ozonizado	(Rivera-Utrilla and Sánchez-Polo 2002)
GAC	Ácidos (mono, di, tri) naftalensulfónicos	Semicontinuo; pH 2; flujo 76 mg O ₃ /min	Reduce la genotoxicidad de los productos de ozonización si se añade CA	(Rivera-Utrilla, Sanchez-Polo et al. 2002)
GAC	Ácido 1,3,6-naftaltrisulfónico	Discontinuo; pH 2.3; 2 g/L de GAC	Identificación de intermedios; reducción de la actividad iniciadora/promotora del CA al ozonizarse	(Sánchez-Polo and Rivera-Utrilla 2003)
Carbón activado	Ácido pirúvico	Semicontinuo; pH 7.5; 20°C; 2.5 g/L CA	Se determinan constantes de velocidad de reacción catalítica y no catalítica; la transferencia de masa de O ₃ es paso limitante a altas dosis de CA	(Beltrán, Acedo et al. 2005)
GAC, pellets	Ácido succínico	Semicontinuo; pH 7; 5, 15, 25°C; flujo 20-60 L/h; 10-20 g/L CA	Uso de CA permite casi la completa mineralización; reacción en 2 vías: agua y superficie del CA	(Beltrán, García-Araya et al. 2006)
GAC y PAC	Dodecibencen-sulfonato sódico	Discontinuo; pH 7; 25°C; 2·10 ⁻⁵ M; 0.1 g/L de CA	Efecto de variables operacionales (tamaño y dosis de CA, dosis de O ₃ , etc.); CA reduce el efecto de los atrapadores de radicales	(Rivera-Utrilla, Méndez-Díaz et al. 2006)

Iniciador/ promotor	Contaminantes	Condiciones experimentales	Observaciones	REF
GAC	Compuestos orgánicos e inorgánicos en agua natural de lago	Discontinuo; pH 7, 9; 25°C; 2·10 ⁻⁵ M O ₃ ; 0.5 g/L CA	Eliminación de TOC y microcontaminantes; rendimiento similar de O ₃ /GAC y O ₃ /H ₂ O ₂ en la generación de radicales HO·.	(Sanchez-Polo, Salhi et al. 2006)
Aerogeles de carbón con Mn ²⁺ , Co ²⁺ y Ti ⁴⁺	Ácido paraclorobenzoico	Discontinuo; pH 7; 25°C; 2·10 ⁻⁵ M O ₃ ; 2.5-10 mg/L aerogel	Metales susceptibles de oxidarse con O ₃ mejoran la generación de radicales HO·; muestras activadas (más básicas) son más eficientes	(Sánchez-Polo, Rivera-Utrilla et al. 2006)
GAC	Benzotiazol	Semicontinuo; pH 2, 7, 11; 15°C; flujo 54 L/h; 1 g/L CA	Propone mecanismo y determina constantes cinéticas; elevada contribución radicalaria en la eliminación del contaminante	(Valdés and Zaror 2006)
Fibra de carbón activado	Fenol	Semicontinuo; 25°C; flujo 1.5 L/min; 4 g/L FCA	Actividad catalítica notable en la eliminación de fenol; regeneración in-situ de ACF durante la ozonización, aunque modifica sus propiedades químicas y texturales	(Qu, Zheng et al. 2007)
GAC	Polifenoles	Semicontinuo; pH 2.5, 5; 25°C; flujo 30 L/h; 10 g/L CA	Identificación de subproductos de reacción; mejora la eliminación de TOC; generación de H ₂ O ₂	(Giráldez, García-Araya et al. 2007)
CA (0.1-0.3 mm), oxidado con HNO ₃	Ácido oxálico, ácido oxámico	Semicontinuo; pH 3, 7; 25°C; flujo 0.15 L/min; 0.5 g/L CA	Efecto del pH, presencia de atrapadores de radicales y química superficial; propone mecanismo; mejor resultado con CA básicos	(Faria, Órfão et al. 2008)

3.3.2.2. Procesos avanzados de oxidación basados en radiación UV y carbón activado

La excelente capacidad de los radicales hidroxilo para oxidar compuestos orgánicos ha hecho que se invierta un gran esfuerzo por parte de los investigadores para explorar su generación fotoquímica. En la naturaleza es común encontrar compuestos que pueden descomponerse mediante reacciones fotoquímicas por aplicación de luz solar. Esta degradación depende de la longitud de onda de la radiación, de la capacidad de absorción molar del compuesto y de su rendimiento cuántico. La radiación más utilizada para la fotólisis es aquella con una λ comprendida entre 200-400 nm, perteneciendo ésta a la región del espectro ultravioleta. La estructura de la molécula determinará si es capaz de absorber un tipo de radiación u otra, incrementando su energía de forma que alcance un estado excitado, en el que puede llegar a la ruptura de enlaces y, por lo tanto, a su degradación.

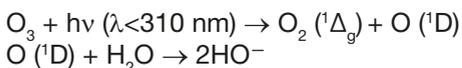
En el caso de que los compuestos no lleguen a ser degradados por fotólisis directa, sigue existiendo la posibilidad de lograrlo mediante vía indirecta, por generación de radicales. El uso de estas tecnologías dentro de los procesos avanzados de oxidación tiene múltiples ventajas frente a las no fotoquímicas:

- En ocasiones, algunos de los contaminantes sufren fotólisis directa,
- No es necesario añadir reactivos químicos,
- Reduce la cantidad requerida de ciertos oxidantes en sistemas combinados,
- Se ven afectados en menor medida por cambios drásticos de pH.

En el sistema UV/H₂O₂, la ruptura de la molécula de H₂O₂ mediante el uso de fotones tiene un gran rendimiento cuántico ($\phi_{\text{HO}\cdot} = 0.98$), por lo que produce, prácticamente, dos radicales HO• por cada molécula de H₂O₂. Un inconveniente a tener en cuenta es el bajo coeficiente de absorción molar del H₂O₂, lo que hace necesario establecer condiciones de flujo turbulento para evitar que zonas de la disolución queden sin tratar. El proceso fotoquímico es más eficiente en medio alcalino, ya que el anión hidroperóxido (HO₂⁻) presenta una absorptividad mayor que el H₂O₂.

Una modificación que presenta grandes posibilidades es la combinación del reactivo Fenton con radiación UV. Este sistema, conocido como Foto-Fenton, potencia la eficacia del proceso debido a que se produce la reducción del Fe^{3+} , generado en el proceso de formación del radical HO^\bullet , pudiendo intervenir, nuevamente, en la generación del radical.

Aunque el potencial de la radiación ultravioleta para la degradación de compuestos orgánicos es muy elevado, su combinación con el ozono es también una opción muy atractiva con objeto de mejorar, aún más, la eficacia depurativa del tratamiento de las aguas. El proceso de ozonización acoplado con radiación ultravioleta es una de las técnicas de oxidación química más efectivas para el tratamiento de aguas contaminadas, ya que es capaz de oxidar sustancias orgánicas a temperatura ambiente, con la consiguiente generación de productos inocuos para el ambiente. Al igual que el sistema $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, al someter el O_3 a radiación UV se provoca la generación de radicales hidroxilo en disolución. Las reacciones implicadas en este proceso son las siguientes:



El sistema O_3/UV ha sido aplicado, especialmente, en la oxidación de derivados aromáticos pero, posteriormente, también ha sido estudiado para la eliminación de fármacos, pesticidas y otros compuestos orgánicos mostrando una gran efectividad.

Los sistemas de tratamiento basados en la fotocatalisis heterogénea constituyen una de las tecnologías más importantes en el tratamiento de aguas contaminadas por compuestos orgánicos resistentes a los tratamientos convencionales. En estos sistemas, la radiación luminosa, correspondiente al rango visible-ultravioleta, provoca la activación electrónica del material semiconductor que constituye el catalizador. Tras su irradiación con una longitud de onda adecuada, este material generará pares de electrón/hueco los cuales son los responsables de la formación de especies radicalarias muy reactivas que intervendrán en la degradación del contaminante. Estos radicales procederán tanto de reacciones de reducción como de oxidación, si son promovidas por el electrón o por el hueco generado, respectivamente. (Figura 9) (Rivera-Utrilla, Sánchez-Polo et al. 2012).

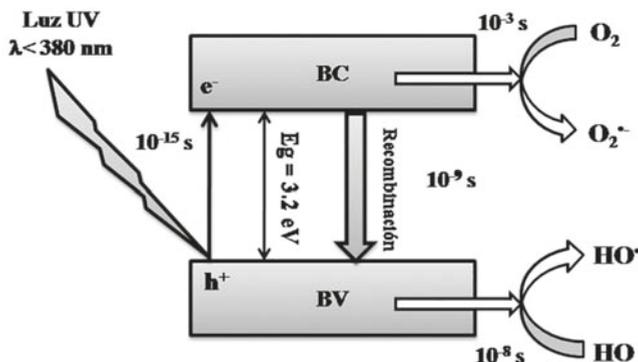


Figura 9. Activación del fotocatalizador TiO_2 mediante luz UV.

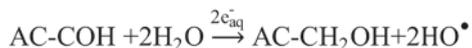
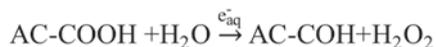
Un material puede ser fotocatalizador si cumple requisitos tan relevantes como presentar fotoactividad en la región espectral de la luz UV-solar, ser biológica y químicamente inertes, ser fotoestables y económicos. Los materiales más habituales que pueden comportarse como semiconductores con actividad fotocatalítica, con sus correspondientes band-gap, son: BaTiO_3 (3.3 eV), CdO (2.1 eV), CdSe (1.7 eV), Fe_2O_3 (2.2 eV), GaAs (1.4 eV), SnO_2 (3.9 eV), SrTiO_3 (3.4 eV), TiO_2 (3.2 eV), WO_3 (2.8 eV), ZnO (3.2 eV) y ZnS (3.7 eV) (Langford, Saint-Joly et al. 1984, Serpone and Khairutdinov 1997, Sebastian 2008, Li, Wu et al. 2009, Mendive and Bahnemann 2011, Ohtani 2011, Onishi 2012). De entre todos los materiales que están siendo utilizados como fotocatalizadores, el TiO_2 es uno de los más aplicados en procesos de descontaminación de aguas, tanto por sí solo como en combinación con otros materiales que actúan como agentes dopantes y/o soportes (Shan, Ghazi et al. 2010, Ahmed, Rasul et al. 2011). Estos materiales pueden presentar desventajas, siendo las más significativas su complicada retirada del medio, la imposibilidad de ser reutilizados y el elevado nivel de recombinación de los pares electrón/hueco. Para reducirlas, existen medidas como el dopaje del material con sólidos metálicos sobre la superficie del semiconductor, el cual crea nuevas interfases de tipo metal-semiconductor que altera las propiedades eléctricas del material, disminuyendo el efecto de recombinación. Una de las estrategias para mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico consiste en aumentar el área superficial del catalizador, con objeto de incrementar la superficie irradiada y de mejorar el contacto catalizador/contaminante. En los últimos años la investigación en el campo de la fotocatalisis se ha dirigido fundamentalmente a la preparación de semiconductores de elevada área superficial o bien a depositarlos

sobre soportes porosos de diversa naturaleza (Cordero, Duchamp et al. 2007, Choi, Al-Abed et al. 2009, Baek, Jung et al. 2013, Eliyas, Ljutzkanov et al. 2013).

Desde los primeros trabajos publicados en los años setenta, el ingente número de estudios realizados ha permitido que, en la actualidad, se tenga un amplio conocimiento de las posibilidades tecnológicas que ofrece el uso de óxidos de titanio con radiación UV, tanto en sus formas polimórficas elementales (anatasa, rutilo y brookita) como con óxidos de titanio en conjunción con otros materiales que actúan como agentes dopantes y/o soportes. Sin embargo, existen desventajas en la utilización de estos materiales como son su complicada retirada del efluente tratado, su necesaria recuperación y reutilización, además del reducido porcentaje de absorción del espectro solar y su alto nivel de recombinación de los pares electrón/hueco. Por ello, los estudios recientes se centran en procesos de fotocatalisis que reduzcan dichas desventajas. La inmovilización de estos fotocatalizadores en materiales porosos de carbono es una línea de investigación con especial interés, como demuestra el incremento exponencial en el número de publicaciones en los últimos años (Cordero, Duchamp et al. 2007, Baek, Jung et al. 2013, Eliyas, Ljutzkanov et al. 2013). Las propiedades físicas y químicas de los carbones activados, especialmente su elevada superficie específica, mejoran el proceso fotocatalítico en muchos casos. Este hecho suele atribuirse al aumento de la superficie de contacto entre catalizador y contaminante, atribuyéndole al carbón la función de soporte poroso que propicia este acercamiento. Sin embargo, algunos carbones actúan como algo más que un mero soporte, conclusión que también ha sido obtenida en recientes estudios en los que se obtuvo la mineralización del 80% de fenol en el sistema de fotooxidación mediante radiación ultravioleta en presencia de carbones activados, y en ausencia de semiconductores (Velasco, Fonseca et al. 2012).

El carbón activado se ha utilizado exitosamente para incrementar la actividad fotocatalítica del TiO_2 (Matos, Laine et al. 1998). Este incremento se ha atribuido a un efecto sinérgico entre la interfase de las partículas de TiO_2 y carbón activado. Así, Matos et al. (2001) (Matos, Laine et al. 2001) estudiaron la degradación fotocatalítica de fenol, 4-clorofenol y el herbicida 2,4-D (2, 4- diclorofenoxiacético), en presencia de TiO_2 y dos carbones activados comerciales tipo L y H. Los resultados mostraron que la presencia de carbón activado tipo H mejoró la degradación fotocatalítica de los contaminantes y se obtuvieron

factores sinérgicos de 2.5, 2.4 y 1.3 para el fenol, 4-clorofenol y 2, 4 D, respectivamente. Cordero et al. (Cordero, Duchamp et al. 2007) estudiaron el efecto sinérgico en la fotodegradación de 4-clorofenol utilizando un carbón activado preparado a partir de madera *Tabebuia pentaphyla*. El carbón fue activado usando N₂ o CO₂ en un intervalo de temperaturas de 450 °C a 1000°C. Los resultados mostraron que el carbón activado produce un efecto sinérgico sobre la actividad catalítica del TiO₂ mejorando la degradación de 4-clorofenol. Recientemente, en nuestro grupo de investigación, se ha estudiado el comportamiento fotocatalítico del sistema UV/TiO₂/carbón activado; los resultados obtenidos en los procesos de fotodegradación del antineoplásico citarabina y del ácido 2,4-diclorofenoxiacético han permitido dilucidar el papel que juega el carbón activado en estos procesos (Rivera-Utrilla, Sánchez-Polo et al. 2012). Los datos obtenidos han mostrado que las propiedades químicas del carbón activado son las principales responsables del aumento de la actividad catalítica del proceso combinado UV/TiO₂/carbón activado. Así, la reducción de los grupos carboxílicos presentes en la superficie del carbón activado por los electrones generados en el proceso fotocatalítico (UV/TiO₂) favorece la generación de radicales hidroxilo en el medio, incrementando, de este modo, la eliminación de estos compuestos del medio. Además, la optimización del proceso ha permitido deducir que la variable más importante en el proceso basado en el uso simultáneo de UV/TiO₂/carbón activado es la dosis de carbón activado adicionada al sistema. Más aún, el uso combinado de UV/TiO₂/carbón activado conduce a un incremento en el porcentaje de mineralización de la materia orgánica y a una reducción de la toxicidad de los subproductos de degradación. El mecanismo propuesto se expone en las siguientes reacciones:



Por otra parte, como queda demostrado en recientes trabajos realizados por Ania et al. (Haro, Velasco et al. 2012, Velasco, Fonseca et al. 2012, Velasco, Maurino et al. 2013), los carbones activados pueden actuar también como fotocatalizadores bajo la acción de luz ultravioleta, lo que constituye un nuevo y prometedor procedimiento para el tratamiento de contaminantes con multitud de futuras aplicaciones y combinaciones aún por descubrir. En un reciente estudio

realizado recientemente por Velo-Gala et al (2013) (Velo-Gala, López-Peñalver et al. 2013) se han determinado los valores de energía de la banda prohibida de 16 carbones activados tratados con radiaciones ionizantes (Tabla 6).

Tabla 6. Valores de band-gap (E_g) de los carbones activados, calculados según el método Kubelka-Munk.

Tratamiento	Serie C	Serie M	Serie S	Serie W
	$E_g \pm SD$ (eV)			
CA ^{a)}	3.65 ± 0.06	3.50 ± 0.04	3.58 ± 0.04	3.68 ± 0.04
CA-0 ^{b)}	3.04 ± 0.04	3.33 ± 0.04	2.98 ± 0.04	3.23 ± 0.04
CA-H ^{-c)}	3.36 ± 0.04	3.13 ± 0.04	3.63 ± 0.04	3.35 ± 0.04
CA-e ^{-d)} _{aq}	3.14 ± 0.04	3.20 ± 0.04	3.16 ± 0.04	3.15 ± 0.04
CA-HO ^{-e)}	3.00 ± 0.04	3.23 ± 0.04	2.92 ± 0.04	3.10 ± 0.04

a) CA original. b) CA irradiado en agua ultrapura. c) CA irradiado en agua ultrapura, pH = 1.0 y $[Cl^-] = 1000 \text{ mg L}^{-1}$. d) CA irradiado en agua ultrapura, pH = 7.5 y $[Br^-] = 1000 \text{ mg L}^{-1}$. e) CA irradiado en agua ultrapura, pH = 12.5 y $[NO_3^-] = 1000 \text{ mg L}^{-1}$.

A la vista de los resultados presentados en la Tabla 6, los carbones activados se pueden comportar como materiales semiconductores y, por tanto, como materiales fotoactivos en presencia de radiación ultravioleta, pues todos los valores de E_g determinados son inferiores a 4 eV. Al relacionar los valores de E_g con las propiedades químicas de los carbones activados estudiados, se observó una clara relación con el porcentaje de oxígeno superficial. Como se muestra en la Figura 10, hay que destacar que, para todas las series de carbones, a medida que aumenta el porcentaje de oxígeno superficial, los valores de E_g determinados disminuyen, mejorando con ello la actividad fotoactiva del material. Cabe señalar que existe un valor límite de E_g a partir del cual no disminuye más aunque se incremente el porcentaje de oxígeno superficial; este valor es próximo a 3 eV.

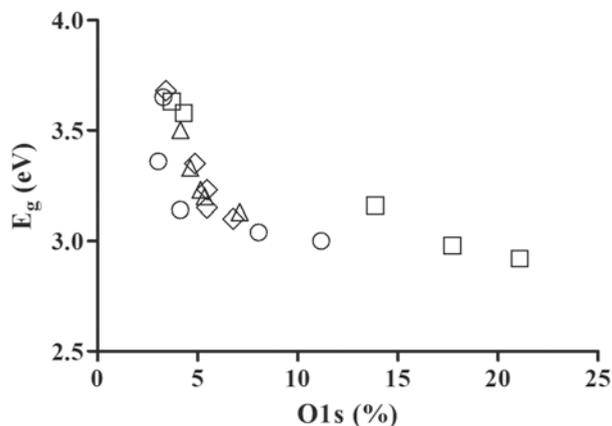
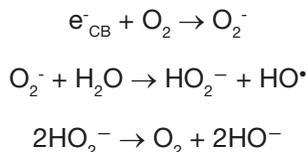
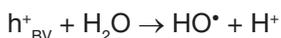


Figura 10. Relación entre E_g y oxígeno total superficial del carbón, para las cuatro series de carbones activados. Ceca (o), Merck (Δ), Sorbo (\square) y Witco (\diamond).

Esta relación resulta de gran interés en el análisis del comportamiento del carbón como semiconductor de partículas cargadas, pues una reducción del valor de E_g en los carbones se traduce en una menor de energía necesaria para generar la promoción de electrones. Este hecho indica que la introducción de átomos de oxígeno en las capas grafénicas del carbón, origina un mayor número de orbitales moleculares, con la consiguiente reducción de energía entre los orbitales HOMO Y LUMO, lo que da lugar a que la energía necesaria para promocionar los electrones sea menor. A partir de estos resultados se podría indicar el mecanismo por el cual los carbones activados presentan actividad fotoactiva. En este sentido, los fotones procedentes de la luz UV incidirían sobre los carbones activados, generando pares electrón-hueco al ser irradiados con una cantidad suficiente de energía como para que se promuevan electrones desde la capa de valencia a la capa de conducción. Los electrones fotogenerados podrían propagarse a través de las capas grafénicas y alcanzar tanto moléculas del compuesto adsorbido como moléculas de oxígeno. Los electrones reducen el O_2 adsorbido para formar radicales superóxido ($O_2^{\cdot-}$), (los cuales pueden reaccionar con la molécula de agua, desencadenando la formación de especies radicalarias oxidantes que interaccionarán con el compuesto, contribuyendo a su degradación. Además, la presencia de oxígeno adsorbido evita la recombinación del electrón con el hueco positivo, lo que permite la interacción de la molécula de agua con el hueco libre y el aumento de la eficiencia del proceso fotocatalítico.



Los huecos (h^+) son los responsables directos de la generación de radicales hidroxilo mediante su interacción con grupos HO^- de la superficie del carbón y por la captura de la molécula de agua, para generar iones HO^\bullet susceptibles de interaccionar con otros h^+ y producir más radicales hidroxilo.



De esta forma, la fotoactividad de los carbones activados en la eliminación de contaminantes aromáticos de las aguas podría deberse a la actuación de los radicales hidroxilo sobre dobles enlaces, anillos aromáticos o a la retirada de hidrógenos de la molécula (Figura 11).

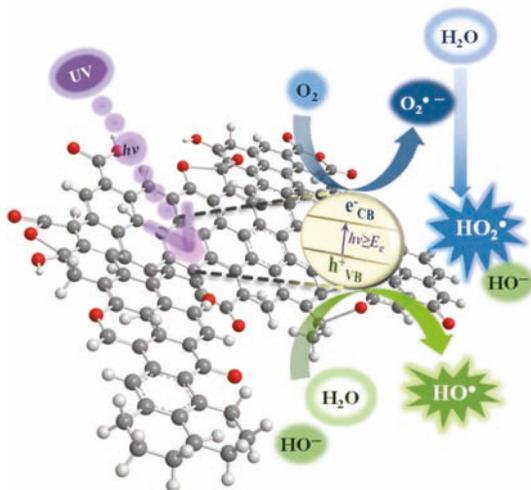


Figura 11. Mecanismo de actuación del carbón activado como fotocatalizador en presencia de luz ultravioleta.

Más información acerca del papel que desempeña el carbón activado en los procesos de degradación de contaminantes aromáticos (fármacos) con radiación ultravioleta puede encontrarse en el artículo publicado por Velo-Gala et al. (2013) (Velo-Gala, López-Peñalver et al. 2013).

3.3.2.3 Procesos avanzados de oxidación/reducción basados en la utilización de radiación gamma y carbón activado

En cuanto al uso conjunto de radiación gamma y carbón activado para la eliminación de contaminantes emergentes de las aguas, cabe indicar que es un proceso aún en fase de estudio, existiendo muy pocos trabajos encaminados a dilucidar el papel del carbón activado en este proceso. Velo-Gala et al. (2013) (Velo Gala 2013) estudiaron la degradación del ácido diatrizoico (DTZ) mediante el uso simultáneo de radiación gamma y carbón activado. Los resultados obtenidos indican que el tratamiento radiolítico del DTZ en presencia de CA es un proceso complejo en el que al tiempo que se produce la degradación del DTZ mediante las especies radicalarias generadas en la interacción de la radiación gamma con la molécula de agua, tiene lugar la adsorción del DTZ sobre el CA presente en el medio. Por tanto, el descenso en la concentración del DTZ con el tiempo de tratamiento se puede describir como la suma de tres procesos: I) el proceso radiolítico; II) el proceso de adsorción; y III) el efecto sinérgico que produce la presencia del CA. Este efecto sinérgico puede tener signo positivo si favorece la degradación del DTZ, ser igual a cero si no influye en el proceso, o bien negativo si para una misma dosis de radiación la cantidad de DTZ presente en el medio es mayor que cuando se realiza el tratamiento en ausencia de CA.

En la Figura 12 y Tabla 7 se muestran las cinéticas de degradación del DTZ obtenidas para irradiación del mismo en presencia y ausencia de cuatro carbones comerciales considerados, observándose que el porcentaje de DTZ degradado al final del proceso para una dosis de 600 Gy, es muy superior en presencia de los carbones activados (Experimentos Núm. 2-4, Tabla 7), frente al obtenido en su ausencia (Experimento Núm. 1, Tabla 7). Además, el comportamiento de los cuatro carbones activados estudiados es diferente, alcanzándose el valor máximo de degradación para el carbón S.

A partir de los resultados de degradación obtenidos se calcularon los valores de las constantes de velocidad de eliminación observada, k_{ob} . Los valores determinados junto con los porcentajes de degradación se muestran en la Tabla 7.

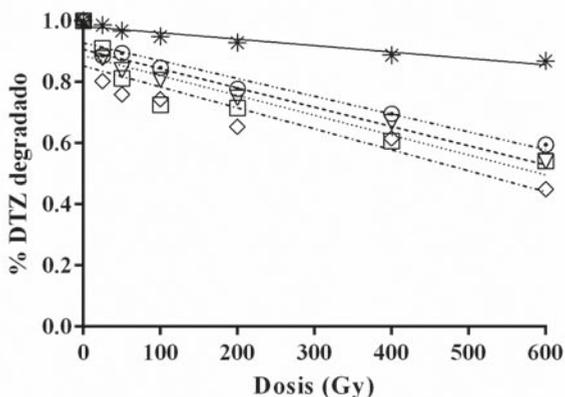


Figura 12. Cinéticas de degradación de DTZ por radiólisis en presencia de cuatro carbones comerciales. (*), Radiólisis sin CA; (o), Radiólisis con carbón W; (v), Radiólisis con carbón C; (□), Radiólisis con carbón M; y (◇), Radiólisis con carbón S. pH = 6.5. $[DTZ]_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$. $P_{CA} = 0.06 \text{ g}$. $T = 298 \text{ K}$. Tasa de Dosis = 1.66 Gy min^{-1} .

Tabla 7. Condiciones experimentales y parámetros cinéticos obtenidos en la degradación del DTZ mediante radiación gamma en presencia de CA. $[DTZ]_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$. $P_{CA} = 0.06 \text{ g}$ de CA. Tasa de Dosis = 1.66 Gy min^{-1} . pH = 6.5. $T = 298 \text{ K}$.

Nº. Exp.	Carbón	pH	% Degradado	$k_{ob} \times 10^4$ (Gy^{-1})
1	Sin carbón	6.5	13.15	1.8 ± 0.1
2	C	6.5	45.98	8.2 ± 0.2
3	M	6.5	45.93	7.4 ± 0.2
4	S	6.5	54.97	9.9 ± 0.4
5	W	6.5	40.49	6.8 ± 0.2

Los resultados de la Tabla 7 muestran que la radiólisis del DTZ en presencia de carbones activados mejora el proceso de eliminación del DTZ para los cuatro carbones comerciales considerados, como demuestran los altos valores de las constantes de reacción y los porcentajes de degradación obtenidos, frente a los determinados para el proceso en ausencia de carbón activado (Experimento Núm. 1, Tabla 7). Sin embargo, hay que tener en cuenta el proceso de adsorción del compuesto sobre el carbón activado para valorar si la mejora observada es únicamente debida a la suma del proceso de adsorción sobre el

carbón activado más la degradación por la radiación gamma o si, por el contrario, la presencia de CA potencia la degradación y, por tanto, se obtienen valores superiores al esperado por el efecto de adición de ambos procesos. Por ello, se obtuvieron las cinéticas de adsorción del DTZ para los cuatro CAs estudiados, en las mismas condiciones en las que se llevó a cabo el proceso radiolítico en presencia del CA. Los resultados obtenidos (Tabla 8) muestran que la contribución de k_{SE} al valor de k_{ob} es de un 58.26%, 49,57%, 19.09% y 33.29% para los carbones C, M, S y W, respectivamente, y, por tanto, en todos los casos se produce una sinergia positiva y ésta aumenta en el sentido $S < W < M < C$.

Tabla 8. Condiciones experimentales y parámetros cinéticos obtenidos para la adsorción del DTZ sobre los CAs C, M, S y W. $[DTZ]_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$. $P_{CA} = 0.06 \text{ g de CA}$. Tasa de Dosis = 1.66 Gy min^{-1} . $pH = 6.5$. $T = 298 \text{ K}$.

Nº. Exp.	Carbón	pH	% DTZ Adsorbido	$K_{Ad} \times 10^6$ (s^{-1})	$k_{Ad} \times 10^4$ (Gy^{-1})	$k_{SE} \times 10^4$ (Gy^{-1})
6	C	6.5	9.60	3.7 ± 0.1	1.56 ± 0.06	4.8 ± 0.4
7	M	6.5	11.17	4.6 ± 0.4	1.9 ± 0.1	3.7 ± 0.5
8	S	6.5	39.02	14.7 ± 0.7	6.13 ± 0.02	1.9 ± 0.8
9	W	6.5	12.32	6.5 ± 0.6	2.7 ± 0.2	2.3 ± 0.6

En la Figura 13 se muestra de forma gráfica, para cada uno de los carbones considerados, la variación del porcentaje del DTZ degradado en función de: (I) el proceso de radiolisis; (II) el proceso de adsorción; (III) la suma de los procesos de adsorción y radiolisis (I+II); y IV) el proceso de radiolisis en presencia de CA. Como puede observarse, los resultados muestran la existencia de un efecto sinérgico de la radiolisis en presencia de CA, siendo la diferencia entre el proceso radiolítico en presencia de CA y la suma de los procesos radiolisis del DTZ en ausencia de CA y el proceso de adsorción, más acusada en el caso de los carbones C y M. Por el contrario, cuando la velocidad de adsorción del DTZ sobre el CA es elevada el efecto sinérgico determinado es menor, como se observa en el caso del carbón S.

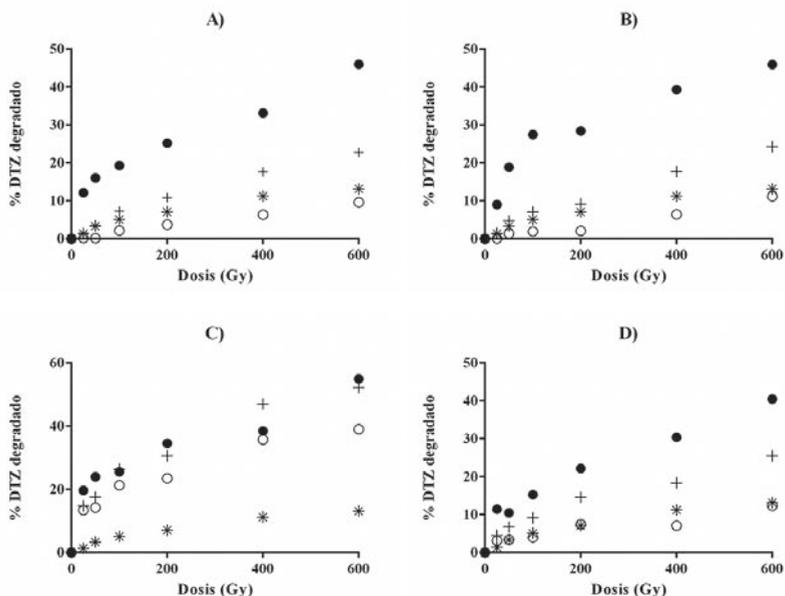
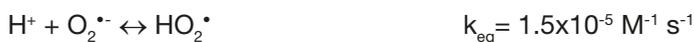
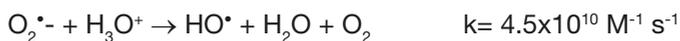


Figura 13. Porcentajes de eliminación del DTZ mediante cuatro procesos diferentes: (*), radiólisis sin CA; (•), radiólisis en presencia de CA; (o), proceso de adsorción del DTZ sobre CA; y (+), efecto teórico sumatorio de los procesos de adsorción más radiólisis. A) Serie carbón C; B) serie carbón M; C) serie carbón S; D) serie carbón W. $[DTZ]_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$. $P_{CA} = 0.06 \text{ g de CA}$. $T = 298 \text{ K}$. $pH = 6.5$. Tasa de Dosis = 1.66 Gy min^{-1} .

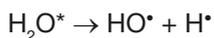
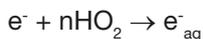
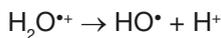
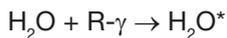
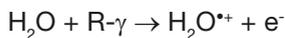
Los autores del trabajo atribuyen el carácter potenciador del carbón activado a sus propiedades químicas, ya que en los experimentos llevados a cabo con CAs saturados con DTZ, el CA con un mayor contenido en oxígeno superficial, carbón S, es el que posee un mayor efecto sinérgico. Para explicar este comportamiento, se debe considerar que durante el proceso de irradiación gamma, esta radiación interactúa tanto con el CA presente como con las moléculas de agua.

Como es sabido, la interacción de la radiación gamma con la materia transcurre por tres vías: (I) el efecto fotoeléctrico, que es predominante para fotones con energías inferiores a los 100 KeV; (II) el efecto Compton, mayoritario para fotones con energías comprendidas entre los $0.1 < E < 1.0 \text{ MeV}$; y, (III) producción de pares, efecto predominante para fotones con energías superiores a 1.0 MeV. En el caso del CA, al poseer el carbón un número atómico bajo y al tener la radiación incidente una energía de 0.6617 MeV, el efecto predominante sería el efecto Compton.

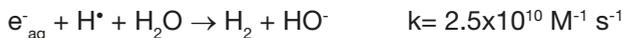
Mediante el proceso de interacción Compton el mecanismo de interacción predominante es la ionización, en la cual los fotones incidentes interactúan con los electrones de los orbitales de los átomos superficiales y producen iones positivos y electrones libres. Por tanto, los átomos de carbono situados en la superficie contribuyen a aumentar los electrones libres presentes en el medio, favoreciendo la degradación (vía reducción) del DTZ, lo que justifica el efecto sinérgico observado para los cuatro CAs. Además, el oxígeno quimisorbido presente en los cuatro carbones puede atrapar electrones dando lugar a la formación del anión superóxido. El anión superóxido formado puede interactuar directamente con el DTZ o bien formar más radicales. Por tanto, todo ello contribuye a favorecer la degradación del DTZ, ya que se favorece la generación de una nueva especie oxidante en el medio. Ambos efectos explican el efecto sinérgico observado para la radiólisis del DTZ en presencia de carbones activados.



Además, la radiación gamma incidente también interactúa con las moléculas de agua dando lugar a los siguientes procesos.



Mediante las reacciones anteriores se forman los radicales del proceso radiolítico que pueden interactuar tanto con el DTZ como con el carbón activado presente en el medio, así como dar lugar a reacciones de recombinación radicalaria.



Voudrias et al. (Voudrias, Larson et al. 1987) demostraron, mediante resonancia de spin electrónico, que los grupos oxigenados superficiales presentes en los CAs y, en particular los grupos quinona, son capaces de estabilizar radicales en su superficie. Esto sugiere que los radicales formados durante la radiolisis podrían interactuar con la superficie de carbón para dar lugar a zonas de una alta reactividad debido a los radicales estabilizados por los grupos quinona presentes en la superficie del carbón activado. Además, en dicho estudio se demostró que: (I) los radicales formados durante la radiolisis podrían interactuar con la superficie de carbón para dar lugar a zonas de una alta reactividad; (II) la presencia de oxígeno quimisorbido influye en el proceso de eliminación del contaminante, ya que contribuye a la formación del anión superóxido que puede interactuar con el DTZ, o bien, formar nuevas especies oxidantes que contribuyan a la degradación del contaminante y (III) al analizar el papel de las distintas especies radicalarias procedentes de la radiolisis del agua, en el proceso de eliminación del DTZ, se observó que es necesario que se produzcan interacciones electrostáticas entre el adsorbato y el adsorbente para que el efecto sinérgico actúe en la degradación del contaminante.

4. Conclusiones

En este Capítulo se presenta la gran versatilidad de los carbones activados en la eliminación de fármacos de las aguas. Así, la revisión realizada presenta al carbón activado como un material muy interesante para ser utilizado como (I) adsorbente, debido a sus propiedades químicas y texturales presentan una gran capacidad de retirar compuestos farmacéuticos de las aguas (II) como agente promotor del proceso de ozonización, ya que la interacción del ozono y el carbón activado potencia la generación de radicales altamente oxidantes en el medio y (III) como agente fotoactivo, favoreciendo la aplicabilidad de

la radiación como sistema de tratamiento. Los resultados presentados en este Capítulo demostrarían la gran aplicabilidad de estos materiales en el tratamiento de aguas.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por parte de la Junta de Andalucía (Proyectos RNM-3823 y RNM-7522) y del Ministerio de Ciencia y Tecnología (Proyecto CTQ CTQ2011-29035-C02-02).

Bibliografía

ADAMS, C., Y. WANG, K. LOFTIN AND M. MEYER (2002). "Removal of Antibiotics from Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes." Journal of Environmental Engineering **128**(3): 253-260.

AHMED, S., M. G. RASUL, R. BROWN AND M. A. HASHIB (2011). "Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review." Journal of Environmental Management **92**(3): 311-330.

BAEK, M. H., W. C. JUNG, J. W. YOON, J. S. HONG, Y. S. LEE AND J. K. SUH (2013). "Preparation, characterization and photocatalytic activity evaluation of micro- and mesoporous TiO₂/spherical activated carbon." Journal of Industrial and Engineering Chemistry **19**(2): 469-477.

BELTRÁN, F. J., B. ACEDO, F. J. RIVAS AND O. GIMENO (2005). "Pyruvic Acid Removal from Water by the Simultaneous Action of Ozone and Activated Carbon." Ozone: Science & Engineering **27**(2): 159-169.

BELTRÁN, F. J., J. F. GARCÍA-ARAYA, I. GIRÁLDEZ AND F. J. MASA (2006). "Kinetics of Activated Carbon Promoted Ozonation of Succinic Acid in Water." Industrial & Engineering Chemistry Research **45**(9): 3015-3021.

BELTRÁN, F. J., P. POCOSTALES, P. ÁLVAREZ AND A. OROPESA (2009). "Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon." Journal of Hazardous Materials **163**(2-3): 768-776.

CARBALLA, M., F. OMIL, J. M. LEMA, M. LLOMPART, C. GARCÍA-JARES, I. RODRÍGUEZ, M. GÓMEZ AND T. TERNES (2004). "Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant." Water Research **38**(12): 2918-2926.

CORDERO, T., C. DUCHAMP, J. M. CHOVELON, C. FERRONATO AND J. MATOS (2007). "Influence of L-type activated carbons on photocatalytic activity of TiO₂ in 4-chlorophenol photodegradation." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **191**(2-3): 122-131.

CHOI, H., S. R. AL-ABED AND D. D. DIONYSIOU (2009). Chapter 3 - Nanostructured Titanium Oxide Film- and Membrane-Based Photocatalysis for Water Treatment. Nanotechnology Applications for Clean Water. S. Nora, D. Mamadou, D. Jeremiah et al. Boston, William Andrew Publishing: 39-46.

CHOI, K. J., S. G. KIM AND S. H. KIM (2008). "Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration." J Hazard Mater **151**(1): 38-43.

DELGADO, L. F., P. CHARLES, K. GLUCINA AND C. MORLAY (2012). "The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon-A review." Science of the Total Environment **435-436**: 509-525.

DUBININ, M. M. AND E. G. ZHUKOVSKAYA (1959). "Adsorption properties of carbon adsorbents." Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science **8**(10): 1636-1645.

ELIYAS, A. E., L. LJUTZKANOV, I. D. STAMBOLOVA, V. N. BLASKOV, S. V. VASSILEV, E. N. RAZKAZOVA-VELKOVA AND D. R. MEHANDJIEV (2013). "Visible light photocatalytic activity of TiO₂ deposited on activated carbon." Central European Journal of Chemistry **11**(3): 464-470.

FARIA, P. C. C., J. J. M. ÓRFÃO and M. F. R. PEREIRA (2008). "Activated carbon catalytic ozonation of oxamic and oxalic acids." Applied Catalysis B: Environmental **79**(3): 237-243.

GIRÁLDEZ, I., J. F. GARCÍA-ARAYA AND F. J. BELTRÁN (2007). "Activated Carbon Promoted Ozonation of Polyphenol Mixtures in Water: Comparison with Single Ozonation." Industrial & Engineering Chemistry Research **46**(24): 8241-8247.

GÓMEZ-PACHECO, C. V., M. SÁNCHEZ-POLO, J. RIVERA-UTRILLA AND J. LÓPEZ-PENÁLVER (2011). "Tetracycline removal from waters by integrated technologies based on ozonation and biodegradation." Chemical Engineering Journal **178**(0): 115-121.

GROS, M., M. PETROVIC AND D. BARCELÓ (2008). Analysis of emerging contaminants of municipal and industrial origin. **5 S1**: 37-104.

HARO, M., L. F. VELASCO AND C. O. ANIA (2012). "Carbon-mediated photoinduced reactions as a key factor in the photocatalytic performance of C/TiO₂." Catalysis Science and Technology **2**(11): 2264-2272.

HERNANDO, M. D., M. MEZCUA, A. R. FERNÁNDEZ-ALBA AND D. BARCELÓ (2006). "Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments." Talanta **69**(2 SPEC. ISS.): 334-342.

HOIGNÉ, J. AND H. BADER (1976). "The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions." Water Research **10**(5): 377-386.

HUGHES, S. R., P. KAY AND L. E. BROWN (2013). "Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems." Environmental Science and Technology **47**(2): 661-677.

JJEMBA, P. K. (2006). "Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment." Ecotoxicol Environ Saf **63**(1): 113-130.

KHAN, S. J. AND J. E. ONGERTH (2002). "Estimation of pharmaceutical residues in primary and secondary sewage sludge based on quantities of use and fugacity modelling." Water Sci Technol **46**(3): 105-113.

LANGFORD, C. H., C. SAINT-JOLY, E. PELLETIER, L. PERSAUD, A. CROUCH AND C. ARBOUR (1984). A Composite Photocatalyst For Oxidation Of Sulfur Dioxide. Studies in Surface Science and Catalysis. S. Kaliaguine and A. Mahay, Elsevier. **Volume 19**: 291-296.

LARSEN, T. A., J. LIENERT, A. JOSS AND H. SIEGRIST (2004). "How to avoid pharmaceuticals in the aquatic environment." J Biotechnol **113**(1-3): 295-304.

LI, Q., P. WU AND J. KU SHANG (2009). Chapter 2 - Nanostructured Visible-Light Photocatalysts for Water Purification. Nanotechnology Applications for Clean Water. S. Nora, D. Mamadou, D. Jeremiah et al. Boston, William Andrew Publishing: 17-37.

LIN, S. H. AND C. L. LAI (2000). "Kinetic characteristics of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbon beds." Water Research **34**(3): 763-772.

MATOS, J., J. LAINE AND J. M. HERRMANN (1998). "Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon." Applied Catalysis B: Environmental **18**(3-4): 281-291.

MATOS, J., J. LAINE AND J. M. HERRMANN (2001). "Effect of the type of activated carbons on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by UV-irradiated titania." Journal of Catalysis **200**(1): 10-20.

MENDIVE, C. B. AND D. W. BAHNEMANN (2011). Mechanisms in Heterogeneous Photocatalysis. Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition). K. H. J. B. Editors-in-Chief: , W. C. Robert, C. F. Merton et al. Oxford, Elsevier: 1-5.

MOMPELAT, S., B. LE BOT AND O. THOMAS (2009). "Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water." Environment International **35**(5): 803-814.

MORENO-CASTILLA, C. (2004). "Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials." Carbon **42**(1): 83-94.

OCAMPO-PÉREZ, R., J. RIVERA-UTRILLA, C. GÓMEZ-PACHECO, M. SÁNCHEZ-POLO AND J. J. LÓPEZ-PEÑALVER (2012). "Kinetic study of tetracycline adsorption on sludge-derived adsorbents in aqueous phase." Chemical Engineering Journal **213**(0): 88-96.

OHTANI, B. (2011). Chapter 10 - Photocatalysis by inorganic solid materials: Revisiting its definition, concepts, and experimental procedures. Advances in Inorganic Chemistry. E. Rudi van and S. Gra yna, Academic Press. **Volume 63**: 395-430.

ONISHI, T. (2012). Chapter 2 - Quantum Chemistry in Functional Inorganic Materials. Advances in Quantum Chemistry. R. S. John and J. B. Erkki, Academic Press. **Volume 64**: 31-81.

ORTIZ DE GARCÍA, S., G. PINTO PINTO, P. GARCÍA ENCINA AND R. IRUSTA MATA (2013). "Consumption and occurrence of pharmaceutical and personal care products in the aquatic environment in Spain." Science of The Total Environment **444**(0): 451-465.

PAL, A., K. Y. H. GIN, A. Y. C. LIN AND M. REINHARD (2010). "Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects." Science of the Total Environment **408**(24): 6062-6069.

PETROVIC, M., M. D. HERNANDO, M. S. DIAZ-CRUZ AND D. BARCELO (2005). "Liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review." J Chromatogr A **1067**(1-2): 1-14.

QU, X., J. ZHENG AND Y. ZHANG (2007). "Catalytic ozonation of phenolic wastewater with activated carbon fiber in a fluid bed reactor." Journal of Colloid and Interface Science **309**(2): 429-434.

RIVERA-UTRILLA, J., J. MÉNDEZ-DÍAZ, M. SÁNCHEZ-POLO, M. A. FERRO-GARCÍA AND I. BAUTISTA-TOLEDO (2006). "Removal of the surfactant sodium dodecylbenzenesulphonate from water by simultaneous use of ozone and powdered activated carbon: Comparison with systems based on O₃ and O₃/H₂O₂." Water Research **40**(8): 1717-1725.

RIVERA-UTRILLA, J., G. PRADOS-JOYA, M. SANCHEZ-POLO, M. A. FERRO-GARCÍA AND I. BAUTISTA-TOLEDO (2009). "Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon." J Hazard Mater **170**(1): 298-305.

RIVERA-UTRILLA, J. AND M. SÁNCHEZ-POLO (2002). "Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase." Applied Catalysis B: Environmental **39**(4): 319-329.

RIVERA-UTRILLA, J. AND M. SÁNCHEZ-POLO (2002). "The role of dispersive and electrostatic interactions in the aqueous phase adsorption of naphthalenesulphonic acids on ozone-treated activated carbons." Carbon **40**(14): 2685-2691.

RIVERA-UTRILLA, J., M. SÁNCHEZ-POLO, M. M. ABDEL DAIEM AND R. OCAMPO-PÉREZ (2012). "Role of activated carbon in the photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by the UV/TiO₂/activated carbon system." Applied Catalysis B: Environmental **126**: 100-107.

RIVERA-UTRILLA, J., M. SÁNCHEZ-POLO, V. GÓMEZ-SERRANO, P. M. ÁLVAREZ, M. C. M. ALVIM-FERRAZ AND J. M. DIAS (2011). "Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview." Journal of Hazardous Materials **187**(1-3): 1-23.

RIVERA-UTRILLA, J., M. SANCHEZ-POLO, M. A. MONDACA AND C. A. ZAROR (2002). "Effect of ozone and ozone/activated carbon treatments on genotoxic activity of naphthalenesulfonic acids." Journal of Chemical Technology and Biotechnology **77**(8): 883-890.

RIVERA-UTRILLA, J., M. SÁNCHEZ-POLO, G. PRADOS-JOYA, M. A. FERRO-GARCÍA AND I. BAUTISTA-TOLEDO (2010). "Removal of tinidazole from waters by using ozone and activated carbon in dynamic regime." Journal of Hazardous Materials **174**(1-3): 880-886.

SÁNCHEZ-POLO, M. AND J. RIVERA-UTRILLA (2003). "Effect of the ozone-carbon reaction on the catalytic activity of activated carbon during the degradation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid with ozone." Carbon **41**(2): 303-307.

SÁNCHEZ-POLO, M., J. RIVERA-UTRILLA, G. PRADOS-JOYA, M. A. FERRO-GARCÍA AND I. BAUTISTA-TOLEDO (2008). "Removal of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, from waters by using the ozone/carbon system." Water Research **42**(15): 4163-4171.

SÁNCHEZ-POLO, M., J. RIVERA-UTRILLA AND U. VON GUNTEN (2006). "Metal-doped carbon aerogels as catalysts during ozonation processes in aqueous solutions." Water Research **40**(18): 3375-3384.

SÁNCHEZ-POLO, M., E. SALHI, J. RIVERA-UTRILLA AND U. VON GUNTEN (2006). "Combination of ozone with activated carbon as an alternative to conventional advanced oxidation processes." Ozone-Science & Engineering **28**: 237-245.

SEBASTIAN, M. T. (2008). Chapter Six - ABO₃ Type Perovskites. Dielectric Materials for Wireless Communication. Amsterdam, Elsevier: 161-203.

SERPONE, N. AND R. F. KHAIRUTDINOV (1997). Application of nanoparticles in the photocatalytic degradation of water pollutants. Studies in Surface Science and Catalysis. V. K. Prashant and M. Dan, Elsevier. **Volume 103**: 417-444.

SHAN, A. Y., T. I. M. GHAZI AND S. A. RASHID (2010). "Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review." Applied Catalysis A: General **389**(1-2): 1-8.

SIMAZAKI, D., J. FUJIWARA, S. MANABE, M. MATSUDA, M. ASAMI AND S. KUNIKANE (2008). "Removal of selected pharmaceuticals by chlorination, coagulation-sedimentation and powdered activated carbon treatment." Water Sci Technol **58**(5): 1129-1135.

- SNYDER, S. A., S. ADHAM, A. M. REDDING, F. S. CANNON, J. DECAROLIS, J. OPPENHEIMER, E. C. WERT AND Y. YOON (2007). "Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals." Desalination **202**(1-3): 156-181.
- STOECKLI, F. (1995). "Porosity in Carbons. Characterization and Applications." Ed. Arnol. London.
- TRENHOLM, R. A., B. J. VANDERFORD, J. C. HOLADY, D. J. REXING AND S. A. SNYDER (2006). "Broad range analysis of endocrine disruptors and pharmaceuticals using gas chromatography and liquid chromatography tandem mass spectrometry." Chemosphere **65**(11): 1990-1998.
- VALDÉS, H. AND C. A. ZAROR (2006). "Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: Kinetic approach." Chemosphere **65**(7): 1131-1136.
- VELASCO, L. F., I. M. FONSECA, J. B. PARRA, J. C. LIMA AND C. O. ANIA (2012). "Photochemical behaviour of activated carbons under UV irradiation." Carbon **50**(1): 249-258.
- VELASCO, L. F., V. MAURINO, E. LAURENTI, I. M. FONSECA, J. C. LIMA AND C. O. ANIA (2013). "Photoinduced reactions occurring on activated carbons. A combined photooxidation and ESR study." Applied Catalysis A: General **452**(0): 1-8.
- VELO-GALA, I., J. J. LÓPEZ-PEÑALVER, M. SÁNCHEZ-POLO AND J. RIVERA-UTRILLA (2013). "Activated carbon as photocatalyst of reactions in aqueous phase." Applied Catalysis B: Environmental **142-143**(0): 694-704.
- VELO GALA, I. (2013). Nuevos tratamientos de aguas mediante tecnologías integradas basadas en el uso de procesos avanzados de oxidación/reducción y carbón activado Universidad de Granada.
- VOUDRIAS, E. A., R. A. LARSON AND V. L. SNOEYINK (1987). "Importance of surface free radicals in the reactivity of granular activated carbon under water treatment conditions." Carbon **25**(4): 503-515.
- YU, Z., S. PELDSZUS AND P. M. HUCK (2008). "Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound-Naproxen, carbamazepine and nonylphenol-on activated carbon." Water Res **42**(12): 2873-2882.
- ZAROR, C., V. CARRASCO, L. PÉREZ, G. SOTO, M. A. MONDACA AND H. MANSILLA (2001). "Kinetics and toxicity of direct reaction between ozone and 1,2-dihydrobenzene in dilute aqueous solution." Water Science and Technology **43**(2): 321-326.
- ZAROR, C. A. (1997). "Enhanced oxidation of toxic effluents using simultaneous ozonation and activated carbon treatment." Journal of Chemical Technology & Biotechnology **70**(1): 21-28.

CAPÍTULO VIII

Almacenamiento de Energía Eléctrica en Materiales Carbonosos

David Salinas Torres¹, Omar Ornelas², Ramiro Ruiz Rosas¹, Diego Cazorla Amorós¹, Emilia Morallón²

¹ Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante.

² Departamento de Química Física e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante.

1. Introducción

Como consecuencia del cambio climático y los costes crecientes de los combustibles fósiles, la producción y almacenamiento de energía mediante tecnologías alternativas se ha convertido en uno de los temas de mayor importancia y que más atención reciben por la comunidad científica. Es por ello que se hace necesario el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía de mayores prestaciones y eficiencia si se quieren conseguir objetivos como la descarbonización del transporte, incrementar la eficiencia energética y aumentar la implicación de las energías renovables en la producción energética. En este sentido, el condensador electroquímico o supercondensador ha madurado suficientemente en las últimas dos décadas como para dar respuesta a aquellas aplicaciones que requieren potencias elevadas (Conte, 2010). Estos sistemas funcionan de forma similar a los condensadores electrostáticos convencionales, utilizando como electrodos materiales de alta área específica humedecidos con un electrolito que sirve de transportador de carga (Conway, 1999; Winter 2004). La disponibilidad de una mayor superficie permite alcanzar capacidades de almacenamiento eléctrico varios órdenes de magnitud por encima de los condensadores tradicionales. Esto se consigue manteniendo una elevada potencia específica, de la que carecen las baterías y que se hace muy necesaria en numerosas aplicaciones a día de hoy, como es el caso del coche eléctrico o aquellos alimentados con pilas de combustible (Winter, 2004). Debido a la necesidad de un material inerte, estable, conductor eléctrico y de elevada área específica, los materiales carbonosos son los más utilizados como electrodos (Zhang, 2009). En este capítulo se van a revisar las diferentes formas de almacenamiento de energía para establecer el contexto de los supercondensadores y, a continuación, explicaremos con detalle los diferentes aspectos relacionados con los materiales que intervienen, sus configuraciones y la caracterización de los mismos.

2. Formas de Almacenamiento de Energía

2.1. Procesos farádicos y electrostáticos

El mecanismo de almacenamiento de energía en los condensadores y las baterías es de diferente naturaleza. Este puede ser por acumulación de carga electrostática en la doble capa eléctrica, es decir procesos capacitivos, o bien como procesos farádicos (Conway, 1999; Subramaniam 2012):

- I) Procesos farádicos: estos se dan en las baterías, aunque en supercondensadores también pueden producirse. La liberación de la energía almacenada se produce mediante las reacciones redox que tienen lugar en los electrodos. Las baterías son capaces de almacenar grandes cantidades de energía, pero no son capaces de proporcionar elevadas potencias, debido a que están condicionadas por la propia cinética de la reacción electroquímica. Además, los ciclos de carga y descarga son limitados. Idealmente, si la reacción electroquímica es reversible, estos ciclos podrían darse infinitamente, pero las reacciones electroquímicas reales conllevan siempre cierto grado de irreversibilidad.
- II) Procesos capacitivos: se dan principalmente en los condensadores y consisten en la acumulación de cargas electrostáticas entre dos placas conductoras paralelas. A diferencia de lo que ocurre en las baterías, el almacenamiento de energía en los condensadores no requiere la existencia de una reacción química, por lo que las irreversibilidades que las mismas pueden introducir son eliminadas. De este modo, un condensador puede ser cargado y descargado casi de forma indefinida. Además, la principal ventaja de esta forma de almacenamiento de energía es la elevada velocidad de propagación de la carga, no sujeta a la cinética propia de una reacción electroquímica. La carga y descarga suceden en intervalos cortos de tiempo, por lo que este tipo de dispositivo es capaz de proporcionar elevadas potencias eléctricas.

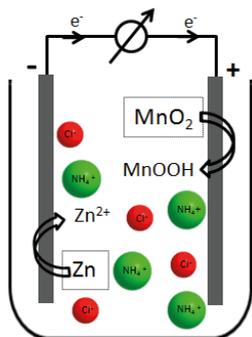
2.2. Baterías y pilas de combustible

Las baterías se pueden definir de manera simple como unidades que emplean una reacción electroquímica (energía química) para producir una corriente eléctrica (energía eléctrica). Estos dispositivos están constituidos generalmente por dos electrodos, uno donde se produce la reacción de oxidación (ánodo) y otro electrodo donde se produce la reacción de reducción (cátodo) en presencia de un electrolito.

Las baterías se pueden clasificar de forma general en los siguientes tipos:

- *Primarias*: emplean especies redox que no pueden regresar a su estado original recargándolas debido a la irreversibilidad de la reacción redox, de modo que cuando los reactivos se

consumen, la batería queda agotada y debe desecharse. Dentro de esta categoría se encuentran, entre otras, la batería seca de Leclanché (Figura 1), la celda alcalina, la de plata-zinc y la de zinc-aire.



Proceso de descarga:

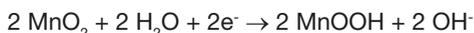
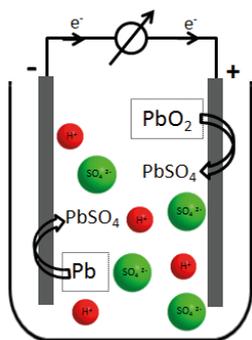


Figura 1: Esquema de la pila de Leclanché y reacciones redox implicadas en los electrodos.

- *Secundarias:* estas presentan similitudes con las primarias, aunque pueden ser descargadas y restauradas hasta su carga inicial, debido a la reversibilidad de las reacciones (Hamann, 1998a). En este apartado podemos destacar el acumulador de plomo (Figura 2), la batería de níquel-cadmio o níquel-hidrógeno.



Proceso de descarga:

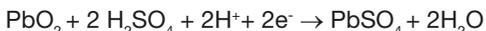


Figura 2: Esquema del acumulador de plomo y reacciones redox implicadas en los electrodos

Dentro de esta categoría están las baterías de ion-litio que son las más utilizadas en el campo de los dispositivos electrónicos (teléfonos móviles, portátiles, reproductores de música, etc). Estas baterías están constituidas por un electrodo de un material carbonoso (ej. grafito),

que actúa como electrodo negativo, y un óxido de litio (ej. LiMO_2), que actúa como electrodo positivo. El electrolito utilizado es una mezcla de una sal de litio (LiPF_6 , LiBF_4 , etc.) con un disolvente orgánico (carbonato de etileno o carbonato de dimetilo entre otros). El funcionamiento de esta batería consiste en el proceso de extracción-inserción de iones litio en los electrodos, que produce el movimiento de electrones de un electrodo a otro. De modo que durante el proceso de descarga el ánodo de grafito libera iones litio que migrarán hacia el cátodo, produciéndose la inserción de éste en la estructura del óxido (Figura 3) y los electrones se moverán por el circuito externo, mientras que en el proceso de carga ocurre el proceso contrario, produciéndose el proceso de inserción de los iones litio en el material carbonoso.

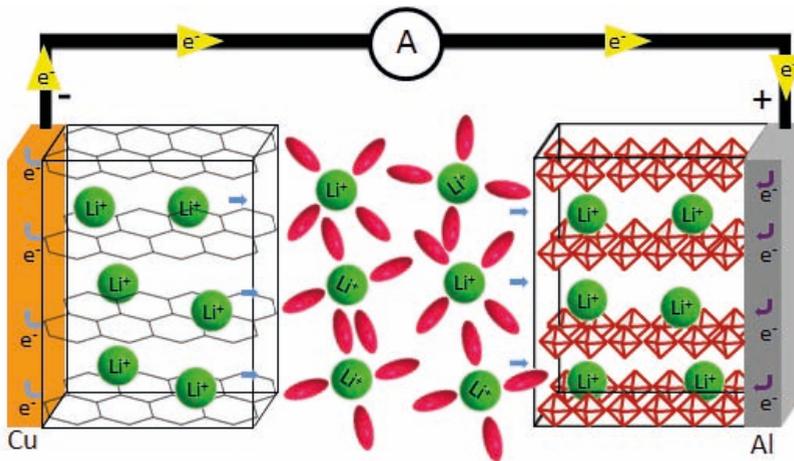
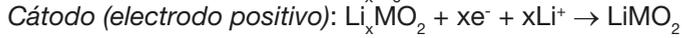
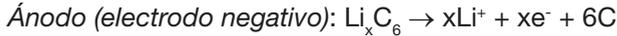


Figura 3. Esquema de una batería de ion-litio durante el proceso de descarga

La elección de un material carbonoso como electrodo negativo (ánodo en el proceso de descarga) en estos dispositivos ha dado lugar a una mejora respecto la pérdida de capacidad, ya que el uso de litio metal como electrodo negativo da lugar a la pérdida de contacto eléctrico entre las partículas por la formación de zonas aislantes. Estas son producidas aparentemente por la reacción química con el disolvente, o bien por la presencia de agua que haya podido entrar de forma accidental durante el montaje (Hammann, 1998b). Estos procesos dan lugar a una expansión de la superficie, generando puntos donde se incrementaría la temperatura y que podrían provocar la explosión de la batería. Por este motivo, la sustitución del litio por un compuesto de intercalación (Li_xC_6) ha mejorado este problema, dando una batería

que en el proceso de descarga atiende a las siguientes semirreacciones en el caso de emplear grafito como ánodo:



Generalmente, las baterías presentan alta densidad de energía, cuyos valores van desde 15 hasta 350 Wh kg⁻¹ (ver Figura 4) (Alonso-Vante, 2003), siendo las baterías de litio las que presentan los mayores valores de energía. Esto podría explicarse porque el litio presenta un potencial extremadamente negativo ($E^\circ = -3.045 \text{ V vs NHE}$) y su capacidad específica teórica es muy elevada. Por tanto, la combinación con un material adecuado da lugar a valores elevados de diferencia de potencial, produciendo valores elevados de energía específica.

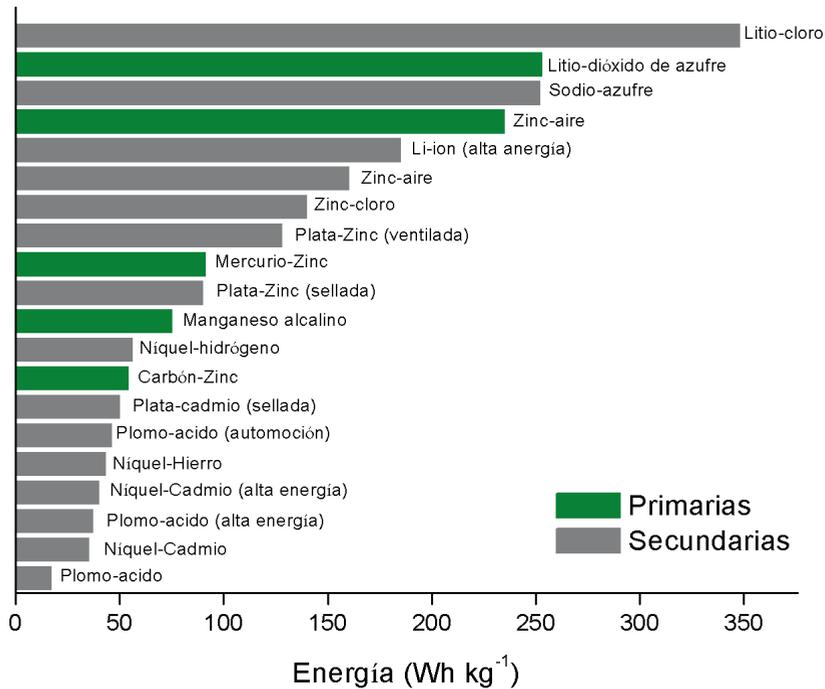


Figura 4. Variación de energía específica para diferentes tipos de baterías.

La elección de la batería dependerá del tipo de aplicación. Si se necesitan periodos de vida útil elevados o fiabilidad, se recurrirá a las baterías primarias o secundarias basadas en litio. Sin embargo, además del valor de energía, es importante tener en cuenta el valor de

potencia. Este es el motivo por el que en determinados casos, como en el coche eléctrico, se tiene que recurrir a sistemas híbridos, ya que las baterías por sí solas presentan generalmente valores bajos de potencia, los cuales están limitados por la cinética de las reacciones farádicas que se producen en los electrodos. Por tanto, estos dispositivos se tienen que ver complementados con condensadores o con supercondensadores electroquímicos, que serán abordados más adelante.

Por último, otro dispositivo electroquímico que tiene gran importancia dentro de los sistemas de generación de energía son las pilas de combustible. En este caso los reactivos se van alimentando de forma continua durante la generación de energía eléctrica. El combustible se oxida en el ánodo, produciéndose la reducción de oxígeno en el cátodo. Entre los posibles combustibles empleados, el que mayor interés presenta es el hidrógeno, aunque también han suscitado gran interés las pilas que utilizan el metanol como combustible. En todos estos casos, el ánodo consta de platino o aleaciones de éste soportado sobre negro de carbón y existe una intensa investigación que analiza el uso de otros materiales carbonosos (nanofibras de carbono, nanotubos de carbono, grafito, etc.) como soporte del catalizador.

Este tipo de dispositivos presentan una elevada eficiencia y han sido utilizados frente a otras fuentes de energía, debido a que presentan una elevada densidad de energía, no producen sustancias tóxicas, etc. Sin embargo, presentan desventajas, entre las que cabe destacar la poca estabilidad, su elevado coste, etc.

Se conocen muchos tipos de pilas de combustibles; los más convencionales se recogen en la Tabla 1.

En conclusión, se puede observar la importancia de los materiales carbonosos en la construcción de las baterías más empleadas, ya que en las baterías de ion-litio los materiales carbonosos han mejorado los problemas de las baterías de litio y en las pilas de combustible son utilizados en gran parte de los componentes de éstas entre las que podemos destacar como soporte de los catalizadores.

Tabla 1. Características de las pilas de combustibles convencionales.

Tipo	Ánodo (combustible / electrodo)	Cátodo (comburente / electrodo)	Electrolito	T (°C) operación
PEM	H ₂ / Pt-carbón	O ₂ (aire) / Pt-carbón	Polímero ácido	25-90
Metanol directo(DMFC)	CH ₃ OH o CH ₃ OH en H ₂ O/ Pt-carbón	O ₂ (aire) / Pt-carbón	Polímero ácido	60-90
Óxidos sólidos (SOFC)	Gas natural o gasolina / Ni- cermet	O ₂ (aire) / LaMnO ₃	10% Y ₂ O ₃ / ZrO ₂	900
Carbonatos fundidos	H ₂ o gas natural / Ni poroso	O ₂ (aire) / NiO poroso	Li ₂ CO ₃ en LiAlO ₂	550
Ácido fosfórico(PAFC)	H ₂ / Pt-carbón	O ₂ (aire) / Pt-carbón	H ₃ PO ₄ / SiC	200
Alcalina (AFC)	H ₂ / Pt-carbón	O ₂ (aire) / Pt-carbón	KOH (aq.)	25-90

2.3. Condensadores

Los condensadores eléctricos son sistemas de almacenamiento y liberación de energía, cuya estructura tipo sándwich contiene normalmente dos electrodos separados por un material dieléctrico (mica, material cerámico, aire, etc). Entre estos electrodos se aplica una diferencia de potencial externo, produciendo un proceso de carga que dará lugar a la acumulación gradual de carga positiva en un electrodo y carga negativa en el otro. Estas cargas se quedan fijadas en los electrodos cuando se retira el voltaje externo. Una vez finalizado el proceso de carga, cada electrodo tendrá un valor de carga eléctrica igual y de signo opuesto, es decir, la carga neta de un condensador es cero. La carga eléctrica (Q) se relaciona con la diferencia de potencial (V) mediante la siguiente ecuación:

$$Q = C * V \quad (1)$$

Donde la constante de proporcionalidad C se conoce como la capacidad eléctrica, la cual proporciona información sobre la cantidad de culombios necesarios para producir una determinada diferencia de potencial entre placas. La capacidad es independiente de la carga eléctrica almacenada, aunque sí depende de la geometría del dispositivo como se observa en la siguiente ecuación:

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\epsilon_0 * A}{d} \quad (2)$$

Donde A es el área de los electrodos, d es la separación entre ambos electrodos y ϵ_0 es la constante dieléctrica del material dieléctrico. Por tanto, la capacidad depende del material dieléctrico utilizado como separador, así como del área de los electrodos y de la distancia entre placas. Esta ecuación es aplicable a condensadores plano-paralelos, puesto que si la configuración fuera esférica o cilíndrica habría que tener en cuenta el parámetro del radio externo e interno (Aiping, 2013). Partiendo de la idea de los condensadores convencionales, podemos diferenciar estos de los condensadores electroquímicos, puesto que cuando se introduce un electrodo en una disolución electrolítica se genera una separación de cargas de forma similar a un condensador y que se denomina doble capa eléctrica. Si además, se utilizan electrodos con elevada área se obtienen los denominados supercondensadores. Los materiales carbonosos con elevadas áreas específicas aumentan el valor de capacidad del condensador. Además, en los supercondensadores la formación de la doble capa eléctrica da lugar a una distancia de separación entre las cargas muy pequeña, siendo un factor importante en el valor de capacidad específica y, por tanto, del valor de energía final del supercondensador. Todos estos conceptos y parámetros que influyen en el rendimiento final de estos dispositivos será abordado en los siguientes apartados.

3. Supercondensadores

El término de supercondensador o condensador electroquímico define a los sistemas de almacenamiento de energía compuestos por dos electrodos de elevada porosidad en contacto con un electrolito, los cuales están separados mediante una membrana porosa. La Figura 5 muestra el esquema de un supercondensador, donde puede observarse que un electrodo negativo (ánodo en el proceso de descarga), donde se produce la adsorción de los cationes y otro positivo (cátodo en el proceso de descarga), sobre el que se adsorben los aniones. De esta forma, la mayor parte de la energía es acumulada por la adsorción de los iones del electrolito en la interfase electrodo/electrolito, conocida como la doble capa eléctrica que será desarrollada en el siguiente epígrafe.

Estos sistemas se caracterizan porque, al estar basado su funcionamiento en interacciones electrostáticas, su respuesta a cambios impuestos en el potencial entre electrodos es rápida, lo que se traduce en una potencia elevada, mayor de las habituales para las baterías; en este aspecto son similares a los condensadores de placas paralelas. Sin embargo, la mayor disponibilidad de área en los

condensadores electroquímicos se traduce en densidades energéticas varios órdenes de magnitud superiores que la de los condensadores tradicionales. Como una mayor disponibilidad de área específica en los electrodos se traduce en una mayor densidad de energía acumulada, el material más utilizado como electrodo es el carbón activado, que combina estabilidad térmica y química, bajo precio y buena conductividad eléctrica con las mayores superficies específicas (Pandolfo, 2006).

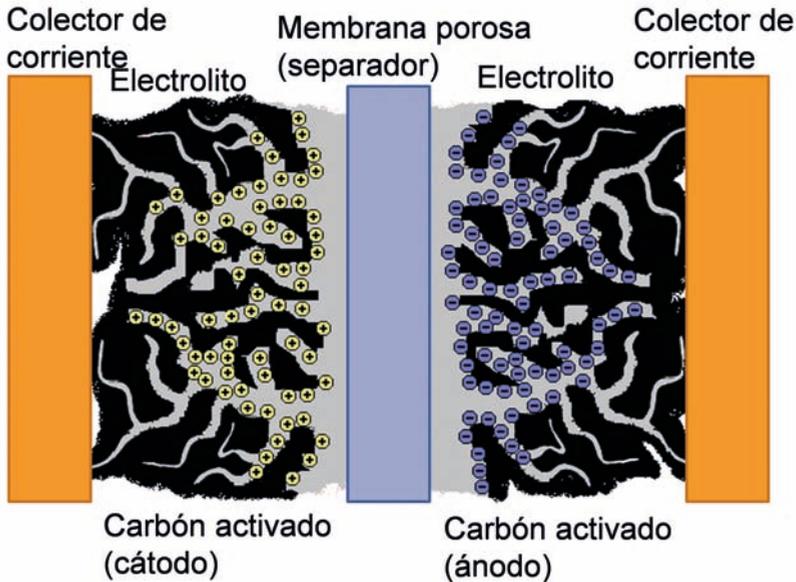


Figura 5. Condensador electroquímico o supercondensador

Al basarse en interacciones no farádicas, la vida media del supercondensador es muy elevada, pudiendo acumular hasta cientos de miles de ciclos de carga y descarga sin sufrir pérdidas notorias de su capacidad de almacenamiento y de conductividad (Pandolfo, 2006). Por la misma razón, la reversibilidad del sistema, medida por la eficiencia coulombica o relación entre el trabajo que devuelve el condensador en su descarga con respecto al empleado para cargarlo, es superior al 95%. Otra de sus ventajas es que los tiempos de carga son bajos, pudiéndose completar en cuestión de segundos o minutos.

Los dos parámetros más importantes en un condensador electroquímico y que determinan sus posibles usos son la energía y la potencia específicas. La Figura 6 representa un diagrama de Ragone,

donde se comparan la energía y la potencia específicas suministrable por distintos dispositivos de almacenamiento y generación de energía. Los condensadores electroquímicos llenan el hueco que hay entre las baterías, las pilas de combustibles y los condensadores tradicionales. Contando con una potencia específica y una energía específica considerables, sus valores no son equiparables a los de los combustibles fósiles; es por ello que, en el caso del transporte, el supercondensador se integra con una batería o pila de combustible, proporcionando los picos de potencia necesarios y amortiguando los picos de corriente (Winter, 2004).

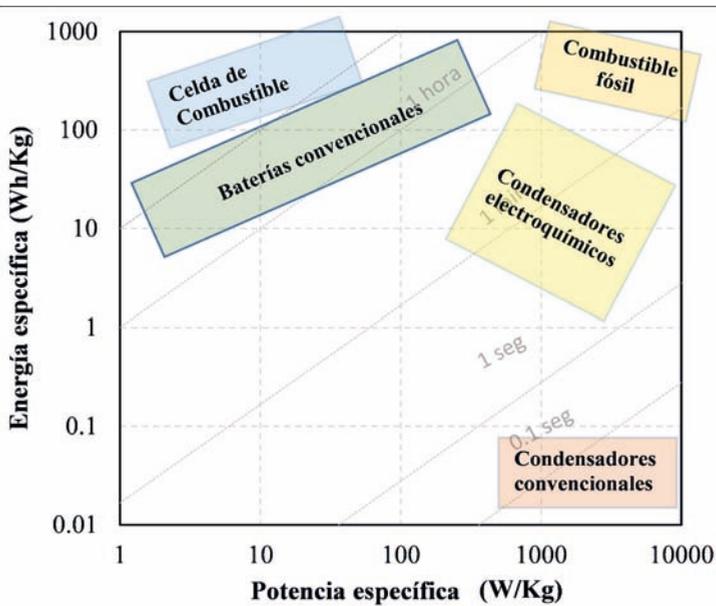


Figura 6. Diagrama de Ragone

3.1. Modelos de la doble capa eléctrica

Para una mayor comprensión sobre los procesos que ocurren en los condensadores electroquímicos es necesario explicar el fenómeno de la doble capa eléctrica, que tiene lugar en la interfase electrodo/disolución. Este fenómeno consiste en la separación de cargas entre dos fases, causada por la diferencia de potencial que se produce al poner en contacto dos fases con diferente composición química. Por tanto, el esquema de la doble capa eléctrica consiste en dos capas cargadas separadas por una distancia del orden atómico (Sparnaay,

1972), es decir, que para el caso de los condensadores, el electrodo del material carbonoso al ponerse en contacto con el electrolito daría lugar a la formación de la doble capa eléctrica, puesto que los iones se redistribuirían para contrarrestar la carga del electrodo.

Se conocen varios modelos para explicar el fenómeno de la doble capa eléctrica. El primer modelo fue propuesto por Helmholtz en 1874 (Figura 7).

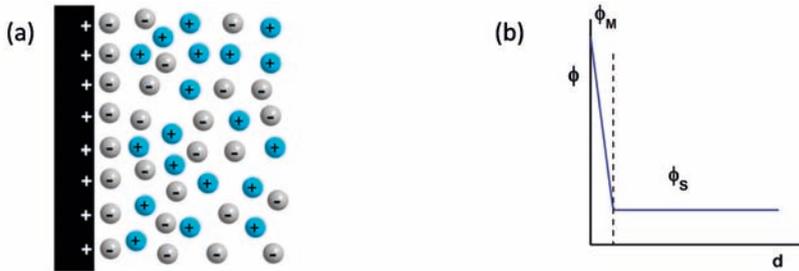


Figura 7. Modelo de Helmholtz (a) y variación del potencial eléctrico con la distancia al electrodo (b).

Este modelo está basado en la formación de dos láminas paralelas cargadas de signo opuesto, una localizada en la superficie del electrodo y otra en la disolución (capa rígida). Esta capa de contraiones en la disolución neutraliza la carga superficial del electrodo por interacción electrostática, de forma análoga al condensador plano paralelo. La separación entre ambas capas sería de unos pocos Angstroms. Si atendemos a este modelo, el potencial eléctrico disminuye linealmente conforme la distancia al electrodo aumenta, hasta hacerse nulo en el plano de la capa rígida (Figura 7b).

El modelo que propusieron Gouy y Chapman en 1913 (Figura 8) tiene similitudes con el modelo de Helmholtz, aunque no presenta la capa rígida de iones, ya que estos están sujetos a agitación térmica. Por tanto, no se podría hablar de capa fija sino de la formación de una capa difusa que neutralizaría la carga sobre el electrodo.

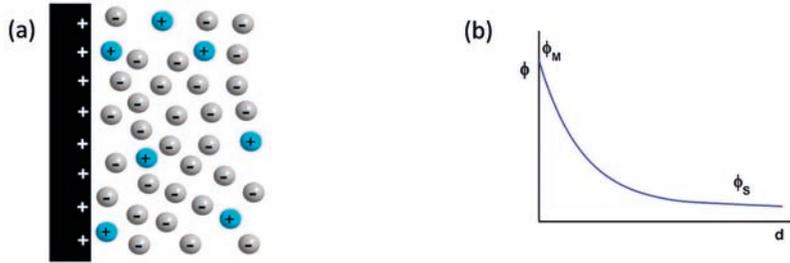


Figura 8. Modelo de Gouy-Chapman (a) y variación del potencial eléctrico con la distancia al electrodo (b).

Atendiendo a la formación de la capa difusa, el potencial eléctrico varía de forma exponencial con la distancia al electrodo como se muestra en la Figura 8. Posteriormente, Stern (1924) observó que los modelos de Helmholtz y Gouy-Chapman presentaban ciertas limitaciones para explicar correctamente las propiedades de la doble capa eléctrica y sugirió la combinación de ambos modelos. Por tanto, el modelo se basa en la inmovilización de algunos iones en la superficie del electrodo sin formación de una capa rígida y sin neutralizar completamente la carga del mismo. Por tanto, la compensación de la carga restante se debe a los iones que se distribuyen en la capa difusa. Esta se extiende desde el electrodo hasta el seno de la disolución según la Figura 9. En este caso, el potencial varía de forma lineal en las cercanías del electrodo por la contribución de los iones inmovilizados y conforme aumenta la distancia al electrodo disminuye de forma exponencial por la contribución de la capa difusa.



Figura 9. Modelo de Stern y variación del potencial eléctrico con la distancia al electrodo.

Por último, en 1947 D.C. Grahame hizo una adaptación al modelo de interfase electrodo/disolución, teniendo en cuenta la estructura de las disoluciones de los electrolitos, es decir, consideró que los iones se

encuentran solvatados y las características dipolares de las moléculas de agua. Supuso la existencia de diferentes planos de acercamiento a la superficie del electrodo, dependiendo de si el ion estaba solvatado o interaccionaba directamente con el electrodo. A partir de esta suposición, Grahame propuso un modelo que consiste en una capa real, correspondiente al electrodo, una segunda capa virtual constituida por el plano interno de Helmholtz (IHP) en la disolución, donde se supone que los iones han perdido su esfera de solvatación y se encuentran adsorbidos de forma específica, en este caso, la interacción química entre el electrodo y el ion compensa la fuerza de repulsión electrostática si hablamos de un ion de signo contrario a la carga del electrodo, y una tercera capa que es el denominado plano externo de Helmholtz (OHP), donde se encuentran los contraiones solvatados (Figura 10) (Atkins, 1998; Beltran Rusca, 2002).

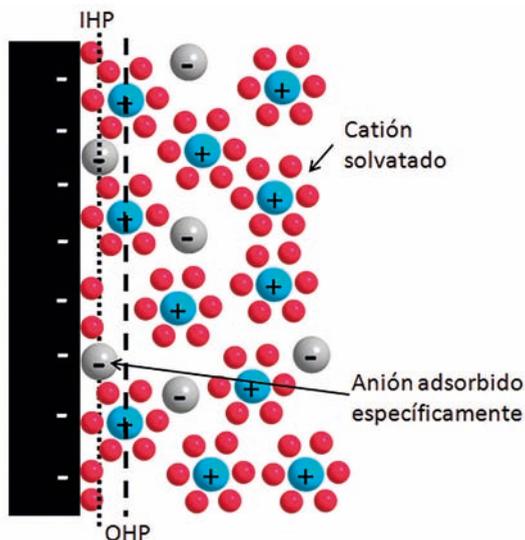


Figura 10. Modelo de Grahame

La distribución de cargas se establece a través de la denominada zona compacta, cuyas dimensiones son próximas a 0.5nm, correspondientes a los diámetros de las moléculas del disolvente e iones, y una zona difusa que va de 1 a 100nm de iones térmicamente distribuidos (Beltran Rusca, 2002; Bleda-Martínez, 2008a). El tamaño de la zona difusa depende de la concentración del electrolito, de forma que para concentraciones muy elevadas (superiores a 0.1 M), el tamaño de la zona difusa es inferior a 1 nm.

3.2. Características de los supercondensadores

3.2.1. Energía almacenada

Cuando se aplica un voltaje, V , a un supercondensador durante un período diferencial de tiempo, se realiza un diferencial de trabajo, dW , para mover una cantidad diferencial de carga dQ que se acumulará en la interfase electrodo/electrolito

$$dW = V \cdot dQ \quad (3)$$

Asumiendo que no hay pérdidas por disipación de calor, W será equivalente a la energía almacenada en el condensador, y considerando que el voltaje está relacionado con la carga desplazada, Q , y la capacidad almacenable en el condensador, C , a través de la ecuación 1, será posible integrar la ecuación 3 como sigue:

$$W = E = \int_0^Q V \cdot dQ = \int_0^Q \frac{Q}{C} \cdot dQ = \frac{1}{2} \cdot C \cdot V^2 \quad (4)$$

Por lo tanto, la energía acumulada en el condensador depende del potencial aplicado y de su capacidad. La energía suele medirse en vatios hora por kilogramo. Los valores habituales rondan los $2\text{-}6 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ en electrolito acuoso y hasta $20 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ con electrolitos orgánicos, aunque con configuraciones híbridas asimétricas y materiales para electrodos más avanzados se han alcanzado valores superiores ($\sim 100 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$) (Sherrill, 2011). Para las aplicaciones en dispositivos móviles, donde el espacio ocupado por el supercondensador tiene gran importancia, la energía volumétrica es también un factor relevante. Este valor se calcula a partir de la densidad del condensador que incluye todo el dispositivo.

Por otro lado, la potencia máxima suministrable por el condensador viene determinada por la resistencia equivalente en serie, ESR , de la celda.

$$P = \frac{V^2}{4 \cdot ESR} \quad (5)$$

Una resistencia interna muy elevada limita la potencia que puede suministrar el supercondensador y por tanto, sus aplicaciones. Por lo tanto, las tres propiedades principales que determinan la energía y potencia específica de un supercondensador son el voltaje máximo, la capacidad y la resistencia interna o equivalente en serie.

3.2.2. Resistencia equivalente en serie

La resistencia equivalente en serie (ESR) de un condensador engloba la resistencia del material usado como electrodo, la resistencia interfacial entre el electrodo y el colector de corriente, la resistencia iónica, relacionada con la difusividad de los iones que se desplazan en la red porosa y la resistencia iónica relacionada con la difusividad de los iones que han de desplazarse a través de la membrana porosa situada entre los electrodos (Conway, 1999). El espesor del electrodo también influye en la resistencia de la celda y aumenta con el espesor al haber mayor resistencia a la transferencia electrónica desde el electrodo al colector de corriente (Hu, 2009).

En el caso del carbón activado, es habitual mejorar su conductividad mediante el uso de aglomerantes y aditivos conductores. El aglomerante empaqueta las partículas de carbón activado, acercándolas las unas a las otras y, entre los más usados, se encuentran el politetrafluoroetileno o teflón y el polifluoruro de vinilideno o PVDF. El promotor de conductividad, normalmente un negro de carbón, aunque se pueden usar otros materiales más avanzados como los nanotubos de carbono (Chen, 2004), se sitúa entre las partículas conectándolas eléctricamente unas con las otras y con el colector de corriente. Por otro lado, la conductividad del electrolito y la movilidad de los iones encargados de transportar la corriente también influyen en la ESR. Los electrolitos de base acuosa poseen una mayor conductividad que los orgánicos.

Otras formas de reducir la ESR son: I) el uso como electrodo de materiales avanzados de elevada conductividad, como los nanotubos de carbono (Sherrill, 2011); II) la reducción de los caminos difusionales de los iones en la red porosa de los materiales de electrodo, lo cual se consigue mediante el uso de materiales nanoestructurados ordenados como nanotubos de carbono orientados (Chen, 2004) o materiales carbonosos de porosidad jerarquizada (Jiang, 2012); III) la mejora del contacto entre el electrodo y el colector de corriente como, por ejemplo, preparando el material carbonoso que ejerce de electrodo directamente sobre el colector de corriente (Berenguer-Murcia, 2013); o IV) la preparación de materiales carbonosos continuos en forma de monolitos, que al contar con una estructura tridimensional y continua, aumentan notablemente los puntos de contacto eléctrico respecto a un carbón activado en polvo, haciendo innecesario el uso de aglomerantes y promotores de conductividad (Shiraishi, 2013).

3.2.3. Voltaje

El voltaje máximo tolerable depende principalmente de la estabilidad del electrolito usado. En el caso del agua, el potencial termodinámico de descomposición de la misma es 1.23 V. Los electrolitos orgánicos, como el carbonato de propileno y de etileno o el acetonitrilo, son más estables, pudiendo alcanzarse potenciales entre 2.5 y 3.7 V. Recientemente se ha postulado el uso de líquidos iónicos como electrolitos, que permiten alcanzar voltajes de hasta 5.5V (Galinski, 2006).

Como la energía depende del voltaje al cuadrado, es evidente que el uso de electrolitos orgánicos o de líquidos iónicos constituye de entrada una gran ventaja. Desgraciadamente, ambos electrolitos son perjudiciales para la salud, además de altamente contaminantes y potencialmente inseguros por su inestabilidad. Además, la capacidad de los materiales usados como electrodo suele ser de dos a cuatro veces menor en estos electrolitos debido a la menor mojabilidad, mayor dificultad para acceder a toda la porosidad del material y a la supresión de fenómenos pseudocapacitivos en los mismos. Por otro lado, la resistencia eléctrica en serie es también un orden de magnitud mayor que para electrolitos de base acuosa (Inagaki, 2010). Algunos de los materiales empleados como electrodo muestran sobrevoltajes para ambas reacciones de descomposición del electrolito, lo que se aprovecha para aumentar el potencial de la celda en electrolitos acuosos. Por ello, es posible encontrar condensadores electroquímicos con potenciales de trabajo de hasta 2.1V en medio acuoso, permitiendo el uso de un electrolito más económico y seguro (Fic, 2012).

3.2.4. Capacidad

Existen dos mecanismos por los que se almacena energía en un supercondensador como se comentó anteriormente. El primero consiste en la formación de la doble capa eléctrica por adsorción de los iones del electrolito en el interior de la porosidad del electrodo, mientras que la segunda es conocida como pseudocapacidad, que provee energía mediante reacciones redox rápidas y reversibles que ocurren en la superficie del electrodo. El primer mecanismo es el tradicionalmente empleado en los condensadores donde el carbón activado ejerce como electrodo, mientras que para integrar el segundo en estos dispositivos se hace necesario el uso de materiales activos como polímeros conductores y óxidos metálicos, que pueden ser usados de forma másica o bien nanoestructurados sobre la superficie

de un material poroso, como un carbón activado (Inagaki, 2010, Pandolfo, 2006) También se han encontrado contribuciones de la pseudocapacidad derivada de la presencia de heteroátomos en forma de grupos funcionales en los carbones activados, lo que se detallará más adelante.

3.2.4.1. Determinación de la capacidad

La capacidad de los supercondensadores de doble capa eléctrica, teóricamente es independiente del voltaje, y depende principalmente del área disponible específica, que se determina como la parte del área específica total correspondiente a la porosidad accesible al electrolito. La capacidad de los condensadores pseudocapacitivos, por el contrario, depende de la concentración de especies superficiales electroactivas y de la ventana de potencial donde se aproveche su capacidad al máximo. La determinación de la capacidad de un material electródico válido para su uso en un supercondensador es, por tanto, de gran importancia. Las técnicas electroquímicas más usadas para la determinación de la misma son la voltametría cíclica y los ciclos de carga y descarga galvanostáticas (cronopotenciometría) que se puede realizar en una célula electroquímica de 3 electrodos o en una de 2 electrodos. En el primer caso se lleva a cabo la caracterización del material electródico, mientras que en el segundo caso, se obtiene información del comportamiento del supercondensador en condiciones más cercanas a su uso.

Como se ha comentado, la configuración de celda electroquímica más habitual para la caracterización electroquímica del material electródico es la de 3 electrodos, se muestra un ejemplo en la Figura 11. La celda se llena del electrolito y está compuesta por un electrodo de trabajo, que consiste en el colector de corriente con el material electródico a caracterizar adosado a él, un contraelectrodo inerte que se sumerge en el mismo electrolito y sirve para cerrar el circuito, y un electrodo de referencia, que es a veces alejado de los electrodos de trabajo y contraelectrodo mediante un capilar Luggin. Las células de 2 electrodos consisten en la preparación de los dos electrodos separados por una membrana en disposición de sándwich.

Para llevar a cabo la caracterización del material es necesario considerar varios aspectos (Stoller, 2010). La masa de fase activa y el espesor del electrodo deben ser conocidos. Se recomienda usar una masa suficiente, que pueda ser determinada con precisión. El espesor del electrodo debe ser similar al de la aplicación para la que se destinará el material, ya que es uno de los factores determinantes

de la ESR. El colector de corriente debe ser estable e inerte en el electrolito seleccionado y en la ventana de potencial a analizar.

En la voltametría cíclica, el potencial al que se encuentra el electrodo (célula de 3 electrodos) se varía con el tiempo a una velocidad de barrido constante, v , entre dos límites de potencial, V_0 y V_x , registrándose la corriente que circula entre contraelectrodo y electrodo de trabajo. Si estamos caracterizando el supercondensador en una célula de 2 electrodos, lo que se varía es el voltaje de la célula, es decir, la diferencia entre electrodo positivo (ánodo) y electrodo negativo (cátodo). La corriente está directamente relacionada con la capacidad a través de la velocidad de barrido, si se desprecia la variación de la capacidad con el tiempo:

$$\frac{Q}{t} = i = C \cdot \frac{\partial V}{\partial t} + V \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = C \cdot \frac{\partial V}{\partial t} \quad (6)$$

$$C = \frac{i}{\partial V / \partial t} = \frac{i}{v} \quad (7)$$

Esta expresión permite estimar la capacidad a partir de la corriente media en la ventana de potenciales seleccionada.

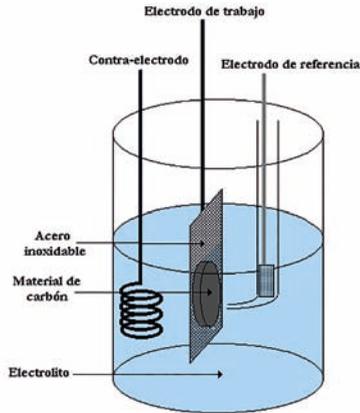


Figura 11. Celda de tres electrodos.

Además de la capacidad del material, también se pueden detectar los posibles procesos redox que se producen en el electrodo y la ventana de estabilidad del electrolito y del electrodo. La Figura 12 muestra dos voltagramas típicos para un electrodo (célula de 3 electrodos) cuyo mecanismo es de doble capa eléctrica y otro que presenta

pseudocapacidad, respectivamente. El primero de ellos presenta forma rectangular, ya que en estos materiales la capacidad es constante con el potencial. El segundo muestra procesos redox, V_R , de especies o grupos funcionales superficiales.

Otra técnica adecuada para estimar la capacidad del material electródico y del supercondensador es la cronopotenciometría o carga-descarga galvanostática. A modo de ejemplo, la Figura 13 muestra un ciclo de carga y descarga de un supercondensador en célula de dos electrodos. En estos análisis, se aplica una corriente constante entre ambos electrodos, produciéndose una variación del voltaje con el tiempo partiendo un voltaje cero. Llegado a un determinado valor de potencial, la polaridad de la corriente es revertida. El proceso donde se incrementa el potencial del dispositivo es denominado carga, mientras que el inverso es la descarga constituyendo un ciclo.

De los experimentos de cronopotenciometría se puede determinar la caída óhmica que corresponde a la resistencia de material o del condensador (ESR) y que puede determinarse a diferentes corrientes. Esta caída óhmica debe ser descontada cuando se calcule la capacidad del material, la cual se puede estimar de la siguiente expresión:

$$C = \frac{Q}{\Delta V} = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta V - IR_{\Omega}} \quad (8)$$

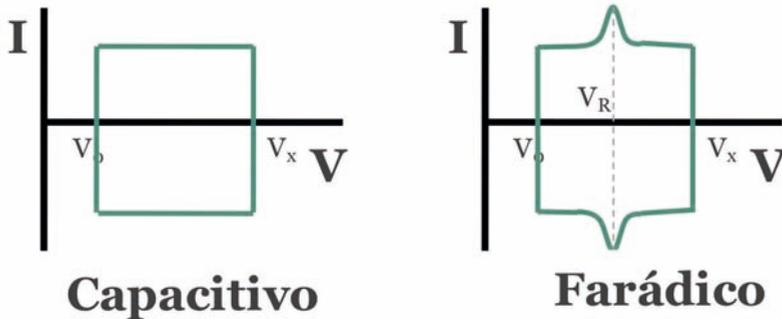


Figura 12. Voltagramas típicos de electrodos con comportamiento de doble capa ideal (a) y pseudocapacitivo (b)

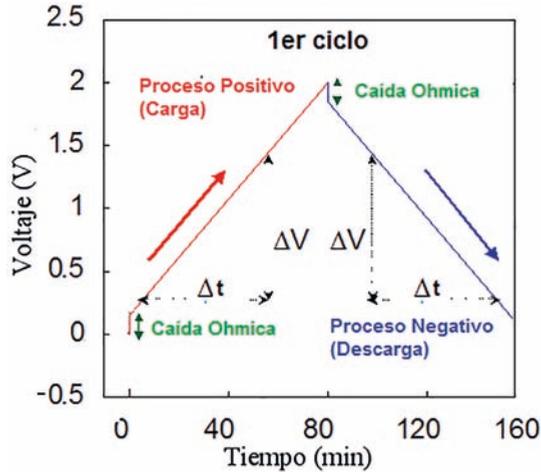


Figura 13. Ciclo de carga-descarga galvanostática

Merece la pena recordar que cuando se trabaja en una celda de tres electrodos, la capacidad medida en los experimentos de carga-descarga galvanostática es referida a un solo electrodo (electrodo de trabajo), siendo cuatro veces mayor de la obtenida en un célula de dos electrodos, ya que en este tipo de disposición de condensador simétrico se dispone de dos condensadores en serie (correspondientes a cada electrodo) y por tanto la capacidad obtenida experimentalmente corresponde con la mitad de cada electrodo. Es decir, la capacidad específica, C , de un electrodo de doble capa es similar a la de un condensador de placas paralelo y viene determinada por la ecuación 2. La capacidad total del condensador (C) formado por dos electrodos se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$1/((m_+ + m_-) \cdot C) = (1/(m_- \cdot C_-)) + (1/(m_+ \cdot C_+)) \quad (9)$$

Donde m_+ y m_- corresponden a la masa del electrodo positivo y a la masa del electrodo negativo respectivamente; C_+ y C_- a la capacidad del electrodo positivo y a la capacidad del electrodo negativo respectivamente. Por lo que la capacidad cuando trabajamos con electrodos de diferente material o de diferente masa vendrá siempre determinada por la del electrodo de menor capacidad.

Además de las técnicas mencionadas hasta ahora, es posible usar otra serie de técnicas electroquímicas para, por ejemplo, estudiar la cinética de formación de la doble capa (impedancia o saltos potenciométricos) o la estabilidad de los electrodos (experimentos potencioestáticos y donde además la celda se termostatiza a elevadas o bajas temperaturas). En los experimentos potencioestáticos se somete al condensador a un potencial elevado durante un largo periodo de tiempo para a continuación determinar la caída de capacidad específica, lo que permite simular el proceso de envejecimiento del condensador durante su vida útil, siendo una de las técnicas más adecuadas para establecer la durabilidad de los electrodos (Weingarth, 2013).

3.2.5. Tipos de configuraciones del condensador

Cuando el supercondensador se compone de dos electrodos de iguales materiales y masas, se habla de condensador simétrico. Este es el formato más frecuente y de más sencilla implementación industrial, aunque no tiene por qué ser el más óptimo en cuanto a energía y potencia para el material usado como electrodo.

3.2.5.1. Condensador asimétrico

En esta disposición asimétrica, un material electródico posee una capacidad distinta en función de la ventana de potencial en que vaya a trabajar una vez dispuesto como electrodo positivo o negativo en el supercondensador; esto es especialmente marcado en los materiales con comportamiento pseudocapacitivo, donde la capacidad depende del potencial, pero ocurre también cuando el tamaño del catión y del anión difiere mucho y la estructura porosa del material tiene tamaños similares a los iones (Salitra, 2000).

En ese caso, es posible variar la masa de cada electrodo, buscando una relación de masas que optimice o bien la energía o bien la ventana de potencial. En el primer caso, se ha demostrado que la relación de masas que maximiza la densidad de energía en electrodos de distinta capacidad gravimétrica es (Snook, 2009):

$$\frac{m_+}{m_-} = \sqrt{\frac{C_-}{C_+}} \quad (10)$$

En el segundo caso, la masa de fase activa se ajusta para que ambos electrodos usen su máxima ventana de trabajo, que viene limitada por el potencial al que se descompone el electrolito sobre el electrodo o

el potencial al que el electrodo comienza a degradarse. Habitualmente en fase acuosa el material usado como electrodo positivo tiene una ventana máxima más pequeña, lo que limita el voltaje máximo en configuración simétrica, ya que el electrodo negativo deja sin usar parte de su ventana de estabilidad. Para calcular la masa que hace que ambos electrodos trabajen en todo su potencial de estabilidad, se iguala la carga almacenada o suministrada por cada electrodo, teniéndose que:

$$Q = Q_+ = Q_- \quad (11)$$

$$Q = m_+ \cdot C_+ \cdot \Delta V_+ = m_- \cdot C_- \cdot \Delta V_- \quad (12)$$

$$m_+/m_- = (C_- \cdot \Delta V_-)/(C_+ \cdot \Delta V_+) \quad (13)$$

De esta forma es posible aumentar el potencial de trabajo a costa de una pequeña disminución de la capacidad. Como la energía depende de forma lineal con la capacidad pero de forma cuadrática con el voltaje, la pérdida de capacidad es compensada con creces con la ganancia en voltaje.

3.2.5.2. Condensador híbrido

En estos condensadores se opta por el uso de distintos materiales como electrodo positivo y negativo, usualmente uno muestra comportamiento de batería y otro de supercondensador. De esta forma se pretende aunar la energía de uno con la potencia de otro, obteniéndose como principal ventaja respecto al supercondensador tradicional que el sistema opera en un intervalo de potencial más amplio. El ejemplo más habitual es aquel donde se sustituye el electrodo positivo (cátodo) de una batería de ion litio por un electrodo de carbón activado. Usando un electrodo negativo de grafito prelitado y un carbón activado comercial de área específica aparente de $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ como electrodo positivo se han conseguido energías específicas superiores a los $100 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ con una potencia máxima de $10 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Khomenko, 2008). Para que la potencia del supercondensador obtenido no sea baja y se convierta en una batería mediocre, es necesario mejorar las velocidades de los procesos redox del lado del electrodo tipo batería. Por ejemplo, Naoi y col prepararon nanocristales de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sobre nanofibras y nanotubos de carbono que, al ser dispuestas como electrodo negativo en conjunción con un carbón activado como electrodo positivo, mejoraban sustancialmente el rendimiento del condensador convencional preparado a partir del mismo carbón activado (Naoi, 2010).

4. Contribución a la capacidad de la doble capa eléctrica: porosidad y área superficial

Aunque de la ecuación 2 cabría esperar que a mayor área específica, mayor capacidad específica, se ha demostrado que esta relación muestra un límite. Esto se debe a que mayores áreas específicas sólo son posibles con la presencia de poros de tamaño muy estrecho, llegándose a un tamaño menor del de los iones solvatados que ejercen de transportadores de carga (Salitra, 2000). También se ha apreciado que, contra lo que cabría esperar en un principio, tamaños de poro similares a los de los iones sin solvatar se traducen en grandes capacidades específicas, debido al efecto de confinamiento del ión en el interior del poro (Chmiola, 2006).

Para clarificar estos efectos, se ha estudiado la relación entre la estructura porosa, el área específica y la capacidad de una amplia gama de materiales carbonosos (Bleda-Martínez, 2010); (Lozano-Castelló, 2003), con áreas específicas aparentes entre 200 y 3000 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Al determinar la capacidad de estos materiales carbonosos en medio orgánico (LiClO_4 en carbonato de propileno) y en medio acuoso (sulfato sódico en agua), teniendo en cuenta que en estos electrolitos sólo se produce el fenómeno de doble capa y no son importantes los fenómenos de pseudocapacidad, se observa una relación lineal entre el área BET y la capacidad, (Figura 14). Sin embargo, se puede observar que en los carbones activados de menor área la capacidad medida es inferior a la de la tendencia observada, lo cual es debido a la inaccesibilidad del electrolito a la porosidad más estrecha (que es la mayoritaria en materiales con un bajo grado de activación) por impedimento estérico, lo que se traduce en un efecto tamiz (Salitra, 2000). Por otro lado, la presencia de cierta mesoporosidad puede ser beneficiosa puesto que facilita el acceso a la microporosidad. Esto se entiende mejor en la Figura 15, donde se muestra un canal que asemeja a un microporo de un tamaño similar al del ion portador de carga. Sólo en la parte más externa y por tanto más accesible de este canal se podrá adsorber el ión y formar la doble capa. Su acceso al interior de la microporosidad sería un proceso muy lento. Si se insertara un mesoporo en la mitad de este microporo, el área accesible del mismo se duplicaría y la distancia que debe recorrer para alcanzar partes internas de los microporos es menor, por lo que la cinética del proceso aumenta. Este efecto dejaría de ser beneficioso cuando el microporo es suficientemente ancho como para ser mojado

completamente por el electrolito, ya que la mesoporosidad se traduce en una pérdida de área específica, al contribuir a ella en menor medida que la microporosidad por meras cuestiones geométricas.

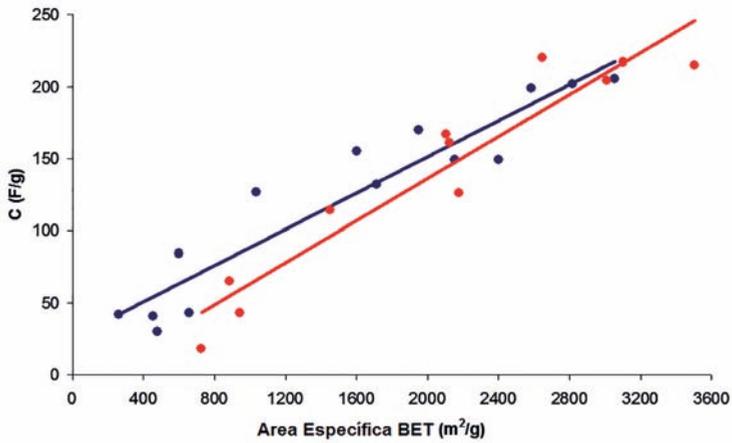


Figura 14. Relación entre la capacidad y el área específica aparente para los carbones activados en medio acuoso (Na₂SO₄, azul) y medio orgánico (LiClO₄/PC, rojo).

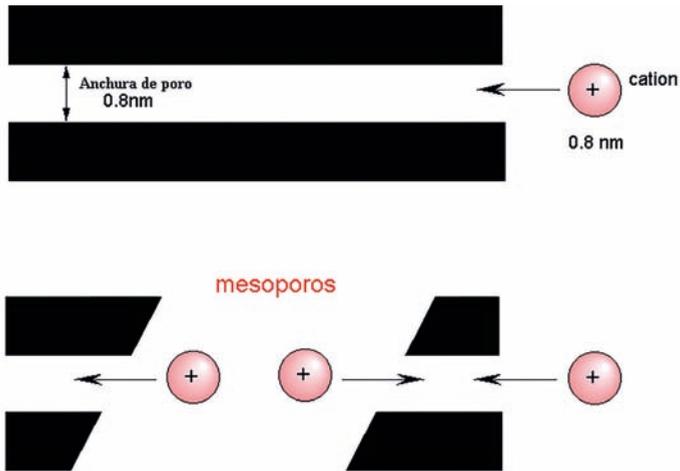


Figura 15. Accesibilidad de los iones a la microporosidad estrecha.

Por otro lado, también hay que tener en cuenta para comprender la influencia de la porosidad del material en el comportamiento del condensador, que los tamaños del catión y anión empleados en el electrolito son diferentes. Esto implica que la velocidad con la que se transporta la carga será menor para el ion solvatado de menor tamaño y que, además, pueden producirse fenómenos de tamiz relacionados con uno de los iones (Shiraishi, 2002).

Por último, además de la distribución de tamaños de poro, la interconectividad de los mismos, su disposición y el tamaño de la partícula donde se encuentran juegan también un papel esencial en la cinética de la formación de la doble capa, así como en la mojabilidad de la red porosa y, por tanto, de la capacidad del material. Bleda-Martínez y col (Bleda-Martínez, 2010) demostraron la importancia de la disposición de los poros en cuanto a la accesibilidad al electrolito comparando la pérdida de capacidad a elevadas frecuencias en el espectro de impedancia de fibras de carbón activadas y de carbones activados con superficie específica y distribución de tamaños de poro similares. En las fibras de carbón activadas la microporosidad se encuentra dispuesta fundamentalmente de forma perpendicular al eje, siendo su tortuosidad (relación entre el radio de la fibra y el camino medio que debe recorrer un ion para llegar desde la superficie de la fibra hasta el centro) baja. Por el contrario, el carbón activado posee una red porosa altamente desordenada, con una tortuosidad más elevada. Así, el carbón activado mostró una pérdida de capacidad casi completa cuando su capacidad se determinó a elevadas frecuencias (lo que equivale a elevada potencia) en electrolito Na_2SO_4 0.5 M. Sin embargo, las fibras de carbón activadas de similar proporción de microporosidad estrecha mostraron tan solo una pérdida del 75% de la capacidad con respecto a la obtenida a baja frecuencia, Figura 16. Esta relación entre microporosidad estrecha y pérdida de la capacidad a elevada potencia se mitiga cuando el portador de carga es el protón, caso del electrolito $1\text{M H}_2\text{SO}_4$. Por tanto, materiales con una porosidad más accesible serán los adecuados para aplicaciones donde se requiera elevada potencia.

En este ámbito, los materiales carbonosos de porosidad jerarquizada, donde los macroporos, mesoporos y microporos están dispuestos de tal forma que minimizan el camino difusional de los iones en la partícula carbonosa (Li, 2012) y los materiales carbonosos nanomoldeados por réplica de óxidos porosos, donde la porosidad posee distribuciones de tamaños de poro muy homogéneas y la misma está altamente ordenada e interconectada (Nishihara, 2012), pueden ser muy útiles

para preparar supercondensadores que aúnen grandes energías y potencias específicas.

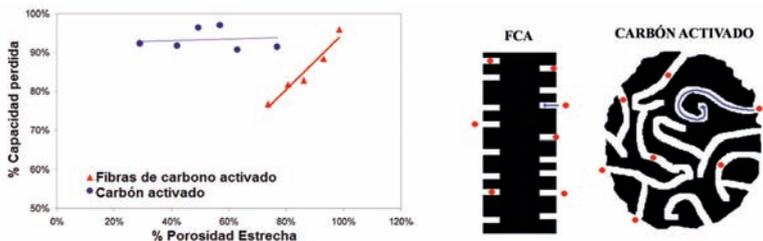


Figura 16. Pérdida de capacidad frente a la cantidad de microporos estrechos para carbones activados y fibras de carbón activadas.

5. Contribución de la química superficial

Un factor que ha cobrado relevancia en la investigación sobre nuevos materiales carbonosos para supercondensadores, es la contribución de la química superficial. Puesto que la capacidad de la doble capa eléctrica de los materiales carbonosos depende de su porosidad, ésta alcanza un valor límite determinado por la máxima porosidad que se puede generar y utilizar en un material. La adición de grupos funcionales puede tener diferentes efectos beneficiosos como: aumentar el área accesible al electrolito, puesto que mejoran la mojabilidad del material, contribuir a la capacidad por fenómenos de pseudocapacidad, mejorar la conductividad o la estabilidad electroquímica del material. Por el contrario, también pueden repercutir negativamente en el comportamiento del material al reducir la estabilidad del material y disminuir la conductividad eléctrica, como sucede con los grupos funcionales oxigenados (Bleda-Martínez, 2005; Qu, 2009).

En este apartado nos centraremos en la contribución de los grupos oxigenados y nitrogenados en el comportamiento de materiales carbonosos porosos.

5.1. Grupos funcionales oxigenados

La influencia de los grupos funcionales oxigenados se ha estudiado de forma muy intensa en los últimos años. Se conoce que los grupos superficiales oxigenados no sólo influyen en el potencial de carga cero, sino también en el ángulo de contacto con el electrolito en condiciones de humectación completa de los poros de los electrodos de materiales

carbonosos, además de poder experimentar procesos redox (Bleda-Martínez, 2008b). Por tanto, los motivos más importantes por los que los grupos funcionales oxigenados pueden tener un efecto positivo en el comportamiento de un material carbonoso como electrodo en supercondensadores son el aumento de la mojabilidad y los procesos redox que pueden ocurrir. Los grupos oxigenados superficiales pueden experimentar procesos reversibles de oxidación-reducción, lo cual contribuiría a la pseudocapacidad (Chen, 2004). Esta contribución por pseudocapacidad también se ha propuesto en medio orgánico (Bleda-Martínez, 2010), donde la mojabilidad no es un factor limitante. Estos resultados, y otros propuestos por distintos investigadores confirman la importancia de los fenómenos redox en este tipo de materiales. Por otro lado, hay que tener en cuenta que una oxidación importante del material carbonoso reduce tanto su estabilidad como su conductividad eléctrica, resultando perjudicial para esta aplicación. Por tanto, hay que tener en cuenta todos estos factores para optimizar la modificación de la química superficial del material.

Bleda-Martínez y col. demostraron que existe una muy buena correlación entre la capacidad y el número de grupos oxigenados superficiales que desorben como CO (quinonas y anhídridos). Por tanto, si se selecciona adecuadamente la química superficial del material carbonoso y su conductividad es posible mejorar notablemente la capacidad del material (Bleda-Martínez, 2005).

5.2. Grupos funcionales nitrogenados

A diferencia de los grupos funcionales oxigenados, que se forman espontáneamente en la superficie del material carbonoso por contacto con un oxidante, por ejemplo el aire, la introducción de grupos funcionales nitrogenados es más complicada. Los materiales carbonos porosos dopados con nitrógeno pueden ser sintetizados mediante diversos métodos (Raymundo-Piñero, 2002, Shen, 2013):

- I. Carbonización, seguida o no de activación química (con hidróxidos alcalinos, ácido fosfórico,...) o activación física (con CO₂ o vapor de H₂O), de un material rico en nitrógeno, por ejemplo, materiales poliméricos como melamina, poliacrilonitrilo, polianilina, etc.
- II. Reacción entre un compuesto nitrogenado (NH₃, NO, urea,...) y un material carbonoso poroso.
- III. Carbonización hidrotérmica de un precursor adecuado como, por ejemplo, glucosa o alcohol furfúrico.

A pesar de que se pueden formar diferentes tipos de grupos funcionales nitrogenados, el número de tipos de grupos funcionales que se detecta habitualmente tras un tratamiento térmico a temperaturas altas (superiores a 800°C), no es muy elevado (Figura 17) (Raymundo-Piñero, 2003). Los grupos funcionales nitrogenados pueden aumentar el carácter básico del material carbonoso (Salinas-Torres, 2013). Estos grupos pueden tener una contribución importante en esta aplicación ya que pueden (Bandosz, 2006): contribuir a la capacidad del material por fenómenos de pseudocapacidad, mejorar la mojabilidad, facilitar los procesos de transferencia electrónica y elevar la estabilidad del material carbonoso.

Los efectos de pseudocapacidad en estos grupos nitrogenados se asocian a la presencia de grupos piridínicos o pirrólicos. Estos grupos localizados en los bordes de las láminas gráficas son fácilmente accesibles al electrolito y aumentan la basicidad del material de carbón a través de la deslocalización π de las láminas de grafeno, debido a que estos grupos nitrogenados son ricos en electrones (Koh, 2000). Por otro lado, se ha demostrado que los grupos de nitrógeno cuaternario por cálculos de teoría del funcional de la densidad debilitan la conjugación π en las láminas de grafeno haciendo que éstos puedan adquirir una mayor carga positiva cuando se utilizan como electrodos positivos y por lo tanto aumentando la capacidad de estos materiales (Zhu, 2005). Moreno-Castilla y col. han observado una muy buena correlación entre la capacidad interfacial (por unidad de área) y los grupos nitrogenados tipo pirrol y piridínico en medio ácido para diferentes xerogeles de carbono (Moreno-Castilla, 2012).

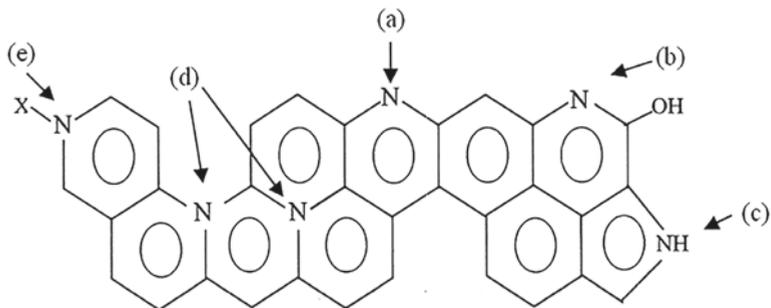


Figura 17. Tipos de grupos funcionales que contienen nitrógeno en los materiales carbonosos: a) Piridina, b) Piridona, c) Pirrol, d) aminas cuaternarias, e) aminas oxidadas.

6. Supercondensadores híbridos asimétricos

Entre las opciones más prometedoras para incrementar la densidad de energía de los supercondensadores se encuentran la construcción de dispositivos en modo híbrido asimétrico, los cuales estarían constituidos por dos electrodos diferentes. Los materiales de ambos electrodos pueden ser diferentes o los mismos, en cuyo caso se emplean diferentes masas. Ambos electrodos se combinarían adecuadamente con el objetivo de aumentar la ventana de potencial (voltaje) de trabajo (Bélanger, 2008; Naoi, 2008).

Respecto a la elección de los materiales como electrodos, la amplia mayoría de los investigadores han utilizado el carbón activado como electrodo negativo, ya que presenta bajo coste, elevada área superficial específica y buena polarizabilidad. Además, pueden presentar heteroátomos (O, N, P,...) que pueden aumentar la capacidad específica (Conway, 1999; Hulicova, 2005; Hulicova-Jurcakova 2009; Raymundo-Piñero 2006). Por otro lado, los materiales utilizados como electrodo positivo presentan una mayor variedad, donde se han utilizado polímeros conductores, óxidos metálicos, materiales compuestos con diferentes materiales carbonosos (Demarconnay, 2011; Salinas-Torres, 2013). Uno de los polímeros conductores más utilizados es la polianilina (PANI) en medio ácido, que presenta una elevada pseudocapacidad; otro polímero interesante es el poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT). En este caso, la pseudocapacidad no es tan elevada como en el caso de la PANI; sin embargo, el dispositivo opera en ventanas de voltaje de hasta 1.8V en medio acuoso (Frackowiak, 2006). El uso como electrodo positivo de los polímeros conductores está limitado por su estabilidad. Además, estos presentan cambios de volumen, debidos a la difusión de iones en el interior de la estructura, que confieren unas pobres propiedades mecánicas, reduciendo la estabilidad respecto los ciclos de carga-descarga del dispositivo, aunque esto puede solucionarse como se detallará más adelante.

Por otro lado, se pueden utilizar los óxidos metálicos que trabajan en ventanas de potencial mayores, aumentando la densidad de energía del supercondensador. Entre los óxidos más estudiados se encuentra el óxido de rutenio con capacidades de $700 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, pero el coste de este óxido es elevado. De ahí que otros metales de transición más baratos, como los óxidos de hierro, manganeso o vanadio hayan sido ampliamente estudiados (Du, 2009;Malak, 2010;Qui, 2009). Entre estos óxidos, el óxido de vanadio es el que mayor capacidad

específica presenta, pero ésta disminuye rápidamente tras el ciclado de carga-descarga. En cuanto al Fe_3O_4 y al MnO_2 pueden trabajar hasta potenciales de 1.8V y 2V en medio acuoso, respectivamente. Estos valores de ventana de potencial de trabajo junto con el mayor valor de capacidad que presenta el MnO_2 respecto el Fe_3O_4 hace atractivo el uso del óxido de manganeso como electrodo positivo.

6.1. Optimización de un condensador híbrido asimétrico

La construcción de un condensador asimétrico tiene necesariamente un proceso previo de optimización, para evitar que la ventana de potencial de los electrodos, constituidos por diferentes materiales, se desplace a potenciales donde se produzca la degradación del material y con ello la disminución de la capacidad. En este sentido, para la elección del electrodo negativo se buscan materiales con elevada capacidad específica y alto sobrevoltaje a la reacción de desprendimiento de hidrógeno, mientras que el electrodo positivo debe ser relativamente estable a la oxidación.

Una vez caracterizados ambos materiales en celda de tres electrodos, se tiene que distribuir el potencial aplicado entre ellos y éste dependerá de su capacidad. Por tanto, en un dispositivo asimétrico necesariamente debe ser optimizada la relación de masa entre los dos electrodos para mejorar su rendimiento de acuerdo a la ecuación 10.

6.2. Estudio de un condensador híbrido asimétrico

La optimización de la relación de masas para el montaje de un dispositivo híbrido asimétrico, mejoraría los valores de densidad de energía y de potencia respecto al dispositivo simétrico utilizando como electrodo solo uno de los materiales que conformarían el asimétrico. Salinas y col. (Salinas-Torres, 2013) estudiaron un condensador híbrido asimétrico constituido por un carbón activado como electrodo negativo y, como electrodo positivo, fibras de carbón activadas que contienen una película de polímero (polianilina) en el interior de su porosidad (Salinas-Torres, 2012) (CA/FCA-PANI). No obstante, examinaron el comportamiento de un dispositivo simétrico (CA/CA) y otro dispositivo asimétrico con las fibras de carbón activadas en ausencia de polímero. Por tanto, en la construcción de los dispositivos utilizaron un carbón activado, unas fibras de carbón activadas comerciales (A20) y esta fibra de carbón activada modificada con una película delgada de PANI preparada mediante método químico y electroquímico (A20_Q

y A20_E), evitando así las pobres propiedades mecánicas que presentaría la polianilina.

La elección del electrodo negativo y positivo viene determinada por el estudio previo de los materiales en celda de tres electrodos en el mismo medio electrolítico que utilizaron en el supercondensador asimétrico. En primer lugar, estudiaron la ventana de estabilidad, tanto del carbón activado como de la fibra de carbón activada original y modificada. En la Figura 18 se muestra la respuesta del carbón activado en medio ácido. El voltagrama entre 0 y 1V presenta una forma cuasi-rectangular, indicando que la principal contribución a la capacidad es el proceso de carga-descarga de la doble capa eléctrica. Sin embargo, se observa un proceso de oxidación sobre 0.65 V durante el barrido positivo y el correspondiente proceso de reducción de este a 0.48V en el barrido negativo correspondientes a los grupos oxigenados en la superficie de carbón activado que contribuyen a la pseudocapacidad (Bleda-Martínez, 2006).

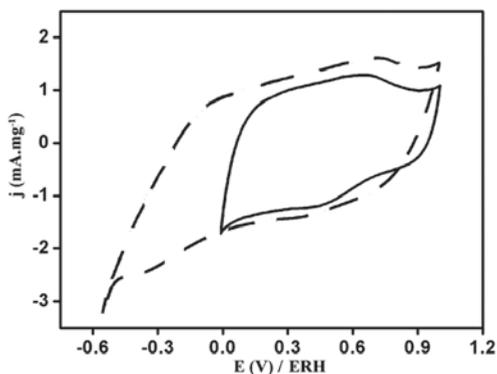


Figura 18. Voltagramas cíclicos estabilizados del electrodo de carbón activado en $0.5M H_2SO_4$ en celda de tres electrodos. $v = 5mV.s^{-1}$.

Además, se observa que a potenciales más negativos no se produce la reacción de desprendimiento de hidrógeno hasta que no se supera el potencial de $-0.5V$, indicando un elevado sobrepotencial para esta reacción. Teniendo en cuenta este fenómeno, junto con los valores de capacidad específica mostrados en la Tabla 3, se puede concluir que este carbón activado es un material apropiado para ser utilizado como electrodo negativo.

Tabla 3. Capacidad específica obtenida en experimentos de carga-descarga galvanostática a 25mA.g⁻¹

Materiales de electrodo	C (F.g ⁻¹)
CA	300
A20	150
A20_Q	200

Los datos de capacidad recogidos en la Tabla 3 muestran que las fibras de carbón con polianilina A20_Q presentan mayores valores de capacidad que las fibras originales debido a la presencia de diversos procesos redox asociados a los procesos redox de la PANI que confieren pseudocapacidad al material carbonoso. Es importante destacar que la película de la polianilina está localizada en el interior de la porosidad de las fibras de carbón activadas y que posee un espesor medio de 0.5 nm (Salinas-Torres 2012).

Esta película de polianilina no impide la entrada y salida de aniones en el interior de la porosidad de las fibras, ya que el tamaño de poro es suficientemente ancho para las fibras modificadas (Salinas-Torres, 2012). Además, el espesor de la película (0.5 nm) evita que se produzcan cambios de volumen durante los procesos de carga-descarga, siendo ésta una ventaja importante en comparación con otros materiales compuestos por PANI y otros materiales carbonosos estudiados en la bibliografía.

Atendiendo al estudio de los materiales en celda de tres electrodos, se construyó el condensador híbrido asimétrico formado por A20_Q como electrodo positivo y CA como electrodo negativo y para un voltaje de 1.6V.

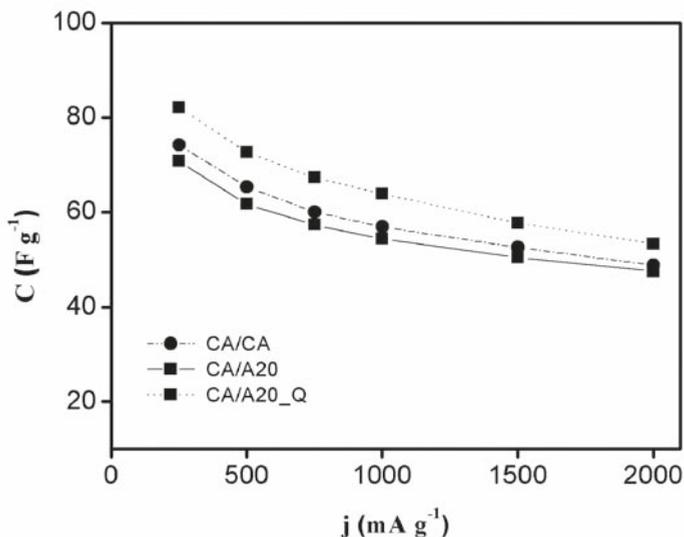


Figura 19. Evolución de la capacidad con la densidad de corriente para el CA/CA, CA/A20 y CA/A20_Q en ventana de 1.6V en 0.5M H_2SO_4 .

En la Figura 19 se muestra la variación de la capacidad para los tres condensadores para corrientes desde 250 hasta 2000 mA.g^{-1} para la ventana de voltaje de 1.6V. Los valores de la capacidad para el condensador asimétrico preparado con FCA-PANI aumentan alrededor de un 20% en la mayor parte las corrientes estudiadas. Se observa que para todos los condensadores la capacidad decrece con la densidad de corriente debido a los problemas de difusión. Sin embargo, el condensador simétrico decrece de forma acusada, alcanzando un valor de capacidad similar al asimétrico CA/A20 a 2000 mA.g^{-1} , mientras que la disminución de la capacidad observada en el condensador asimétrico CA/A20_Q es menor. La diferencia de la estructura porosa y la mayor tortuosidad para el CA explica este comportamiento. Estos resultados revelan el papel importante de la PANI en el condensador asimétrico, ya que la presencia del polímero mejora la conductividad del electrodo y proporciona carga a través de los procesos redox de dopado-desdopado del polímero, mejorando las propiedades electroquímicas. Además, la oxidación de las fibras de carbón activadas decrece y, probablemente, la reacción de desprendimiento de oxígeno se produce a potenciales más positivos.

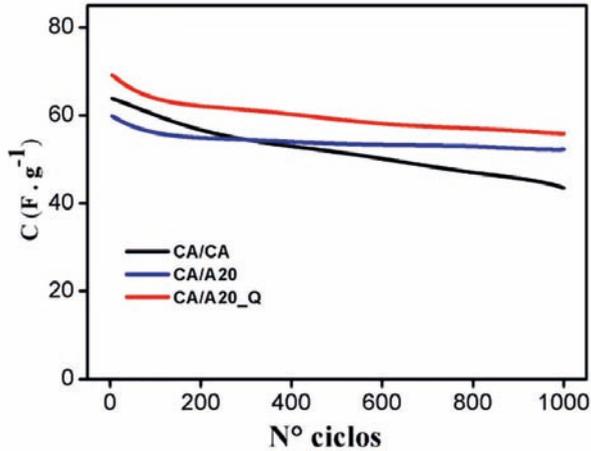


Figura 20. Evolución de la capacidad específica frente al número de ciclos para CA/CA, CA/A20 y CA/A20_Q a 1.6V en 0.5M H_2SO_4 , $j = 500 \text{ mA.g}^{-1}$. Celda de dos electrodos.

Para completar la caracterización de los condensadores, se estudiaron los cambios en los mismos tras un número elevado de ciclos de carga descarga. La Figura 20 muestra la evolución de la capacidad específica para los tres condensadores con el número de ciclos de carga-descarga a una densidad de corriente de 500 mA.g^{-1} . Se observa que el condensador CA/A20_Q es el que mayor valor de capacidad presenta con el número de ciclos, ya que retiene un 80% de la capacidad inicial. Además, otro aspecto a señalar es la acusada disminución de la capacidad para el condensador simétrico, indicando el peor rendimiento en comparación con el condensador CA/A20_Q, como consecuencia de los cambios importantes que ocurren en el electrodo positivo después de 1000 ciclos con una ventana de voltaje de 1.6V.

La Tabla 4 recoge los valores de potencial y energía obtenidos para todos los condensadores, observándose la mejora sustancial en los dispositivos con configuración asimétrica respecto a la simétrica. Además, la presencia de la polianilina incrementa alrededor del 20% la energía específica y un 25% la potencia específica del condensador.

Tabla 4. Valores de energía y potencia en una ventana de voltaje de 1.6V.

Dispositivo	P_{\max} (kW kg ⁻¹)	P_{\max} (kW cm ⁻³)	E (W h kg ⁻¹)	E (W h cm ⁻³)
CA/CA	0.5	0.1	15.3	2.2
CA/A20	1.7	0.3	18.1	2.7
CA/A20_Q	2.1	0.6	20.0	5.7

Estos valores son concordantes con los recogidos en la bibliografía para condensadores electroquímicos basados en carbón activado (Simon, 2008), que son capaces de liberar energías específicas entre 1,7 y 18 W h kg⁻¹ y potencias que oscilan entre 1.2 y 6.4 kW kg⁻¹, dependiendo del medio utilizado. Generalmente, los mayores valores de densidad energía corresponden a medio orgánico. Sin embargo, los valores obtenidos para el condensador asimétrico CA/A20_Q en medio sulfúrico son similares a los obtenidos en medios orgánicos con dispositivos simétricos. Sin embargo, la comparación entre diferentes tipos de condensadores es complicada por la cantidad de parámetros que pueden afectar en el rendimiento del condensador, tales como la arquitectura de la célula, ventana de voltaje, espesor del electrodo, etc. (Stoller, 2010).

Atendiendo a los valores de energía específica y potencia específica que presentan estos condensadores con disposición asimétrica y empleando medio acuoso, podrían ser una de la soluciones para sustituir a los condensadores simétricos con electrolito orgánico que, si bien presentan valores de densidad de energía mayores que en el caso de condensadores simétricos en medio acuoso, tienen por el contrario un impacto ambiental negativo.

7. Conclusiones

Los materiales carbonosos son ampliamente empleados en el almacenamiento y producción de energía eléctrica. Esto es así gracias a su elevada superficie específica, tamaño y distribución de porosidad, a su conductividad eléctrica, a su notable estabilidad química y a la posibilidad de modificar su química superficial para adecuarla al electrolito usado para portar la carga.

En el caso concreto de los condensadores electroquímicos o supercondensadores, los materiales carbonosos son la mejor elección cuando se consideran conjuntamente los requerimientos de potencia y energía específica, tanto en electrolitos orgánicos, acuosos y líquidos iónicos.

En términos de energía, los materiales carbonosos poseen capacidades específicas muy elevadas gracias a su desarrollada área específica, sobre la que se almacena energía en la doble capa. Además, se puede dotar a su superficie de heteroátomos, óxidos metálicos nanoestructurados e incluso de polímeros electroactivos, que participan en el almacenamiento de energía mediante procesos redox reversibles, aumentando aún más su capacidad. Este es el caso de los grupos superficiales de oxígeno y de nitrógeno que se pueden encontrar frecuentemente en su superficie, que son fácilmente incorporables mediante métodos químicos y electroquímicos y que dotan de pseudocapacidad en electrolito acuoso a los materiales carbonosos.

En términos de potencia, es posible dotar a los materiales de carbono con una porosidad jerarquizada, con un tamaño de poro adecuado o con una baja tortuosidad, como en el caso de las fibras de carbón activadas, lo que facilita la difusión de los iones y con ello el transporte de carga. También es posible aumentar la potencia máxima mejorando el contacto con los colectores de corriente, recurriendo a aditivos promotores de conductividad de base carbonosa o cambiando la conformación en que se presenta el material.

El electrolito también juega un papel crucial en este sentido, ya que el potencial máximo aplicable, del que dependen tanto la energía como la potencia del dispositivo, depende de la estabilidad del mismo. El uso de electrolitos de base acuosa es preferible desde el punto de vista ambiental y económico, siendo posible aumentar la ventana de potencial en base acuosa mediante la incorporación de heteroátomos que evitan tanto la descomposición del electrolito como la corrosión del electrodo de carbono.

Por último, frente a la disposición tradicional de dos electrodos de material carbonoso simétricos, tanto en composición como en cantidad y espesor, es posible usar una disposición híbrida, con dos materiales distintos como cátodo y ánodo, conjugando las ventajas de ambos, como poseer pseudocapacidad al trabajar en un determinado

potencial o ser más estables frente a la degradación en potenciales anódicos o catódicos. Además, las ventanas de estabilidad de potencial de un material se pueden aprovechar al máximo optimizando la relación de masa cátodo a ánodo de forma que ambos electrodos alcancen el potencial máximo de estabilidad, lo que permite aumentar el voltaje máximo del mismo dispositivo con respecto a cuando se disponen los electrodos de forma simétrica.

8. Agradecimientos

Los autores agradecen al MINECO, Generalitat Valenciana y FEDER por la ayuda económica recibida (Proyectos MAT2010-15273, PROMETEO2013/038; PRI-PIBJP-2011-0766)

9. Referencias

AIPING, Y. (2013). *Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery*. New York: CRC Press, pp. 6-7.

ALONSO-VANTE, N. (Ed.) (2003). *Electroquímica y electrocatálisis*, Vol. IB, Buenos Aires: e-libro.net, pp. 132-133.

ATKINS, P.W. (1998). *Physical Chemistry*, Oxford: Oxford University Press, pp. 877-879.

BANDOSZ, T.J. ANIA, C.O. (2006). «Surface chemistry of activated carbons and its characterization», en Bandosz, T.J. (Ed.), *Interface Science and Technology*, Elsevier, 2006, pp. 159-229.

BÉLANGER, D. BROUSSE, T. LONG, J.W. (2008). «Manganese oxides: battery materials make the leap to electrochemical capacitors», *Electrochemical Society Interface* 17, pp. 49-52.

BELTRAN RUSCA, R. NUÑEZ DELGADO, J. (editores). (2002). *Química Física*, Vol. 2, Barcelona, Ariel.

BERENQUER-MURCIA, Á. RUIZ-ROSAS, R., GARCÍA-AGUILAR, J. NUEANGNORAJ, K. NISHIHARA, H. MORALLÓN, E. CAZORLA-AMORÓS, D. KYOTANI, T. (2013). «Binderless thin films of zeolite-templated carbon electrodes useful for electrochemical microcapacitors with ultrahigh rate performance», *Physical Chemistry Chemical Physics* 15, pp. 10331–10334.

BLEDA-MARTÍNEZ, M.J. CAZORLA-AMORÓS, D. MORALLÓN, E. PENG, C. ZHANG, A. CHEN, GEORGE Z. (2008). «Electrochemical methods to enhance the capacitance in activated carbon/ polyaniline composites», *Journal of The Electrochemical Society* 155(9), pp. A672-A678.

BLEDA-MARTÍNEZ, M.J. LOZANO-CASTELLÓ, D. MORALLÓN, E. CAZORLA-AMORÓS, D. LINARES-SOLANO, A. (2006). «Chemical and electrochemical characterization of porous carbón materials», *Carbon* 44, pp. 2642-2651.

BLEDA-MARTÍNEZ, M.J. LOZANO-CASTELLÓ, D. CAZORLA-AMORÓS, D. MORALLÓN, E. (2010). «Kinetics of Double-Layer Formation: Influence of Porous Structure and Pore Size Distribution», *Energy & Fuels* 24, pp. 3378–3384.

BLEDA-MARTÍNEZ, M.J. MACIÁ-AGULLÓ, J.A. LOZANO-CASTELLÓ, D. MORALLÓN, E. CAZORLA-AMORÓS, D. LINARES-SOLANO, A. (2005). «Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials», *Carbon* 43, pp. 2677–2684.

BLEDA-MARTÍNEZ, M.J. (2008b). *Almacenamiento de energía eléctrica en materiales carbonosos y materiales compuestos carbón/Polímero conductor: supercondensadores y almacenamiento electroquímico de hidrógeno*. Tesis doctoral. Universidad de Alicante, 2008, pp. 18.

CHEN, Q.L. XUE, K.H. SHEN, W. TAO, F.F. YIN, S.Y. XU, W. (2004). «Fabrication and electrochemical properties of carbon nanotube array electrode for supercapacitors», *Electrochimica Acta* 49, pp. 4157–4161.

CHMIOLA, J. YUSHIN, G. GOGOTSI, Y. PORTET, C. SIMON, P. TABERNA, P.L. (2006). «Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer», *Science* 313, pp. 1760–1763.

CONTE, M. (2010). «Supercapacitors Technical Requirements for New Applications», *Fuel Cells* 10, pp. 806–818.

CONWAY, B.E. (Ed.) (1999). *Electrochemical Supercapacitors*. New York: Kluwer Academic.

DEMARCONNAY, L. RAYMUNDO-PIÑERO, E. BÉGUIN, F. (2011). «Adjustment of electrodes potential window in an asymmetric carbon/ MnO₂ supercapacitor», *Journal of Power Sources* 196, pp. 580-586.

- DU, X. WANG, C. CHEN, M. JIAO, Y. WANG, J. (2009). «Electrochemical performances of nanoparticle Fe₃O₄/activated carbon supercapacitor using KOH electrolyte solution», *Journal of Physical Chemistry C* 113, pp. 2643-2646.
- FIC, K. LOTA, G. MELLER, M. FRACKOWIAK, E. (2012). «Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors», *Energy & Environmental Science* 5, pp. 5842-5850.
- FRACKOWIAK, E. KHOMENKO, V. JUREWICZ, K. LOTA, K. BÉGUIN, F. (2006). «Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites», *Journal of Power Sources* 153, pp. 413-418.
- GALIŃSKI, M. LEWANDOWSKI, A. STĘPNIAK, I. (2006). «Ionic liquids as electrolytes», *Electrochimica Acta* 51, pp. 5567-5580.
- HAMANN, C.H. (Ed.) (1998). *Electrochemistry*, Toronto: Wiley-VCH, pp.340-341.
- HAMANN, C.H. (Ed.) (1998). *Electrochemistry*, Toronto: Wiley-VCH, pp.357-358.
- HU, L.B. CHOI, J.W. YANG, Y. JEONG, S. LA MANTIA, F. CUI, L.F. CUI, Y. (2009). «Highly Conductive Paper for Energy-Storage Devices», *Proceedings of the National Academy of Sciences* 106, pp. 21490-21494.
- HULICOVA, D. YAMASHITA, J. SONEDA, Y. HATORI, H. KODAMA, M. (2005). «Supercapacitors prepared from melamine-based carbon», *Chemistry of Materials* 17, pp. 1241-1247.
- HULICOVA-JURCAKOVA, D. PUZIY, M.A. PODDUBNAYA, O.I. SUÁREZ-GARCÍA, F. TASCÓN, J.M.D. LU, G.Q. (2009). «Highly stable performance of supercapacitors from phosphorous-enriched carbons», *Journal of American Chemical Society* 131, pp. 5026-5027.
- INAGAKI, M. KONNO, H. TANAIKE, O. (2010). «Carbon materials for electrochemical capacitors», *Journal of Power Sources* 195, pp. 7880-7903.
- JIANG, H. LEE, P.S. LI, C. (2012). «3D carbon based nanostructures for advanced supercapacitors», *Energy & Environmental Science* 6, pp. 41-53.
- KHO, M. NAKAJIMA, T. (2000). «Adsorption of aromatic compounds on C_xN-coated activated carbons», *Carbon* 38, pp. 1947-1954.

- KHOMENKO, V. RAYMUNDO-PIÑERO, E. BÉGUIN, F. (2008). «High-energy density graphite/AC capacitor in organic electrolyte», *Journal of Power Sources* 177, pp. 643–651.
- LI, Y. FU, Z.Y. SU, B.L. (2012). «Hierarchically Structured Porous Materials for Energy Conversion and Storage», *Advanced Functional Materials* 22, pp. 4634–4667.
- LOZANO-CASTELLÓ, D. CAZORLA-AMORÓS, D. LINARES-SOLANO, A. SHIRAISHI, S. KURIHARA, H. OYA, A. (2003). «Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte», *Carbon* 41, pp. 1765–1775.
- MALAK, A. FIC, K. LOTA, G. VIX-GUTERL, C. FRACKOWIAK, E. (2010). «Hybrid materials for supercapacitor application», *Journal of Solid State Electrochemistry* 14, pp. 811-816.
- MORENO-CASTILLA, C. DAWIDZIUK, M.D. CARRASCO-MARÍN, F. MORALLÓN, E. (2012). «Electrochemical performance of carbon gels with variable surface chemistry and physics», *Carbon* 50, pp. 3324-3332.
- NAOI, K. ISHIMOTO, S. ISOBE, Y. AOYAGI, S. (2010). «High-rate nano-crystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ attached on carbon nano-fibers for hybrid supercapacitors», *Journal of Power Sources* 195(18), pp. 6250-6254.
- NAOI, K. SIMON, P. (2008). «New Materials and new configurations for advanced electrochemical capacitors», *Electrochemical Society Interface* 17, pp. 34-37.
- NISHIHARA, H. KYOTANI, T. (2012). «Templated Nanocarbons for Energy Storage», *Advanced Materials* 24, pp. 4473–4498.
- PANDOLFO, A.G. HOLLENKAMP, A.F. (2006). «Carbon properties and their role in supercapacitors», *Journal of Power Sources* 157, pp. 11-27.
- QU, Q.T. SHI, Y. LI, L.L. GUO, W.L. WU, Y.P. ZHANG, H.P. GUAN, S.Y. HOLZE, R. (2009). « $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ nanoribbons as cathode material for asymmetric supercapacitor in K_2SO_4 solution», *Electrochemistry Communications* 11, pp. 1325-1328.

RAYMUNDO-PIÑERO, E. CAZORLA-AMORÓS, D. LINARES-SOLANO, A. (2003). «The role of different nitrogen functional groups on the removal of SO₂ from flue gases by N-doped activated carbon powders and fibres», *Carbon* 41(10), pp. 1925–1932.

RAYMUNDO-PINERO, E. CAZORLA-AMOROS, D. LINARES-SOLANO, A. FIND, J. WILD, U. AND SCHLOGL, R. (2002). «Structural characterization of N-containing activated carbon fibers prepared from a low softening point petroleum pitch and a melamine resin», *Carbon* 40(4), pp. 597–608.

RAYMUNDO-PIÑERO, E. LEROUX, F. BÉGUIN, F. (2006). «A high-performance carbon for supercapacitors obtained by carbonization of a seaweed biopolymer», *Advanced Materials* 18, pp. 1877-1882.

SALINAS-TORRES, D. SIEBEN, J.M. LOZANO-CASTELLÓ, D. CAZORLA-AMORÓS, D. MORALLÓN, E. (2013). «Asymmetric hybrid capacitors based on activated carbón fibre-PANI electrodes», *Electrochimica Acta* 89, pp. 326-333.

SALINAS-TORRES, D. SIEBEN, J.M., LOZANO-CASTELLÓ, D. MORALLÓN, E. BURGHAMMER, M. RIEKEL, C. CAZORLA-AMORÓS, D. (2012). «Characterization of activated carbon fiber/polyaniline materials by position-resolved microbeam small-angle X-ray scattering», *Carbon* 50, pp.1051-1056.

SALITRA, G. SOFFER, A. ELIAD, L. COHEN, Y. AURBACH, D. (2000). «Carbon Electrodes for Double-Layer Capacitors I. Relations Between Ion and Pore Dimensions», *Journal of The Electrochemical Society* 147, pp. 2486–2493.

SHEN, W. FAN, W. (20123). «Nitrogen-containing porous carbons: synthesis and application», *Journal of Materials Chemistry A*, 1(4), pp. 999-1013.

SHERRILL, S.A. BANERJEE, P. RUBLOFF, G.W. LEE, S.B. (2011). «High to ultra-high power electrical energy storage», *Physical Chemistry Chemical Physics* 13, pp. 207-214.

SHIRAIISHI, S. KURIHARA, H. SHI, L. NAKAYAMA, T. OYA, A. (2002). «Electric Double-Layer Capacitance of Meso/Macroporous Activated Carbon Fibers Prepared by the Blending Method I. Nickel-Loaded

Activated Carbon Fibers in Propylene Carbonate Solution Containing LiClO₄ Salt», *Journal of The Electrochemical Society* 149, pp. A855–A861.

SHIRAIISHI, S. YUKIKO, E. ONDA, K. TSUKADA, H. (2013) «Electric double layer capacitor using seamless activated carbon electrode», Carbon Conference 2013, Libro de actas.

SIMON, P. BURKE, A. (2008). «Nanostructured carbons: double-layer capacitance and more», *The Electrochemical Society Interface* 17, pp. 38–43.

SNOOK, G.A. WILSON, G.J. PANDOLFO, A.G. (2009). «Mathematical functions for optimisation of conducting polymer/activated carbon asymmetric supercapacitors» *Journal of Power Sources* 186, pp. 216–223.

SPARNAAY, M.J. (1972). *The electrical double layer*, Oxford: Pergamon Press, pp. 1–19.

STOLLER, M.D. RUOFF, R.S. (2010). «Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors» *Energy & Environmental Science* 3, pp. 1294–301.

SUBRAMANIAM, C.K. MAIYALAGAN, T. (2012) «Double layer energy storage in graphene - a study.» *Micro and Nanosystems* 4, pp. 180–185.

WEINGARTH, D. NOH, H. FOELSKE-SCHMITZ, A. WOKAUN, A. KÖTZ, R. (2013). «A reliable determination method of stability limits for electrochemical double layer capacitors», *Electrochimica Acta* 103, pp. 119–124.

WINTER, M. BRODD, R.J. (2004). «What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?», *Chemical Reviews* 104, pp. 4245–4269.

ZHANG, L.L. ZHAO, X.S. (2009). «Carbon-based materials as supercapacitor electrodes», *Chemical Society Reviews* 38, pp. 2520–2531.

ZHU, Z.H. HATORI, H. WANG, S.B. LU, G.Q. (2005). «Insights into hydrogen atom adsorption on and the electrochemical properties of nitrogen-substituted carbon materials», *Journal of Physical Chemistry B* 109, pp. 16744–16749.

CAPÍTULO IX

Modificación de nanoformas de carbono mediante métodos no convencionales. Aplicaciones en nanomedicina

Verónica León, Ester Vazquez*

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias
y Tecnologías Químicas-IRICA, Universidad de Castilla-La
Mancha,

* Los autores quieren agradecer a todas las personas cuyo trabajo se ve reflejado en este capítulo y, especialmente, a las de su grupo de investigación, cuyo entusiasmo y constancia ha dado lugar algunos de los artículos aquí seleccionados. Además, diversas instituciones han contribuido a la financiación de dichos artículos como son el Ministerio de Economía y Competitividad (project CTQ2011-22410) y la Università degli studi di Trieste con una beca de doctorado para V.L.

1. Nanoestructuras de carbono.

Los términos nanociencia y nanotecnología han emergido con gran fuerza en los últimos años y en ellos confluyen Físicos, Químicos, Ingenieros y Biólogos. Estas nuevas disciplinas irrumpieron en gran parte gracias al descubrimiento del microscopio de efecto túnel en 1981 por Gerd Binnig y Heinrich Rohrer (premios Nobel de Física en 1986), hecho que abrió definitivamente nuestro interés por lo pequeño, permitiéndonos manipular y controlar la materia a escala atómica.

La nanotecnología se define como la ciencia que se basa en la manipulación de los materiales a escala atómica o molecular.¹ La mayor parte de la materia que vemos a nuestro alrededor está formada por átomos de carbono así, la nanotecnología del carbono es una de las ramas más apasionantes y con más aplicaciones en la actualidad. Gracias al descubrimiento de los fullerenos por Curl, Kroto y Smalley en 1985 (premios Nobel en 1996), aprendimos que el carbono podía tener otra alotrópica distinta del diamante o el grafito. Ese fue solo el principio; a la familia de los fullerenos se agregaron, en 1991, los nanotubos de carbono multicapa (MWCNTs) y los de pared única (SWCNTs) en 1993. Actualmente se conocen numerosas nanoformas de carbono con sorprendentes geometrías: “nanocuernos de carbono”, “nanocebollas de carbono”, “nanotorus” (nanotubos de carbono formando un anillo), “nanovasos” (a modo de una serie de vasos apilados) y algunos otros más. A todos ellos hay que añadir la forma de carbono conocida más recientemente: el grafeno, (una lámina monoatómica de grafito) por la que en 2010 Andre Geim y el que fuera su alumno de doctorado, Konstantin Novoselov recibieron el premio Nobel.

Si bien a los orgánicos que trabajamos con estos materiales, nos pueden fascinar su estructura y los novedosos métodos que se utilizan para prepararlos y caracterizarlos, sin duda alguna son sus

¹ <http://www.merriamwebster.com/dictionary/nanotechnology>

extraordinarias propiedades, como su elevada conductividad eléctrica y térmica, su elevada dureza mecánica y su estabilidad química, las que les confieren un enorme interés, ya que dan pie a numerosas y novedosas aplicaciones. Dichas aplicaciones pueden ser tanto tecnológicas, en la preparación de nuevos dispositivos electrónicos o materiales de extraordinaria ligereza y resistencia, como biomédicas, ya que se ha descubierto, por ejemplo, que estas nanoestructuras son capaces de atravesar la membrana celular y, por tanto, son capaces de transportar fármacos al interior de la misma.

La falta de solubilidad de dichas nanoformas en los disolventes comunes y su difícil manipulación hacen, no obstante, que no sean sistemas fácilmente incorporables en sistemas inorgánicos, orgánicos o biológicos. Además, su posible toxicidad es un tema bastante controvertido, ya que se pueden observar diferencias sustanciales dependiendo de cómo estén funcionalizadas y el tamaño o la estructura final de las mismas. Por ello, los estudios de compatibilidad tanto con el medio ambiente como con el cuerpo humano son de gran actualidad.

1.1. Formas alotrópicas del carbono.

En el carbono amorfo, los átomos de carbono se disponen de manera “desordenada”. Debido a su abundancia, esta forma ya era conocida en la antigüedad, donde se utilizaba como combustible y en la actualidad se emplea principalmente en plantas termoeléctricas para la generación de energía.

El grafito está constituido por láminas de átomos de carbono con hibridación sp^2 , apiladas unas encima de otras, con una distancia de 3.25 \AA , lo que implica que las uniones entre las diferentes capas tienen lugar mediante fuerzas muy débiles comparadas con los enlaces covalentes entre carbonos de una misma lámina. Es de color negro, con brillo metálico y refractario. En la dirección perpendicular a las capas presenta una conductividad baja, comportándose como un semiconductor. Sin embargo a lo largo de una misma capa la conductividad es mayor y aumenta proporcionalmente a la temperatura, comportándose como un conductor semimetálico.

En el caso del diamante, cada átomo de carbono está unido a otros cuatro átomos de carbono mediante enlaces covalentes, encontrándose los cuatro electrones en orbitales sp^3 . Es la sustancia más dura que se conoce debido a la estructura tridimensional que presenta.

Además como se ha comentado anteriormente, la fortaleza del enlace carbono-carbono, presenta la habilidad de adoptar estructuras laminares muy estables (grafeno), estructuras cilíndricas (nanotubos de carbono) o quasiesféricas (fullerenos).²

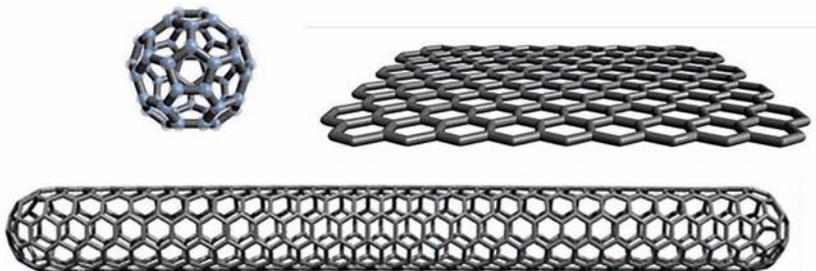


Figura 1. Fullereno, grafeno y nanotubo de pared única (SWCNT).

En el caso de los fullerenos, experimentos preliminares en 1985,³ sugirieron que cuando el número de átomos de carbono es lo suficientemente bajo, éstos se combinan formando hexágonos y pentágonos en estructuras tridimensionales cerradas. Un ejemplo de ello, son los conocidos como C_{60} . Su estructura convexa, se debe a la presencia de pentágonos en la red de grafito que permite una curvatura positiva de la lámina.

En los nanotubos de carbono (CNTs), los átomos de carbono presentan hibridación sp^2 a lo largo de una lámina de grafeno enrollada y se encuentra cerrada por los extremos con estructuras semiesféricas tipo fullereno. Existen diferentes tipos de nanotubos de carbono, los nanotubos de carbono multicapa (MWCNTs), que fueron los primeros en ser descubiertos.⁴ En ellos las láminas de grafeno se disponen en multicapas, dicha estructura se asemeja a la de una serie de tubos concéntricos. La separación entre los tubos es próxima a la distancia interlamina en grafito (0.335 nm) y el rango de diámetros oscila entre 2 y 40 nm.⁵

² Rao, C.N.R.; Biswas, K.; Subrahmanyam, K.S.; Govindaraj, A. (2009). «Graphene, the new nanocarbon», *Journal of Materials Chemistry* 19, pp. 2457-2469.

³ Kroto, H.W.; Heath, J.R.; O'Brien, S.C.; Curl, S.C.; Smalley, R.E. (1985). « C_{60} : Buckminsterfullerene», *Nature* 318, pp. 162-163.

⁴ Iijima, S. (1991). «Helical microtubules of graphitic carbon», *Nature* 354, pp. 56-58.

⁵ Benoit, J.M.; Buisson, J.P.; Chauvet, O.; Godon, C.; Lefrant, S. (2002). «Low frequency raman studies of multiwalled carbon nanotubes: experiments and theory», *Physical Review B: Condensed Matter Materials Physics* 66, pp. 1-4.

El segundo tipo consiste en tubos cilíndricos monocapa, denominados nanotubos monocapa (SWCNTs). Los cuales presentan un diámetro uniforme (1-2 nm).⁶ Forman agregados conocidos como bundles mediante interacciones de Van der Waals.

La combinación de dimensión, estructura y topología de los nanotubos de carbono da lugar a unas propiedades únicas. El perfecto alineamiento de las celdillas a lo largo del eje del tubo, la fortaleza de los enlaces carbono-carbono y su topología cerrada, junto con las características de la lámina de grafito (elevada conductividad, fuerza, especificidad e inercia química) dotan a los nanotubos de carbono de unas propiedades inusuales. Los nanotubos de carbono presentan extraordinarias propiedades electrónicas, debido a que pueden ser metálicos o semiconductores según el diámetro y la quiralidad del tubo. La fuerza de los enlaces entre carbonos hace que sean uno de los materiales más fuertes y duros conocidos. Además, el módulo elástico de los nanotubos y su correspondiente dureza son similares a una lámina de grafito, aunque la estructura hueca y la topología cerrada de los CNTs producen distintas respuestas mecánicas que difieren del resto de estructuras grafiticas.

Asimismo son enormemente estables térmicamente, algunos modelos predicen que la conductividad térmica de los nanotubos puede llegar a ser tan alta como para el caso del diamante.

Los nanohorns de carbono (CNHs), pertenecen al grupo de los nanotubos de carbono, estos están constituidos por partículas primarias que consisten en nanotubos monocapa de 2-5 nm y 40-50 nm de longitud. Se asocian entre sí, formando agregados esféricos de 100 nm de diámetro.⁷ Existen distintos tipos dependiendo de cómo se asocien entre sí, dhalias, buds y seeds. Las dhalias son los agregados más utilizados para aplicaciones biológicas, debido a la elevada pureza que presentan. Las puntas de los tubos se caracterizan por su forma cónica debido a la presencia de cinco anillos pentagonales en las puntas. Su particular estructura ejerce una gran influencia en sus propiedades electrónicas, debido a la capacidad para aceptar electrones y difundirlos rápidamente a lo largo del eje principal del tubo.

⁶ Iijima, S.; Ichihashi, T. (1991). «Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter» *Nature* 363, pp. 603-605.

⁷ Iijima, S.; Yudasaka, M.; Yamada, R.; Bandow, S.; Suenaga, K.; Kokai, F.; Takahashi, K. (1999). «Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nanohorns», *Chemical Physics Letters*, 309, pp. 165-170.

Además de su elevada área superficial y porosidad, son estructuras pequeñas y poseen una distribución homogénea de tamaños, lo que las hace muy interesantes para aplicaciones médicas.⁸ Además su método de síntesis no implica el uso de catalizadores metálicos, a diferencia de la síntesis de SWNTs, por lo tanto, se obtienen con una elevada pureza y se encuentran libres de metales.

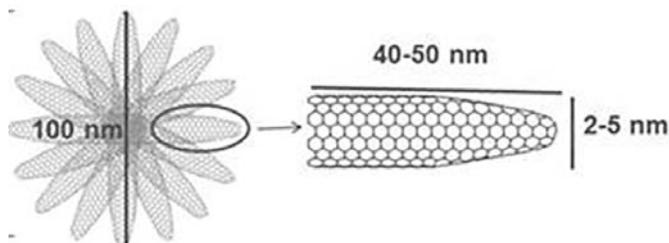


Figura 2. Esquema de la estructura de un CNH tipo dahlia.

El grafeno constituye la última forma de carbono descubierta, madre de todas las estructuras gráficas. En esta estructura cada átomo de carbono se encuentra covalentemente unido a otros tres átomos de carbono con una hibridación sp^2 formando una lámina bidimensional. Su estructura laminar confiere unas propiedades interesantes en muchos áreas de la química, la física y la ingeniería, en particular cuando las capas individuales de grafito se consideran como entidades independientes.⁹ Principalmente se caracteriza por poseer una alta conductividad térmica y eléctrica, las cuales se ven afectadas tanto por el número de láminas como por las características estructurales de las mismas, por lo que el principal reto en los últimos años, es el estudio de las condiciones óptimas para la síntesis de una única lámina de grafeno a gran escala, sin realizar grandes modificaciones en su estructura. Además estos materiales se caracterizan por ser conductores transparentes que combinan una alta flexibilidad y extrema dureza, que lo sitúa como uno de los materiales más resistentes.

⁸ Ajima, K.; Murakami, T.; Mizoguchi, Y.; Tsuchida, K.; Ichihashi, T.; Iijima, S.; Yudasaka, M. (2008). «Enhancement of in vivo anticancer effects of cisplatin by incorporation inside single-wall carbon nanohorns», *ACS Nano* 2, pp. 2057-2064.

⁹ Rao, C.N.; Sood, A.K.; Subrahmanyam, K.S.; Govindaraj, A. (2009). «Graphene: the new two-dimensional nanomaterial», *Angewandte Chemie International Edition* 48, pp.7752-7777.

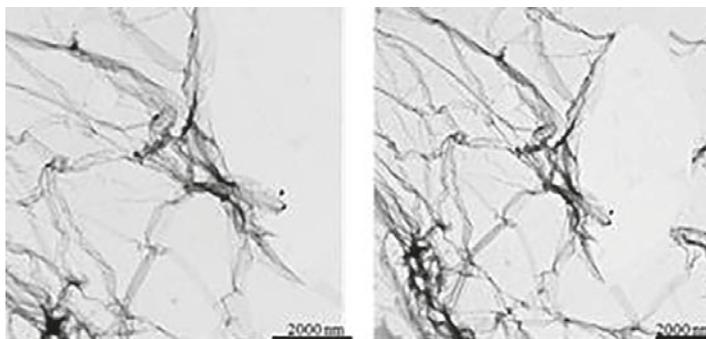


Figura 3. Imágenes de Microscopía de Trasmisión Electrónica (TEM) de grafeno exfoliado a partir de grafito mediante un tratamiento mecanoquímico.¹⁰

2. Funcionalización de nanoestructuras de carbono.

Desde su descubrimiento las nanoestructuras de carbono han sido de gran interés por sus potenciales aplicaciones en diversos campos debido a las singulares propiedades estructurales y electrónicas que los caracterizan. Sin embargo, existen grandes desventajas en la manipulación de estas nanoestructuras, tales como su falta de solubilidad en cualquier disolvente y la tendencia a formar agregados. La funcionalización de estas nanoestructuras se presenta como la técnica más efectiva en el procesado y manipulación de las mismas, pero los procesos que conducen a su modificación química no son sencillos debido a la elevada estabilidad de las mismas, lo que hace que sean inertes en la mayoría de las condiciones.

En este capítulo nos centraremos en los métodos para funcionalizar preferentemente nanotubos de carbono y nanohorns de carbono y las aplicaciones que desde nuestro grupo de investigación se han dado a dichos derivados, en química médica. En la figura se muestran los diferentes métodos para funcionalizar CNTs, los cuales se pueden aplicar también para otras nanoestructuras. Se distinguen, principalmente, la funcionalización no covalente y la covalente.¹¹

¹⁰ León, V.; Quintana, M.; Herrero, M.A.; Fierro, J.L.G.; De la Hoz, A.; Prato, M.; Vázquez, E. (2011). «Few-layers graphenes from ball-milling of graphite with melamine», *Chemical Communication* 47, pp. 10936-10938.

¹¹ Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Bianco, A.; Prato, M. (2006). «Chemistry of carbon nanotubes», *Chemical Review* 106, pp. 1105-1136.

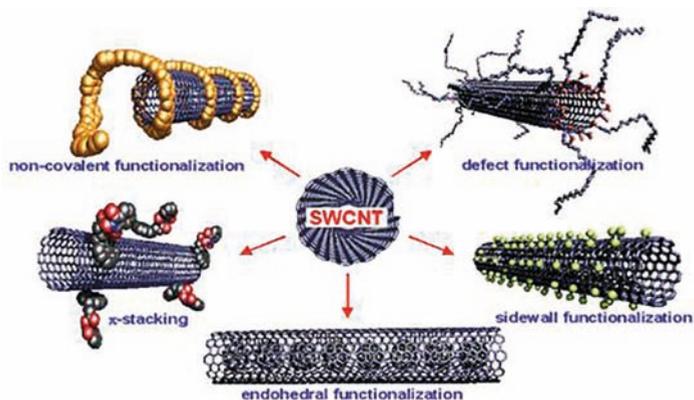


Figura 4. Métodos de funcionalización de nanotubos de carbono.¹²

2.1 Funcionalización no covalente.

Las interacciones no covalentes son una alternativa para la funcionalización de nanoestructuras de carbono, que permite conservar la estructura electrónica de las mismas. Se basan en interacciones π - π y fuerzas de Van der Waals entre la superficie carbonada y especies poliméricas, compuestos aromáticos, surfactantes o biomoléculas.

Un ejemplo de modificación no covalente de CNTs fue descrita por Guldi y colaboradores,¹³ basada en interacciones π - π entre SWCNT-pireno-fullereno (C_{60}). Esta estructura constituye el primer híbrido de fullereno C_{60} y SWCNTs.

En un estudio de metodologías de purificación no destructivas, se demostró que los nanotubos pueden solubilizarse en fase acuosa en presencia de surfactantes como dodecilsulfato sódico (SDS).¹⁴ La interacción no covalente de moléculas anfílicas (surfactantes) con las paredes del tubo, se presenta como un método alternativo no

¹² Hirsch, A. (2002). «Functionalization of single-walled carbon nanotubes», *Angewandte Chemie International Edition* 41, pp. 1853-1859.

¹³ Guldi, D.M.; Menna, E.; Maggini, M.; Marcaccio, D.; Paolucci, F.; Paolucci, S.; Prato, M.; Rahman, G.M.A.; Schergna, S. (2006). «Supramolecular hybrids of [60] fullerene and single-wall carbon nanotubes», *Chemistry a European Journal* 12, pp. 3975-3983.

¹⁴ Britz, D.A.; Khlobystov, A.N. (2006). «Noncovalent interactions of molecules with single walled carbon nanotubes», *Chemical Society Reviews* 35, pp. 637-659.

destrutivo que permite incrementar la solubilidad de los nanotubos. Las cadenas hidrofóbicas del surfactante son las que interactúan con la superficie de estas nanoestructuras. El enrollamiento de un polímero alrededor del nanotubo mediante fuerzas de Van der Waals, impide la formación de bundles y por tanto mejora la solubilidad y manipulación de los mismos.

El grafeno se ha convertido en uno de los temas de investigación más puntero en los últimos años, principalmente desde su obtención en 2004 por Andre Greim y Konstantin Novoselov mediante exfoliación mecánica del grafito.¹⁵ Sin embargo, mediante esta metodología no es posible la síntesis de grafeno a gran escala. En consecuencia, se han investigado distintas alternativas, entre ellas las técnicas en solución, que parecen tener un gran potencial para la producción a escala industrial.¹⁶ A pesar de los esfuerzos realizados, la mayoría de las dispersiones de grafeno contienen gran variación en el tamaño y número de capas. Esta polidispersidad presenta numerosos problemas ya que las propiedades del grafeno están directamente relacionadas con su estructura. Además la posibilidad de funcionalizarlo puede hacerlo soluble en distintos disolventes así como fácilmente incorporable en otros materiales, ampliando su rango de aplicaciones.

La estructura y las propiedades electrónicas del grafeno, así como la interacción de grafeno con átomos y moléculas, se han estudiado ampliamente. Las interacciones no covalentes intermoleculares que implican sistemas π , se ha demostrado que son fundamentales para la estabilización de proteínas, complejos enzima-fármaco, ADN y moléculas orgánicas, siendo relevantes para diversas aplicaciones del grafeno.¹⁷ Un ejemplo de ello, es el empleo de grafeno funcionalizado no covalente biocompatible para su empleo en el transporte de fármacos.¹⁸

¹⁵ Greim, A.; Novoselov, K. (2004). «Electric field effect in atomically thin carbon films», *Science* 306, pp.666-668.

¹⁶ Coleman, J.N. (2013) «Liquid exfoliation of defect-free graphene». *Accounts of Chemical Research* 41, pp.14-22.

¹⁷ Liu, J.; Tanga, J.; Gooding, J.J. (2012) «Strategies for chemical modification of graphene and applications of chemically modified graphene», *Journal of Materials Chemistry* 22, pp. 12435–12452.

¹⁸ Liu, Z.; Robinson, J.T.; Sun, X.; Dai, H. (2008). «PEGylated nano-graphene oxide for delivery of water insoluble cancer drugs», *Journal of the American Chemical Society* 130, pp. 10876–10877.



Figura 5. Esquema de grafeno funcionalizado mediante interacciones no covalentes (a). Dispersión de grafeno en agua (b).¹⁸

2.2 Funcionalización covalente.

Este tipo de funcionalización requiere condiciones muy energéticas de reacción y especies altamente reactivas. Los CNTs poseen dos regiones (paredes y puntas) que presentan diferente reactividad frente a modificaciones químicas covalentes.¹⁹ La presencia de pentágonos en las puntas conduce a una mayor reactividad, similar a fullerenos. Sin embargo la pared de los nanotubos de carbono se asemeja a la reactividad de una lámina de grafeno.²⁰

Existen diversas técnicas para la funcionalización covalente de las nanoestructuras de carbono. De estas destacaremos, como las reacciones más versátiles para la funcionalización covalente de nanoestructuras de carbono, la adición radicalica y cicloadición 1,3-dipolar.

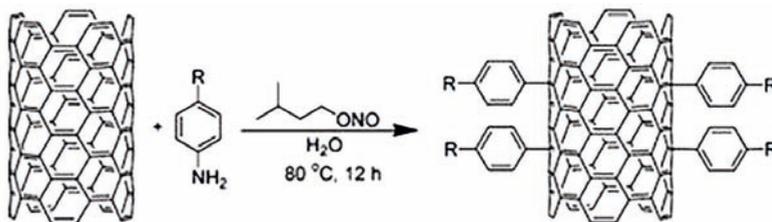
¹⁹ Banerjee, S.; Hemraj-Benny, T.; Wong, S. S. (2005). «Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes», *Advanced Materials*, 17, pp. 17-29.

²⁰ Quintana, M.; Vázquez, E.; Prato, M. (2013). «Organic functionalization of graphene in dispersions», *Accounts of Chemical Research* 46, pp. 138-148.

2.2.1 Adición radicálica.

Consiste en la adición radicálica de anilinas sobre los nanotubos de carbono en presencia de un agente oxidante. Tour y colaboradores,²¹ han sido los primeros en describir esta estrategia sintética sobre CNTs, basada en una reducción electroquímica de sales de aril diazonio en medios orgánicos, mediante la generación *in situ* del radical arilo que se unirá covalentemente a la superficie de los CNTs.

Posteriormente se realizó la funcionalización de nanotubos de carbono con anilinas sustituidas en presencia de un agente oxidante como el nitrito de isoamilo, utilizando agua como disolvente (Figura 6).²²



Esta metodología ha sido descrita como una ruta eficiente para la funcionalización de otras nanoestructuras de carbono, debido a que se obtienen derivados con un alto grado de funcionalización, incrementando por tanto la solubilidad en disolventes orgánicos y aguas de estos materiales.

2.2.2 Cicloadición 1,3-dipolar.

Los primeros trabajos desarrollados se basan en la funcionalización de CNTs a partir de iluros de azometino,²³ generados térmicamente *in situ* por condensación de aldehídos y α -aminoácidos, formandose anillos de pirrolidina en la superficie de los nanotubos de carbono. Esta reacción transcurre en presencia de dimetilformamida como

²¹ Bahr, J.L.; Tour, J.M. (2001). «Highly functionalized carbon nanotubes using *in situ* generated diazonium compounds», *Chemistry of Materials*, 13, pp. 3823-3824.

²² Price, B.K.; Tour, J.M. (2006). «Functionalization of single-walled carbon nanotubes on water», *Journal of the American Chemical Society* 128, pp. 12899-12904.

²³ Georgakilas, V.; Kordatos, K.; Prato, M.; Guldi, D.M.; Holzinger, M.; Hirsch, A. (2002). «Organic functionalization of carbon nanotubes», *Journal of the American Chemical Society* 124, pp. 760-761.

disolvente y con tiempos de reacción de cinco días. La metodología permite la síntesis una gran variedad de derivados de CNTs.

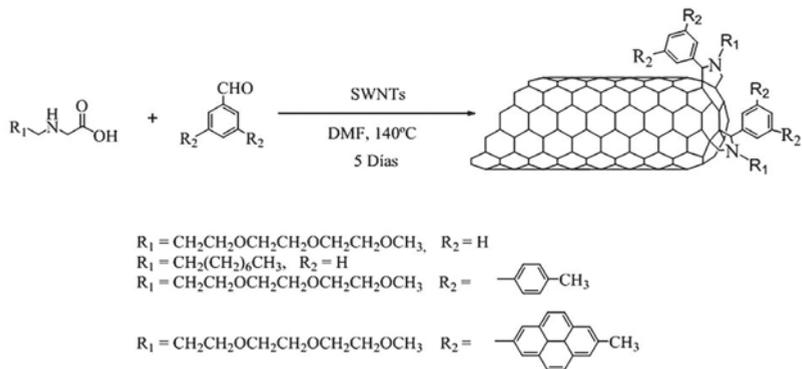


Figura 7. Cicloadición 1,3-dipolar de iluros de azometino sobre nanotubos de carbono.²³

Dada la versatilidad del método, se pueden modular los diferentes derivados, para su estudio en diferentes aplicaciones.

Por tanto, en los últimos años se han desarrollado diferentes metodologías que facilitan la manipulación e incrementan la solubilidad de los mismos. La mayoría de estas técnicas requieren largos tiempos de reacción y el uso de especies altamente reactivas, que en ocasiones causan daños en las estructuras, modificando sus propiedades características. En este marco, el empleo de técnicas no convencionales como la radiación microondas y la activación mecanoquímica con molinos planetarios se presentan como técnicas efectivas en el procesado y manipulación de estas nanoestructuras.

3. La radiación microondas.

Se denomina microondas a las ondas electromagnéticas definidas en un rango de frecuencias de entre 300 MHz y 300 GHz, que se corresponde con la zona existente entre la radiación infrarroja y las ondas de radio. En contraste con la calefacción convencional, la energía microondas produce un calentamiento eficiente por acoplamiento directo de la irradiación microondas con las moléculas presentes en la mezcla de reacción.²⁴

²⁴ Mingos, M. P.; Baghurst, D. R. (1991). «Applications of Microwave Dielectric Heating Effects to the Synthetic Problems in Chemistry», *Chemical Society Review*. 20, pp. 1-47.

Dicho calentamiento tiene lugar por dos mecanismos, polarización dipolar y conducción iónica. Mientras que los dipolos presentes en la mezcla de reacción se encuentran involucrados en un efecto de polarización dipolar, las partículas cargadas (generalmente iones) se ven afectadas por conducción iónica. Cuando se irradia a frecuencias microondas, tanto los dipolos como los iones presentes en la muestra tienden a alinearse con el campo, este proceso supone la pérdida de energía en forma de calor a través de la fricción molecular y pérdida dieléctrica.²⁵

La radiación microondas es una técnica bien establecida cuya utilidad y aplicaciones se han extendido desde 1975 a todos los ámbitos de la química y especialmente en síntesis orgánica mejorando la selectividad y reduciendo los tiempos de reacción.²⁶ Desde los primeros experimentos que se llevaron a cabo en hornos microondas domésticos, son muchas las reacciones que se pueden llevar a cabo empleando esta técnica. A ello ha contribuido la fabricación de nuevos reactores microondas diseñados específicamente para síntesis química,²⁷ y por otro lado el desarrollo de nuevas metodologías en ausencia de disolvente.

El calentamiento microondas presenta una serie de ventajas frente a la calefacción convencional. Una de las principales ventajas es el reparto homogéneo de la temperatura. La radiación microondas calienta todo el volumen de la muestra mientras que con calefacción clásica se calienta la superficie y luego el calor se transmite por conducción o convección. La radiación microondas es absorbida sólo por sustancias polares, por lo que considera una calefacción más selectiva respecto a la calefacción clásica. Además, una consecuencia de las altas temperaturas de reacción que resultan al someter bajo radiación microondas mezclas de reacción en las que existen partículas metálicas, es la generación de puntos calientes que aceleran la reacción entre las partículas metálicas y los sólidos inorgánicos, sustratos orgánicos o gases. Por lo tanto, esta técnica

²⁵ Kappe, C.O. (2004) «Controlled microwave heating in modern organic synthesis. Controlled microwave heating in modern organic synthesis», *Angewandte Chemie-International Edition* 43, pp. 6250-6288.

²⁶ Stolle, A.; Szuppa, T.; Leonhardt, S.E.S.; Ondruschka, B. (2011) «Ball milling in organic synthesis: solutions and challenges», *Chemical Society Review* 40, pp. 2317-2329.

²⁷ Kappe, C.O.; Stadler, A. (2005) *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*, Weinheim.

supone una disminución en los tiempos de reacción respecto a la calefacción convencional. Las interacciones selectivas que tienen lugar, incrementan la posibilidad de realizar reacciones en ausencia de disolvente, abriendo el camino al desarrollo de procesos sintéticos dentro de la llamada química sostenible.

3.1. Efecto de la radiación microondas sobre nanoestructuras de carbono.

La respuesta de las nanoestructuras de carbono a la radiación microondas ha sido objeto de recientes investigaciones.²⁸ Imholt y colaboradores,²⁹ describieron los efectos producidos al incidir la radiación microondas sobre los CNTs, observándose un intenso calentamiento de la muestra y la generación de un plasma brillante acompañado por una rápida desgasificación de los nanotubos de carbono. Estos efectos predominan cuando se trabaja a temperaturas próximas a los 2000 °C en atmósfera inerte.

Los CNTs comerciales contienen impurezas tales como carbono amorfo o partículas metálicas empleadas en su síntesis, por lo que existen diversos factores a considerar para explicar la fuerte absorción observada. La presencia de impurezas conductoras (por ejemplo metales utilizados en su síntesis) podría suponer un mecanismo de conducción. Algunos investigadores³⁰ han descrito que el calentamiento es uniforme cuando se tratan de CNTs que presentan impurezas, sin embargo el calentamiento de muestras purificadas no es homogéneo, por lo que plantearon que este calentamiento podría ser debido a la presencia de partículas metálicas. Comparando la distribución de residuos metálicos presentes en las muestras de nanotubos de carbono antes y después de la irradiación, se llegó a la conclusión de que el calentamiento de las muestras es el resultado de la interacción de las partículas metálicas con la radiación microondas. Dispersiones de CNTs actúan como eficientes absorbentes de la

²⁸ Vázquez, E.; Prato, M. (2009). «Carbon nanotubes and microwaves: Interactions, responses and applications», *ACS Nano*, 3, pp. 3819-3824.

²⁹ Imholt, T.J.; Dyke, C. A.; Hasslacher, B.; Pérez, J.M.; Price, D.W.; Roberts, J.A.; Scott, J.B.; Wadhawan, A.; Ye, Z.; Tour, J.M. (2003). «Nanotubes in Microwave Fields: Light Emission, Intense Heat, Outgassing, and Reconstruction», *Chemistry of Materials* 15, pp. 3969-2970.

³⁰ Naab, F.; Dhoubhadel, M.; Holland, W.; Duggan, J.; Roberts, J.; McDaniel, F. (2004). *Proceedings of the 10th International Conference on Particle Induced X-ray Emission and Analytical Applications*, Slovenia.

radiación microondas.³¹ Así, para nanotubos oxidados mediante tratamiento con ácido se observó una disminución de la energía de absorción, debido a la ausencia de partículas metálicas. Sin embargo, la interacción de estas partículas metálicas con la radiación no está muy clara ya que otros estudios parecen indicar que la radiación tiene un mínimo impacto sobre las mismas.³²

El comportamiento del carbono amorfo y de las impurezas de grafito bajo irradiación microondas parece más claro dando lugar a un calentamiento localizado, debido a que el sistema π permite la conductividad de forma eficiente.³³

Por otra parte, los nanotubos no presentan dipolos eléctricos, por lo que en un principio se podría excluir el mecanismo de polarización dipolar. Un nanotubo perfecto sería capaz de actuar como un conductor balístico por lo que no existiría disipación de la energía durante el transporte de electrones. Así la corriente inducida durante la irradiación microondas no se convertiría en calor. Pero debido a las imperfecciones estructurales debidas a los procesos de síntesis, estas propiedades decaen pudiéndose pensar también en un calentamiento tipo Joule.

Existe otro modelo que explica el elevado calentamiento mediante la transformación de energía electromagnética en vibraciones mecánicas.³⁴

Si bien el mecanismo de interacción de las nanoestructuras de carbono con la radiación microondas no está del todo claro, la fuerte absorción observada ha dado pie a distintas aplicaciones como veremos a continuación, en concreto en la purificación y la funcionalización de dichas estructuras.

³¹ Paton, K.R.; Windle, A.H. (2008). «Efficient microwave energy absorption by carbon nanotubes», *Carbon* 46, pp. 1935-1941.

³² Wadhawan, A.; Garret, D.; Pérez, J. M. (2003). «Nanoparticle-assisted microwave absorption by single-wall carbon nanotubes», *Applied Physics Letters*, 83, pp. 2683-2685.

³³ Walkiewicz, J.W.; Kazonich, G.; McGill, S.L. (1988). «The effects of power level on the microwave heating of selected chemicals and minerals», *Minerals and Metallurgical Processing* 5, pp. 39-42.

³⁴ Ye, Z. (2006). «Microwave absorption by an array of carbon nanotubes: A phenomenological model», *Physical Review B* 74, 075425-1-075425-5.

3.2. Purificación y modificación de nanoestructuras de carbono.

Una de las principales aplicaciones de la interacción de la radiación microondas con las nanoestructuras de carbono es la purificación de los mismos. Como se ha dicho anteriormente, los CNTs comerciales presentan carbono amorfo y partículas metálicas, la presencia de estas impurezas es uno de los principales inconvenientes para desarrollar nuevas aplicaciones, por lo que han sido elaboradas numerosas metodologías de purificación. Estas técnicas consisten en el empleo de mezclas ácidas oxidantes o la oxidación a altas temperaturas y largos tiempos de reacción o múltiples pasos de reacción.³⁵ Sin embargo estas técnicas no se aplican con éxito a la purificación de los nanotubos de carbono, puesto que muchas de ellas no son capaces de eliminar las impurezas sin dañar la estructura electrónica de los tubos.

Una de las primeras demostraciones del uso de la radiación microondas en ausencia de disolvente para la purificación de SWCNTs fue descrita por nuestro grupo de investigación en el año 2002.³⁶ El tratamiento se llevó a cabo en un microondas doméstico, bajo aire y sin ningún tipo de disolvente o reactivo. El calentamiento selectivo de las partículas metálicas daba lugar a una reducción del contenido de hierro de la muestra.

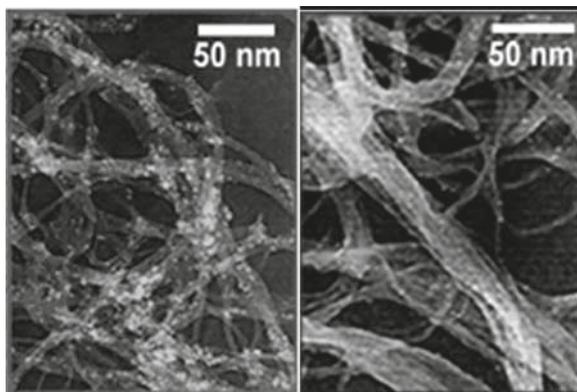


Figura 8. SWNTs antes (figura de la izquierda) y después (figura de la derecha) del tratamiento de purificación bajo irradiación microondas³⁶

³⁵ Hou, P. X., Liu, C., Cheng, H.M. (2008). «Purification of carbon nanotubes», *Carbon* 46, pp. 2003-2005.

³⁶ Vázquez, E.; Georgakilas, V.; Prato, M. (2002). «Microwave-assisted purification of HIPCO carbon nanotubes», *Chemical Communication*, pp. 2308-2309.

Por otra parte, Harutyunyan y colaboradores³⁷ demostraron que el uso de la radiación microondas es una técnica prometedora para la purificación a gran escala de SWNTs, evitando el uso de mezclas ácidas, disminuyendo los tiempos de reacción e incrementando la calidad del tubo.

Los SWCNTs generalmente son sintetizados como una mezcla de tubos metálicos y semiconductores, sin embargo para muchas de las aplicaciones es necesaria la separación de estos tubos. Algunos autores han propuesto el uso de la radiación microondas como técnica para llevar a cabo la destrucción selectiva de los tubos metálicos, basándose en la absorción más eficiente que presentan los mismos.³⁸ Los resultados experimentales confirmaron la eliminación parcial de los nanotubos metálicos, pero debido a la presencia de partículas metálicas en los tubos semiconductores y la absorción de la radiación microondas de las mismas, se produce también su destrucción. Para solventar estos problemas, algunos autores han combinado la radiación microondas con el empleo de dispersiones ácidas con objeto de optimizar la metodología.³⁹

Otra posibilidad interesante que ofrece este método consiste en la disminución de defectos en los nanotubos de carbono mediante la aplicación de radiación microondas mediante un rápido protocolo de annealing.⁴⁰ Mackenzie lin y colaboradores⁴¹ desarrollaron un protocolo de calefacción rápida bajo radiación microondas, mediante el cual los SCWNTs dañados adquirirían la energía necesaria para reorientar los carbonos sp^3 hacia una hibridación sp^2 . Los nanotubos obtenidos presentaban interesantes mejoras en la estabilidad térmica, propiedades mecánicas y conductividad eléctrica.

³⁷ Harutyunyan, A.R.; Pradhan, B.K.; Chang, J.; Chen, G.; Eklund, P. C. (2002). «Purification of single-wall carbon nanotubes by selective microwave heating of catalyst particles», *Journal of Physical Chemistry B* 106, pp. 8671-8675.

³⁸ Shim, H. C.; Song, J. W.; Kwak, Y. K. ; Kim, S.; Han, C. S. (2009). «Preferential elimination of metallic single-walled carbon nanotubes using microwave irradiation». *Nanotechnology* 20, pp. 1-5.

³⁹ Qiu, H.; Maeda, Y.; Akasaka, T. (2009). «Facile and scalable route for highly efficient enrichment of semiconducting single-walled carbon nanotubes», *Journal of the American Chemical Society* 131, pp. 16529-16533.

⁴⁰ Lin, W.; Moon, K.S.; Zhang, S.; Ding, Y.; Shang, J.; Chen, M.; Wong, C.P. (2010). «Microwave makes carbon nanotubes less defective», *ACS Nano* 4, pp. 1716-1722.

⁴¹ MacKenzie, K.; Dunens, O.; Harris, A. T. (2009). «Carbon nanotube purification by microwave assisted acid digestion», *Separation and Purification Technology* 66, pp. 209-222.

Esta metodología ha sido empleada en otro campo interesante como es la preparación de grafeno, el cual presenta unas propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas derivadas de sus capas atómicas, estrictamente individuales de átomos de carbono sp^2 unidos y densamente empaquetados en una red cristalina que lo hacen un material idóneo para su aplicación en diversos campos.⁴²

El principal reto en los últimos años, es el estudio de las condiciones óptimas para la síntesis de una única lámina de grafeno a gran escala y facilitar su manipulación, controlando las modificaciones realizadas sobre la misma. Una metodología propuesta para la producción de grandes cantidades es la reducción de grafeno oxidado (GO) mediante el empleo de agentes reductores.⁴³ Algunos autores han propuesto la radiación microondas como metodología para reducir el GO a grafeno sin necesidad de emplear agentes reductores.⁴⁴

Posteriormente, se ha realizado un estudio de la respuesta de grafeno oxidado, con respecto al grado de oxidación bajo la irradiación microondas, observándose que el grafeno presenta una elevada absorción de la irradiación, lo que se traduce en una elevada disminución de la cantidad de oxígeno debido a la capacidad de este para absorber la radiación microondas. En el caso de las regiones gráficas en grafeno oxidado actúan como absorbentes de la radiación microondas, creando un calentamiento localizado e iniciando la reducción del mismo.⁴⁵

⁴² Kuila, T.; Saswata, B.; Ananta, K.M.; Partha, K.; Nam, H.K.; Joong, H.L. (2012). «Chemical functionalization of graphene and its applications», *Progress in Materials Science* 57, pp.1061-1105.

⁴³ Dreyer, D.R.; Park, S.; Bielawski, C.W.; Ruoff, R.S. (2010). «The chemistry of graphene oxide», *Chemical Society Review* 39, pp. 228-240.

⁴⁴ Chen, W.; Yan, L.; Bangal, P.R. (2008). «Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves», *Carbon* 48, pp. 1146-1152.

⁴⁵ Hu, H.; Zhao, Z.; Zhou, Q.; Gogotsi, Y.; Qiu, J. (2012). «The role of microwave absorption on formation of graphene from graphite oxide», *Carbon* 50, pp. 3267-3273.

3.3. Funcionalización covalente de nanoestructuras de carbono mediante radiación microondas.

En general, las reacciones de funcionalización de nanotubos de carbono requieren largos tiempos de reacción y el empleo de disolventes. Debido a la fuerte absorción que presentan los CNTs se obtienen elevadas temperaturas en muy poco tiempo, por lo que el empleo de la radiación microondas permite reducir los tiempos de reacción y evita el empleo de disolventes. Se obtienen así derivados con elevada funcionalización y altos rendimientos respecto a las metodologías convencionales. Las reacciones en ausencia de disolvente forman parte de los protocolos de química verde y funcionalización a gran escala.

Desde la funcionalización de C_{60} descrita por Langa y colaboradores empleando radiación microondas,⁴⁶ diferentes investigaciones se han llevado a cabo empleando esta metodología para la funcionalización covalente de compuestos orgánicos o modificación química de nanoestructuras de carbono.

En todos los casos la radiación microondas permite llevar a cabo la misma reacción que en calefacción clásica, evitando condiciones drásticas. Nuestro grupo de investigación llevó a cabo la funcionalización de nanotubos de carbono bajo irradiación microondas, mediante la cicloadición 1,3-dipolar de aziridinas.⁴⁷ El empleo de esta metodología permite una reducción en los tiempos de reacción de cinco días a tan sólo una hora y se evita el uso de dimetilformamida, debido a que las reacciones se llevan a cabo en ausencia de disolvente.

Una vez optimizada la cicloadición 1,3-dipolar bajo irradiación microondas, nuestro grupo puso a punto una nueva metodología para funcionalizar con dos grupos distintos el mismo tubo. Así la cicloadición 1,3-dipolar de haluros de azometino y la adición radicalica de anilinas fueron combinadas ambas bajo irradiación microondas.⁴⁸ La figura 8

⁴⁶ Illescas, B.; Martín, N.; Seoane, C.; Delacruz, P.; Langa, F.; Wudl, F. (1995). «A facile formation of electroactive fullerene adducts from sultines via a Diels-Alder reaction», *Tetrahedron Letters* 36, pp. 8307-8310.

⁴⁷ Brunetti, F. G.; Herrero, M.A.; Muñoz, J. M.; Giordani, S., Díaz-Ortiz, A.; Filippone, S.; Ruaro, G.; Meneghetti, M.; Prato, M.; Vázquez, E. (2007). «Reversible microwave-assisted cycloaddition of aziridines to carbon nanotubes», *Journal of American Chemistry Society* 129, pp. 14580-14581.

⁴⁸ (a) Brunetti, F. G.; Herrero, M.A.; Muñoz, J. M.; Giordani, S., Díaz-Ortiz, A.; Alfonsi,

describe inicialmente la cicloadición 1,3-dipolar de iluros generados por condensación de diversos α -aminoácidos y aldehídos, en ausencia de disolvente y posteriormente una adición radicalica de anilinas en agua. Ambas reacciones fueron activadas bajo radiación microondas. Como consecuencia de la doble funcionalización covalente, la solubilidad de los nanotubos se incrementa notablemente, obteniéndose derivados solubles en gran variedad de disolventes orgánicos.

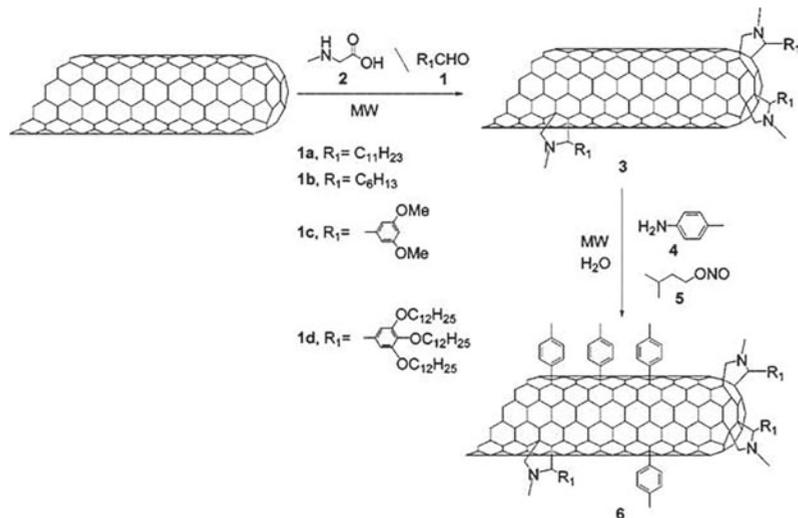


Figura 9. Doble funcionalización de SWCNTs bajo irradiación microondas.⁴⁸

Esta metodología fue empleada también para la doble funcionalización de nanohorns de carbono bajo irradiación microondas.⁴⁹ Mediante, la combinación de las dos reacciones se prepararon CNHs doblemente funcionalizados con grupos ortogonalmente protegidos, que en principio, pueden ser selectivamente desprotegidos y modificados con diferentes moléculas orgánicas, ampliando el número de derivados que se pueden preparar con potenciales aplicaciones, como el desarrollo de sistemas de transporte de fármacos.

J.; Meneghetti, M.; Prato, M.; Vázquez, E. (2008). «Microwave-induced multiple functionalization of carbon nanotubes», *Journal of American Chemical Society* 130, pp. 8094-8100; (b) Rubio, N.; Herrero, M. A.; Meneghetti, M.; De la Hoz, A.; Prato, M.; Vázquez, E. (2010). «Versatile microwave-induced reactions for the multiple functionalization of carbon nanotubes», *Organic and Biomolecular Chemistry* 8, pp. 1936-1942.

⁴⁹ Rubio, N.; Herrero, M. A.; Meneghetti, M.; Díaz-Ortiz, A.; Schiavon, M.; Prato, M.; Vázquez, E. (2009). «Efficient functionalization of carbon nanohorns via microwave irradiation», *Journal of Materials Chemistry* 19, pp. 4407-4413.

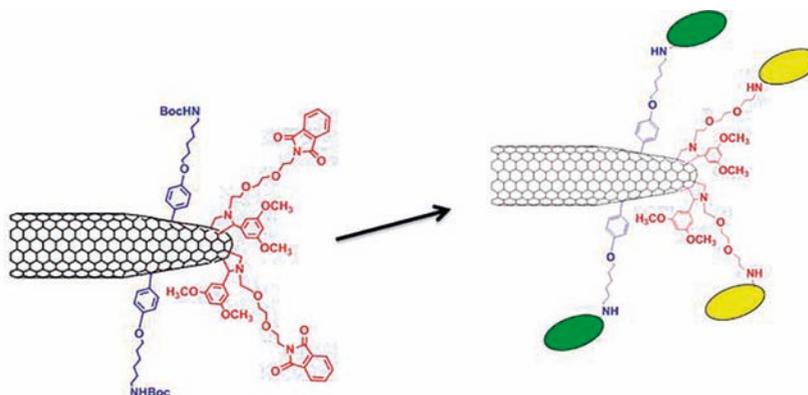


Figura 10. CNHs doblemente funcionalizados con grupos ortogonalmente protegidos, que pueden ser selectivamente desprotegidos y modificados con diferentes moléculas orgánicas.

El empleo de sistemas de transporte de medicamentos con alta especificidad y actividad y sin efectos tóxicos, es un modelo ideal que se está tratando de desarrollar en numerosos grupos de investigación. En los últimos años ha surgido un gran interés por el empleo de los nanomateriales de carbono ya que diversas investigaciones demuestran la capacidad de estos nanomateriales para atravesar la membrana celular, haciéndolos útiles en el transporte de fármacos al interior de la célula.

Además proporcionan una amplia versatilidad.⁵⁰ En el organismo, se podrían administrar fármacos encapsulados en el interior o anclados a la superficie de nanotubos de carbono o nanohorns de carbono. La nanoestructura carbonada podría soportar también un sistema de reconocimiento celular, como un anticuerpo y así transportar el fármaco a través del torrente sanguíneo hasta el interior de la célula diana. De esta forma, se conseguiría una mayor efectividad de los medicamentos, evitando los posibles efectos secundarios que conllevan la mayoría de los fármacos.⁵¹

⁵⁰ Dumortier, H.; Lacotte, S.; Patorin, G.; Marega, R.; Wu, W.; Bonifazi, D.; Briand, J.P.; Prato, M.; Muller, S.; Bianco, A. (2006). «Functionalized carbon nanotubes are non-cytotoxic and preserve the functionality of primary immune cells», *Nano Letters* 6, pp.1522-1528.

⁵¹ (a) Bianco, A.; Kostarelos, K.; Prato, M. (2005). «Applications of carbon nanotubes in drug delivery», *Science* 9, pp. 674-679. (b) Wu, W.; Wieckowski, S.; Pastorin, G.; Benincasa, M.; Klumpp, C.; Briand, J.P.; Gennaro R.; Prato, M.; Bianco, A. (2005). «Targeted delivery of amphotericin B to cells by using functionalised carbon

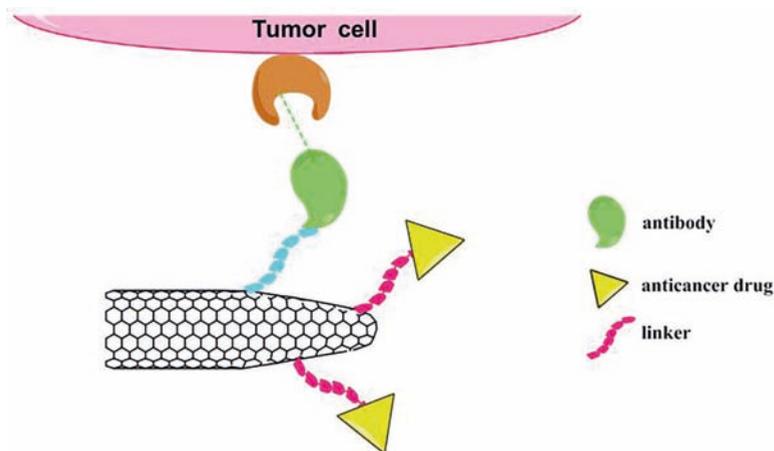


Figura 11. Sistema transportador de fármacos constituido por un CNH doblemente funcionalizado y modificado selectivamente mediante el acoplamiento de un fármaco anticancerígeno y un anticuerpo.

No solo se ha llevado a cabo el transporte de fármacos, sino que las nanoestructuras de carbono pueden transportar el material genético dentro de la célula, lo cual es una gran ventaja, ya que éste por sí solo no es capaz de atravesar la membrana celular. Ha sido demostrada la capacidad de los nanotubos de pared múltiple para introducir DNA y siRNA dentro de la célula sin observar citotoxicidad y teniendo mayor eficiencia en las células fagocíticas que en las tumorales.⁵²

Posteriormente, nuestro grupo realizó un estudio en el que se sintetizó un híbrido CNHs-dendrímico de poliaminodoamina (PAMAN). La importancia de estos nuevos nanocompuestos híbridos radica en su baja toxicidad frente a la que presentan las nanopartículas de carbono individuales o dendrímeros, que los hacen adecuados para aplicaciones biológicas y que son capaces de transfectar de manera eficiente siRNA al interior de células cancerosas.⁵³ Este nuevo sistema

nanotubes», *Angewandte Chemie-International Edition* 44, pp. 6358-6362.

⁵² Herrero, M.A.; Toma, F.M.; Al-jamal, K.T.; Kostarelos, K.; Bianco, A.; Da Ros, T.; Bano, F.; Casalis, L.; Scoles, G.; Prato, M. (2009). «Synthesis and characterization of a carbon nanotube-dendron series for efficient siRNA delivery», *Journal of the American Chemical Society* 131, pp. 9843-9848.

⁵³ Guerra, J.; Herrero, M.; Carrion, B.; Pérez-Martínez, F.C.; Lucío, M.; Rubio, N.; Moreno, M.; Prato, M.; Ceña, V.; Vázquez, E. (2012). «Carbon nanohorns functionalized with polyamidoamine dendrimers as efficient biocarrier materials for

tiene las ventajas de cada uno de sus componentes por separado: a) los dendrímeros de PAMAM permiten la interacción electrostática con el material genético, además de incrementar la solubilidad de los CNHs en agua; b) los CNHs son la plataforma perfecta para anclar los dendrímeros, disminuyendo así la toxicidad de los mismos.

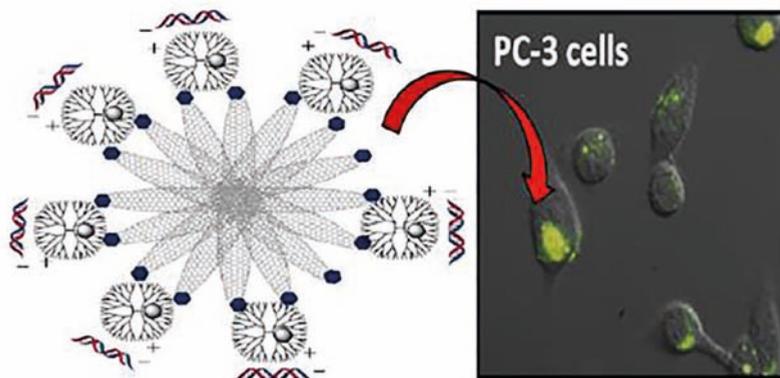


Figura 12. Híbrido CNHs-dendrímero de poliaminodoamina (PAMAM) adecuado para transfectar de manera eficiente siRNA al interior de células cancerosas.⁵³

4. Mecanoquímica.

Las metodologías más utilizadas para la activación de reacciones químicas, se basan principalmente en termoquímica, electroquímica y fotoquímica, sin embargo una vía menos conocida es el empleo de la mecanoquímica, estableciéndose como punto de partida en el campo de reacciones en estado sólido y ciencia de los materiales.⁵⁴ De acuerdo con la IUPAC, una reacción mecanoquímica se considera a aquella reacción que es inducida por la absorción directa de la energía mecánica.⁵⁵ Se basa en procesos de reacción llevados a cabo mediante movimientos mecánicos. Este proceso da lugar a la creación de puntos locales de alta presión para así llevar a las especies reaccionantes a un contacto más íntimo.⁵⁶

gene therapy», *Carbon* 50, pp. 2832-2844.

⁵⁴ Gilman, J.J. (1996). «Mechanochemistry», *Science* 274, pp. 65

⁵⁵ McNaught, A.D.; Wilkinson, A. (1997). *IUPAC Compendium of Chemical Technology*, ed. Blackwell Scientific Publications, Oxford.

⁵⁶ Drexler, K. E. (1992). *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation*, New York.

En el caso de la mecanoquímica en estado sólido a temperatura ambiente las reacciones tienen lugar debido a la deformación y fragmentación de los sólidos,⁵⁷ mediante el empleo de sistemas como por ejemplo, molinos planetarios. Los procesos llevados a cabo mediante la activación mecánica se pueden dividir en dos etapas. Los procesos primarios, aumento de la energía interna y de la superficie y aumento de área de superficie, que generalmente aumentan la reactividad de los materiales y los procesos secundarios, como agregación, adsorción y recristalización, que tienen lugar de forma espontánea en los sistemas activados y pueden aparecer incluso durante la molienda o posterior a esta. El resultado del proceso depende de la energía de molienda total, directamente relacionada con el radio, masa y diseño de las bolas, así como con el tiempo y temperatura de molienda.

4.1. Procesos mecanoquímicos en nanomateriales de carbono.

En comparación con otros métodos más utilizados en química sostenible como las microondas anteriormente comentadas, la activación de las reacciones orgánicas mediante mecanoquímica ha sido relativamente menos empleado. Ha alcanzado un mayor interés sobre todo en los últimos años, culminando con varios procesos sintéticos de gran calidad utilizando molinos de bolas.⁵⁸ Se ha comprobado que la activación mecanoquímica de sólidos cambia su reactividad, debido a la acumulación de defectos en situación de no-equilibrio, lo cual repercute en la disminución de las energías de activación para que se den ciertas reacciones químicas.

En química de materiales y en concreto en química de las nanoestructuras de carbono la modificación de los mismos utilizando este tipo de sistemas está empezando a ser utilizada. En comparación con otros procesos convencionales, la activación mecanoquímica de nanoestructuras de carbono presenta diferentes ventajas, los tratamientos pueden ser llevados a cabo en ausencia de disolvente, lo cual genera puntos de altas presiones que puede llegar a producir interesantes reacciones y solventa los problemas de insolubilidad de estas nanoestructuras.

⁵⁷ Baláž, P. (2003). «Mechanical activation in hydrometallurgy». *International Journal of Mineral Processing* 72, pp. 341–35.

⁵⁸ Stolle, A.; Szuppa, T.; Leonhardt, S.E.S.; Ondruschka, B. (2011). «Ball milling in organic synthesis: solutions and challenges», *Chemical Review Society* 40, pp. 2317–2329.

Diferentes metodologías han sido propuestas,⁵⁹ las cuales incluyen la di- y trimerización de fullerenos y cicloadiciones 1,3-dipolares. En todos los casos se obtuvo una mejora en los rendimientos y se facilita la manipulación y solubilidad de estas nanoestructuras.

Como hemos dicho a lo largo del capítulo, la falta de solubilidad de los nanotubos de carbono en cualquier disolvente orgánico y su difícil manipulación son los problemas fundamentales para desarrollar sus aplicaciones. Dentro de la búsqueda de métodos medioambientalmente benignos que sustituyan el empleo de las técnicas convencionales, la mecanoquímica ha despertado un gran interés. Un ejemplo de modificación de SWCNTs fue desarrollada por Ikeda y colaboradores,⁶⁰ basada en la solubilización de SWCNTs en disolventes orgánicos mediante interacciones con ácido barbitúrico y triaminopiridinas mediante un tratamiento mecanoquímico.

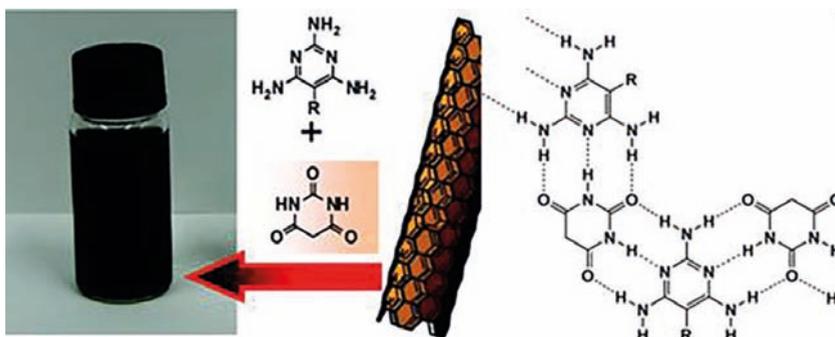


Figura 13. Esquema de obtención de SWCNTs solubles mediante interacciones con ácido barbitúrico y triaminopiridinas.⁶⁰

Una de las principales aplicaciones de los nanotubos de carbono se centra en el campo de la medicina. Sin embargo, para estudiar las propiedades de estas nanoestructuras en el organismo, es primordial que sean solubles en disoluciones acuosas y que presenten una distribución de tamaños homogénea y un tamaño óptimo. Los nanotubos largos presentan toxicidad,⁶¹ mientras que los cortos son

⁵⁹ Zhu, S.E.; Li, F.; Wang, G.W. (2013). «Mechanochemistry of fullerenes and related materials», *Chemical Society Review Advance Article*, DOI: 10.1039/C3CS35494F.

⁶⁰ Ikeda, A.; Tanaka, Y.; Nobusawa, K.; Kikuchi, J. (2007) «Solubilization of single-walled carbon nanotubes by supramolecular complexes of barbituric acid and triaminopyrimidines». *Langmuir* 23, pp. 10913-10915.

⁶¹ Ali-Boucetta, H.; Nunes, A.; Sainz, R.; Herrero, M.A.; Tian, B.; Prato, M.; Bianco,

buenos candidatos, por esta razón diferentes metodologías han sido propuestas para cortar nanotubos.

El empleo de la molienda de bolas en nanotubos de pared múltiple bajo diferentes condiciones de corte ha permitido obtener grandes cantidades de nanotubos cortados de diversas distribuciones de longitudes.⁶²

En nuestro grupo de investigación se ha empleado esta metodología, para llevar a cabo un estudio sobre los parámetros óptimos, tales como la atmósfera, tiempo o revoluciones para la preparación de grandes cantidades de SWCNTs cortados con una distribución de longitudes específicas mediante un tratamiento de molienda de bolas.⁶³ Además el procedimiento de molienda permite la purificación de estos nanomateriales, solventando así los problemas de la metodología convencional que emplea normalmente ácidos oxidantes fuertes. Por otra parte, esta metodología permitió funcionalizar y cortar SWCNT en un único paso.

A.; Kostarelos, A. (2013). «Asbestos-like pathogenicity of long carbon nanotubes alleviated by chemical functionalization», *Angewandte Chemie International Edition* 52, pp. 2274-2278.

⁶² Pierard, N.; Fonseca, A.; Konya, Z.; Willems, I.; Tendeloo, G. V.; Nagy, B. (2001). «Production of short carbon nanotubes with open tips by ball milling», *Chemical Physics Letters* 335, pp. 1-8.

⁶³ Rubio, N.; Fabbro, C.; Herrero, M. A.; De la Hoz, A.; Meneghetti, M.; Fierro, J.L.G.; Prato, M.; Vázquez, E. (2011). «Ball-milling modification of single-walled carbon nanotubes: purification, cutting, and functionalization», *Small* 7, pp. 665-674.

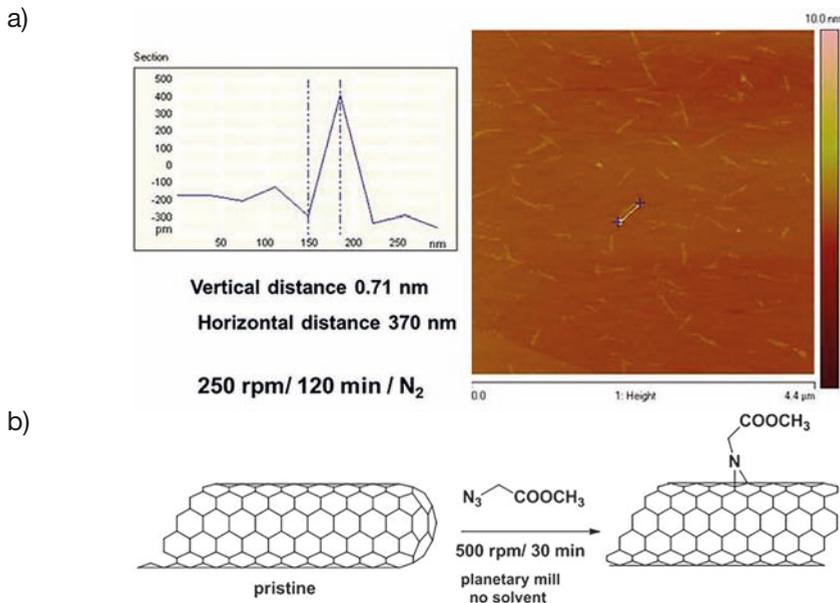


Figura 14. Distribución de longitudes e imagen de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) de SWCNTs cortados en atmósfera de nitrógeno durante 2 horas a 250 rpm en el molino de bolas (a). Corte y funcionalización de SWCNTs mediante tratamiento en el molino de bolas en un único paso (b).⁶³

Los procesos de molienda como activación mecánica han sido recientemente empleados para la exfoliación de grafito, esta metodología constituye una posibilidad para la obtención de grandes cantidades de grafeno. Nuestro grupo de investigación ha desarrollado una metodología fácil y escalable para la exfoliación de grafeno a partir de grafito,⁹ basado en el empleo de un molino planetario. Para preparar grafeno a través de grafito, es necesario romper las enormes fuerzas de Van der Waals que mantienen unidas las distintas láminas, esto se consigue a través de la adsorción de melamina que es capaz de estabilizar el grafeno en diversos disolventes. Este trabajo es propuesto como una alternativa eficiente para el procesamiento de los materiales de grafeno, tales como la deposición sobre diferentes superficies o funcionalización química para la obtención de diferentes estructuras para aplicaciones determinadas.

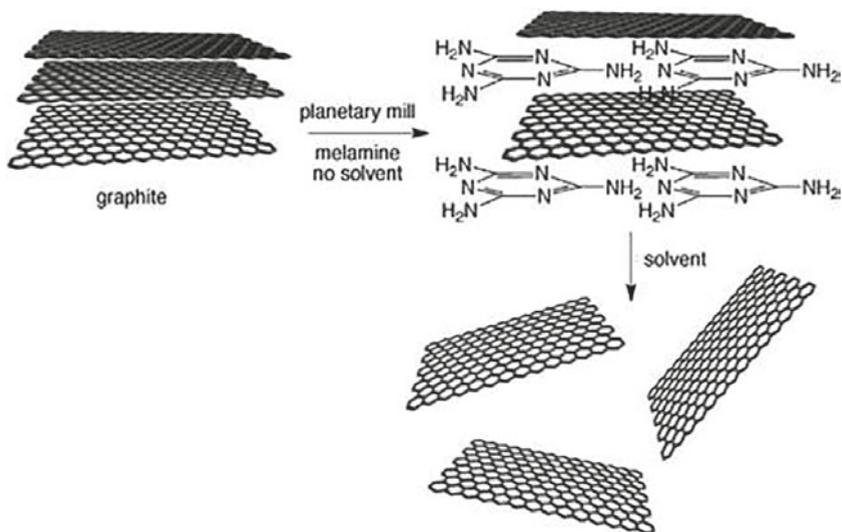


Figura 15. Exfoliación de grafeno a partir de grafito mediante tratamiento en el molino planetario.¹⁰

Recientemente, una metodología similar ha sido empleada para exfoliar grafito en presencia de dimetilformamida empleado como disolvente durante el tratamiento.⁶⁴ Otros autores han descrito un método de preparación de grafeno mediante el empleo de molienda de bolas por interacción con poliestireno.⁶⁵ Este proceso integra en un solo paso de reacción la funcionalización y preparación de grafeno.

⁶⁴ Zhao, W.; Fang, M.; Wu, F.; Wu, H.; Wang, L.; Chen, G. (2010). «Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling», *Journal of Materials Chemistry* 20, pp. 5817–5819.

⁶⁵ Wu, H.; Zhao, H.; Hu, H.; Chen, H. (2011). «One-step in situ ball milling synthesis of polymer-functionalized graphene nanocomposites» *Journal of Materials Chemistry* 21, pp. 8626–8632.



CAPÍTULO X

Materiales compuestos basados en fibras de Carbono. Aplicaciones Aeronauticas

Jacinto Tortosa Lozano

FIDAMC

1. Introducción

A modo de introducción me gustaría destacar tres hechos relevantes a considerar en el futuro de la aviación comercial. Por un lado la evolución que se va a producir en el mercado aéreo en los próximos quince años, por otro la demanda de aviones comerciales que va a solicitar dicho mercado en el futuro y finalmente la evolución que han sufrido los materiales compuestos en las estructuras de las aeronaves.

- El incremento del tráfico aéreo, que según los expertos, se duplica cada 15 años, es un hecho tremendamente relevante que se producirá en el futuro, según una visión altamente conservadora, como se aprecia en la figura 1.

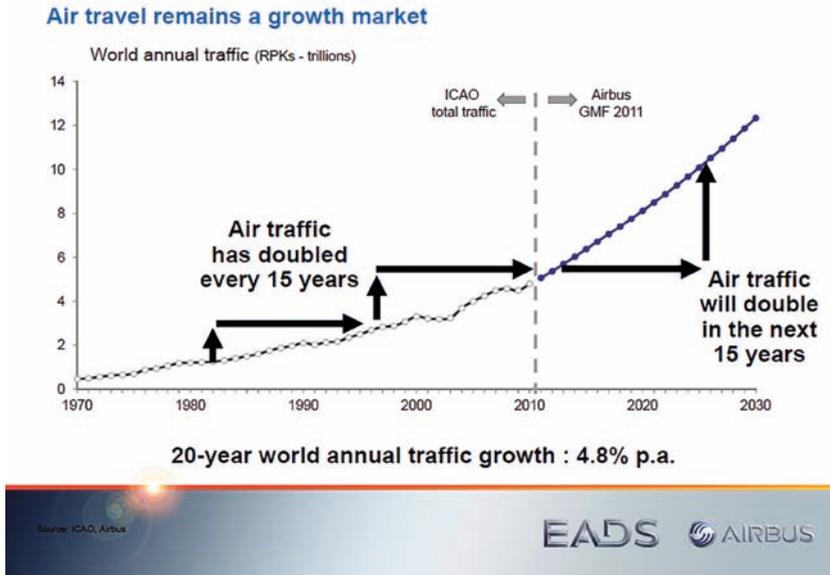
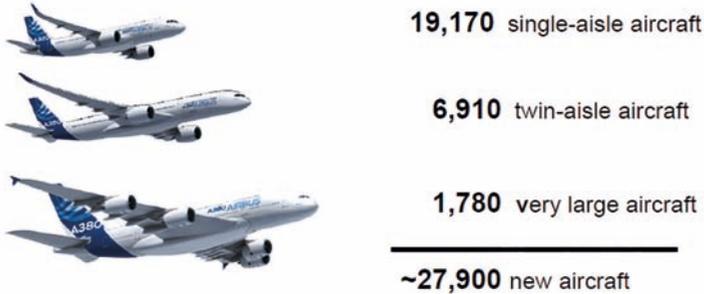


Figura 1. El tráfico aéreo crece exponencialmente.

- Con respecto a la mencionada demanda de aviones comerciales en el futuro, Airbus realiza unas previsiones de mercado de cerca de treinta mil aviones, 3,5 Trillones de \$, en los veinte próximos años como refleja la figura 2.

Airbus GMF demand forecast

20-year new deliveries of passenger and freight aircraft



Market value of \$3.5 trillion

Figura 2. Previsión de aviones para los próximos 20 años.

- Finalmente, en lo relacionado a la evolución de los materiales compuestos en las estructuras aeronáuticas, destacaremos como desde los años 70 con el lanzamiento del A300, con un 5% de material compuesto en su estructura, hasta la actualidad con el lanzamiento del A350 XWB, la utilización de este material en estructuras primarias se ha multiplicado por diez pasando así a más del 50% como se aprecia en la figura 3.

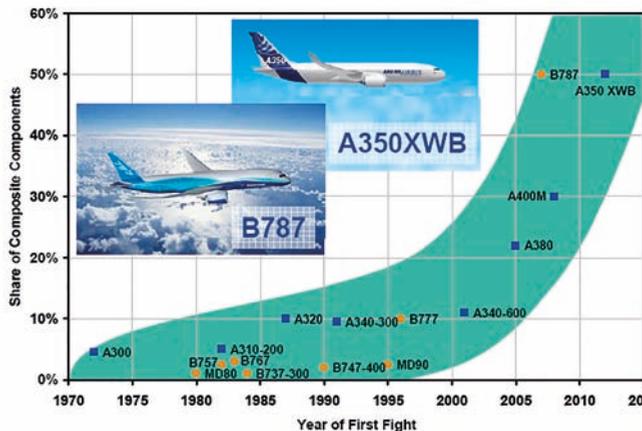


Figura 3. Evolución de los materiales compuestos en el sector Aeronáutico

Resumiendo, hay dos importantes conceptos en la actualidad que subrayamos eufóricamente, en primer lugar el tráfico aéreo va a crecer de forma importante en los próximos años lo que demandará el consiguiente incremento de entrega de aviones a las aerolíneas y por otro lado el material compuesto utilizado en las estructuras aeronáuticas ha pasado del 5% a más del 50% con un claro objetivo no sólo de mantener sino de incrementar este porcentaje de cara al futuro.

En otro orden de cosas y para que se hagan una idea de cómo son las estructuras aeronáuticas típicas fabricadas en materiales compuestos, les ilustraré con alguna de ellas en la figura 4, donde se representa la configuración de un revestimiento del ala de un avión, formado por una piel y unos larguerillos longitudinales para darle robustez a esa estructura,

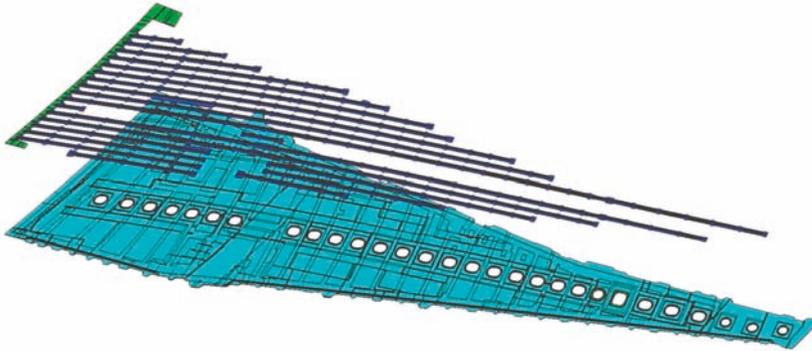


Figura 4. Revestimiento del ala del A350 XWB.

También les muestro en la figura 5, la configuración de una sección del fuselaje de doble curvatura,



Figura 5. Sección 19 del fuselaje del A350 XWB.

2. Materiales compuestos

Generalmente, los materiales compuestos constan de una fase continua o *matriz* y de una fase discontinua o *refuerzo*, que presentan diferente composición y morfología según la funcionalidad o propiedades que se pretenden conseguir.

Como una de las definiciones de material compuesto podemos utilizar la recogida en la especificación MIL-HDBK-17 ES:

“Combinación de materiales que difieren en composición o forma a escala macroscópica. Los constituyentes mantienen su identidad en el compuesto, es decir, no se disuelven o funden entre ellos aunque funcionan conjuntamente. Los componentes pueden identificarse físicamente y muestran una interface definida entre ellos”.

En la figura 6 podemos apreciar tres tipos de material compuesto, en función de la matriz y del refuerzo (refuerzo/matriz).

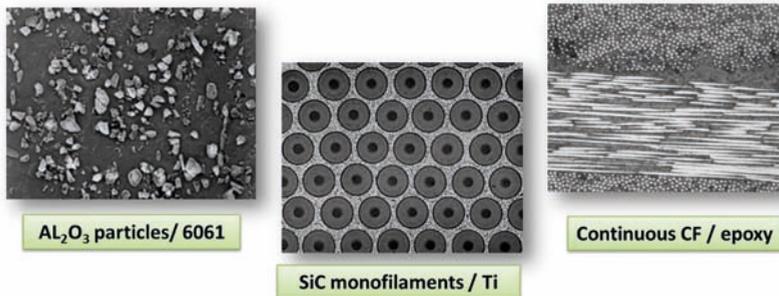


Figura 6. Micrografías de tres tipos de materiales compuestos.

Como hemos comentado anteriormente existen muchas variedades en el campo de los materiales compuestos y conviene por tanto aclarar que cuando veamos en la bibliografía las siglas **CFRP “Carbon Fiber Resin Plastic”** nos estaremos refiriendo a fibras de carbono continuas en una matriz polimérica.

CFRP

- Fibras: **carbono**, vidrio, aramida, SiC, boro,...
- Matriz: **poliméricas (resinas)**, metálicas, cerámicas
- Material Compuesto de **Fibra continua**
- Material Compuesto de Fibra larga (6-80 mm)
- Material Compuesto de Fibra corta (0.5-6 mm)

Estos materiales compuestos tienen unas óptimas **propiedades** fisicoquímicas y **mecánicas** sobre todo cuando las comparamos de forma **específica** con las aleaciones ligeras de aluminio y aún más si las comparamos con los aceros.

CFRP in comparison to steel and aluminum

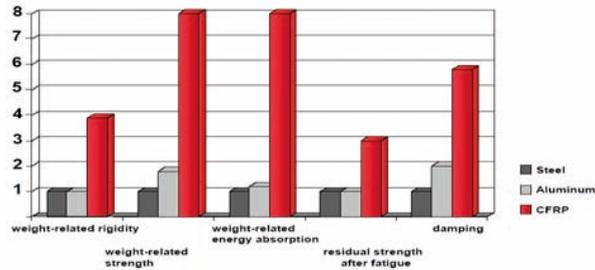


Figura 7. Propiedades mecánicas del CFRP en comparación con otros materiales.

En la figura 7 se aprecia el magnífico comportamiento al que nos referíamos con respecto a cinco propiedades requeridas en el mundo aeronáutico como son: La rigidez, la resistencia, la absorción de energía, el comportamiento a fatiga y el comportamiento a vibraciones.

Hay que tener en consideración que el peso de la estructura de un avión se minimiza si el material aplicado presenta las siguientes características: alta resistencia, alta rigidez, baja densidad, resistencia al crecimiento de grietas, resistencia a la corrosión y a los esfuerzos de corrosión y en general, las máximas propiedades específicas y una extensa vida frente al medio y las sollicitación de cargas en servicio.

Por tanto los retos que se piden siempre en las estructuras aeronáuticas son:

- REDUCCIÓN DEL PESO
- REDUCCIÓN DE LOS COSTES: *MATERIALES, FABRICACIÓN Y MANTENIMIENTO*
- REDUCCIÓN DEL TIEMPO DE DESARROLLO DEL PRODUCTO
- BAJO COSTE DEL CICLO DE VIDA COMPLETO “LIFE-CYCLE”
- REDUCCIÓN DEL IMPACTO AL MEDIO AMBIENTE
- EXTENSIÓN DE LA VIDA DEL AVIÓN
- MEJORAS EN ACTUACIONES EN SERVICIO (relación empuje del motor/ peso...)
- MEJORAS EN SEGURIDAD “SAFETY & SECURITY”

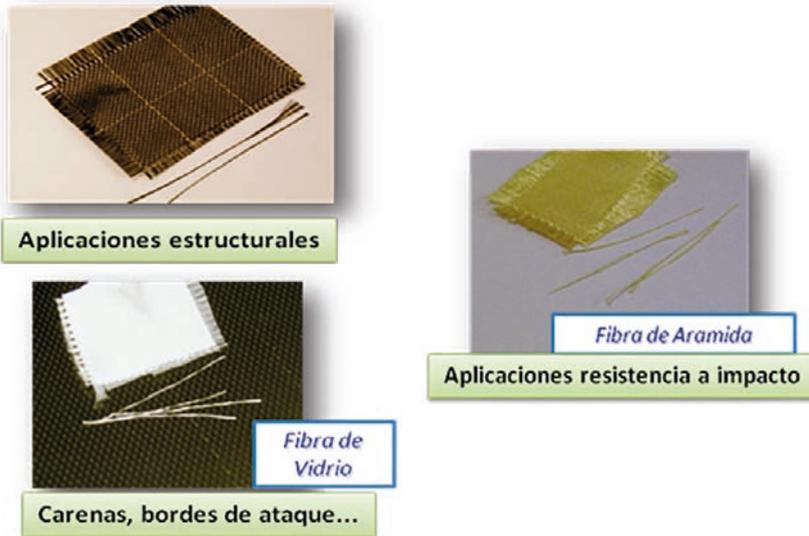


Figura 9. *Fibras utilizadas en la industria Aeronáutica*

Las reacciones químicas que se producen en la fabricación de la fibra de carbono utilizando como precursor el poliacrilonitrilo (PAN) se muestran en la figura 10.

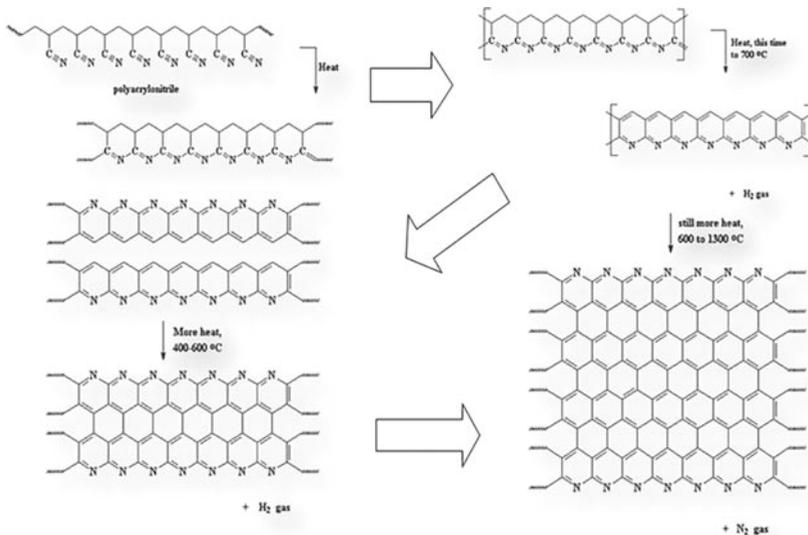


Figura 10. *Proceso de fabricación de la fibra de carbono. El poliacrilonitrilo como precursor.*

La figura 11, ilustra el proceso industrial para la obtención fibra de carbono.

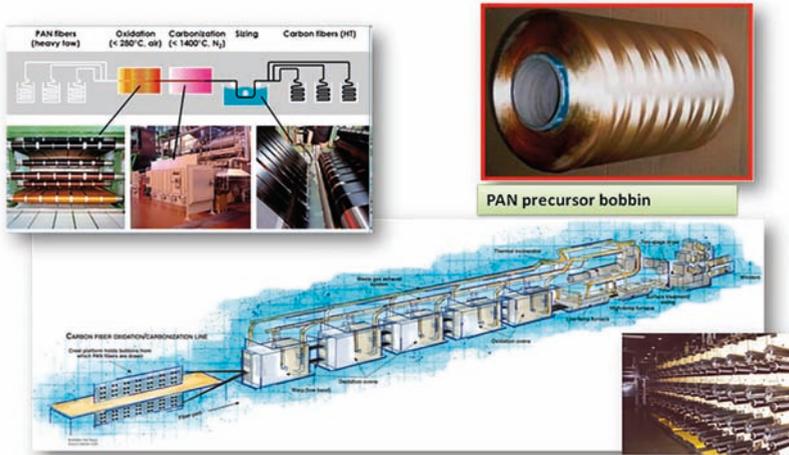


Figura 11. Obtención industrial de la fibra de carbono.

Las altas características mecánicas de las fibras de carbono son debidas al alto grado de **orientación de los cristales** a lo largo de sus ejes, por lo que a través de un adecuado proceso de fabricación se obtienen fibras de alta resistencia y alargamiento a la rotura/ alto módulo, llamadas fibras de “grafito”, las cuales son de amplia aplicación en el campo aeroespacial.

En cuanto al desarrollo y evolución de las propiedades de la fibra de carbono desde los años 70, podemos apreciar en la figura 12 como ha ido aumentando el modulo elástico con el tiempo a medida que se ha mejorado la alineación de los cristales en su procesado.

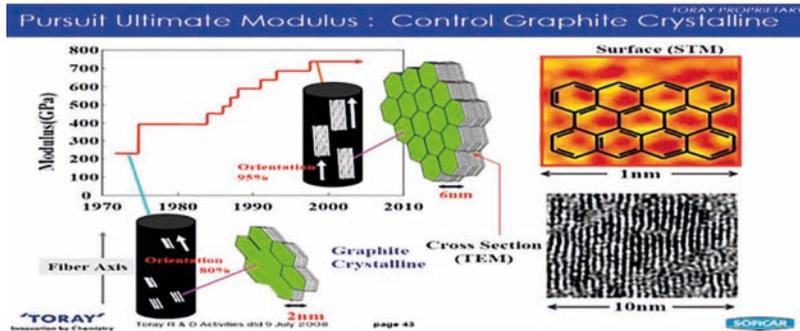


Figura 12. Evolución en la mejora del módulo elástico del CFRP

Sabiendo que las principales características de las fibras de carbono son: La alta resistencia específica, el alto módulo específico, la buena resistencia a disolventes orgánicos y la inercia frente a la humedad entre otros, destacamos a continuación algunas de estas propiedades para las fibras T300 y T800.

	DENSIDAD (g/cm ³)	RESISTENCIA A TRACCION (MPa)	MODULO ELASTICO (GPa)	FIBRA (μm)	ALARGAMIENTO (%)
FIBRA HR (T300)	1,75	3500	230	7	1,5
FIBRA IM (T800 H)	1,80	5600	294	5,5	1,8

También ilustramos en la figura 13 la diferencia existente en el módulo elástico y la resistencia cuando utilizamos el poliacrilonitrilo (PAN) o "la mesophase pitch", procedente de la destilación del petróleo, en el proceso de fabricación de la fibra de carbono.

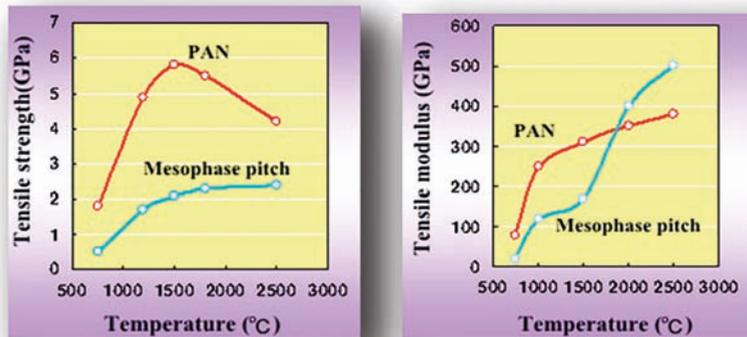


Figura 13. Propiedades de resistencia y módulo elástico. PAN vs "Mesophase pitch"

En la siguiente ilustración (figura 14) se aprecian los intervalos de resistencia y módulo elástico de las diferentes fibras de carbono, desde las de módulos bajo a las de ultra-módulo pasando por las de módulo estándar, intermedio y alto.

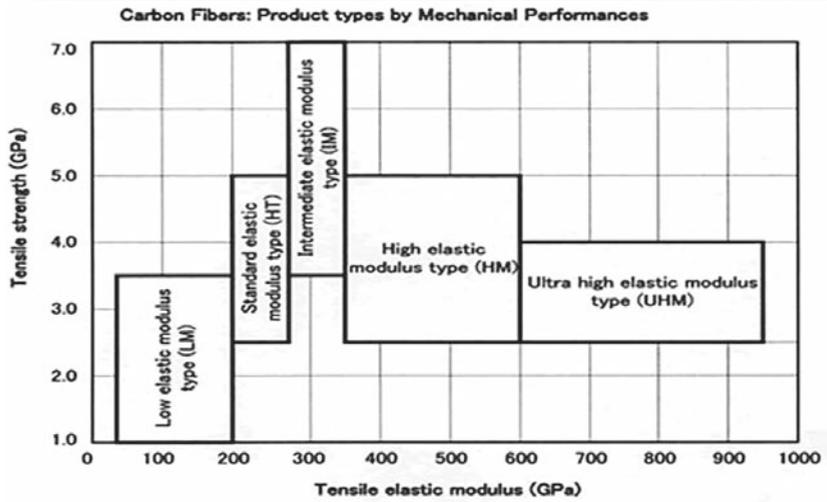


Figura 14. CFRP. Propiedades mecánicas

En la tabla siguiente, podemos ver una comparativa entre las fibras más utilizadas en el mundo aeronáutico.

	VIDRIO	CARBONO	KEVLAR
PRECIO	MEDIO	MUY CARO	CARO
RESISTENCIA ESPECIFICA	MEDIA	ALTA	MUY ALTA
RIGIDEZ	BAJA	ALTA	MEDIA
DENSIDAD (comparando con el aluminio)	SIMILAR	MAS BAJA	MUCHO MAS BAJA
APLICACIONES GENERALES	ESTRUCTURAS SECUNDARIAS	ESTRUCTURAS PRIMARIAS Y SECUNDARIAS	ESTRUCTURAS SECUNDARIAS

Para concluir, mencionar que como suministradores de fibra de carbono destacamos los siguientes: Hexcel, Toray, Toho-Tenax, AKSA, MRC (Mitsubishi), Cytec, Formosa Plastic Group, SGL, Zoltek entre otros.

Por otro lado y con relación a las **MATRICES ORGÁNICAS**, enumeramos sus funciones principales en el material compuesto: Proporcionar cohesión entre las fibras, transmitir las cargas aplicadas,

proteger a las fibras del daño mecánico y del medio ambiente, determinar la temperatura de servicio del material compuesto, controlar su resistencia frente al medio ambiente y frente a los agentes externos. Las matrices poliméricas se dividen en dos grandes familias o grupos completamente diferentes por su naturaleza y procesamiento, **las resinas termoestables** que se presentan sin polimerizar ya que lo hacen durante el proceso de fabricación de la pieza final formando una red polimérica tridimensional. Entre otras se encuentran las resinas epoxídicas y fenólicas que son las más utilizadas, aunque también existen las resinas de bismaleimida, poliéster y poliimidas termoestables y las **resinas termoplásticas** que se presentan en estado sólido ya polimerizadas y se ablandan por el calor por lo que pueden moldearse y reprocesarse.

A la familia de las resinas termoplásticas pertenecen la PEEK (polieteretercetona), PEI (polieterimida), PPS (poli-sulfuro de fenileno) y el PEKK (polietercetonaacetona) y destacan porque son polímeros de cadena lineal de alto peso molecular (>20000).

Las resinas termoestables epoxídicas generalmente consisten en una molécula intermedia que contiene al menos dos grupos reactivos epoxi como se observa en la figura 15.

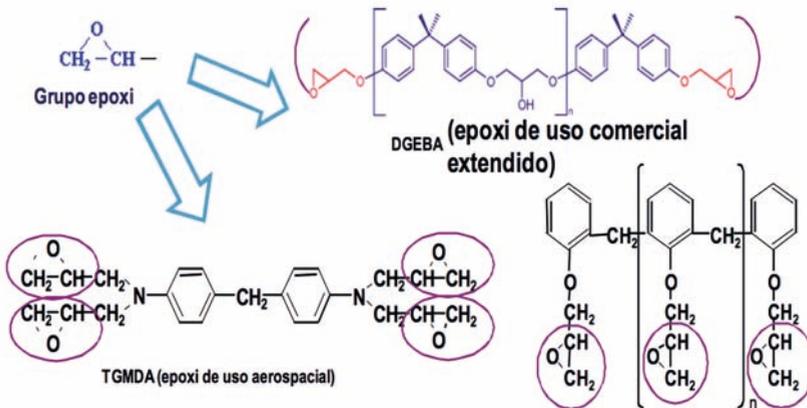


Figura 15. Resinas termoestables epoxídicas.

Durante el curado o polimerización de la resina base se producen un conjunto de reacciones de entrecruzamiento que generan una red tridimensional termoestable debido a la rotura de los anillos epoxi, lo que favorece el entrecruzado de las moléculas de resina base. Esto

normalmente se consigue mediante agentes de curado que tienen H activo (generalmente enlazados a N, O, S) que reacciona con los grupos epoxi creando así dicho entrecruzamiento de la resina, tal y como muestra la figura 16.

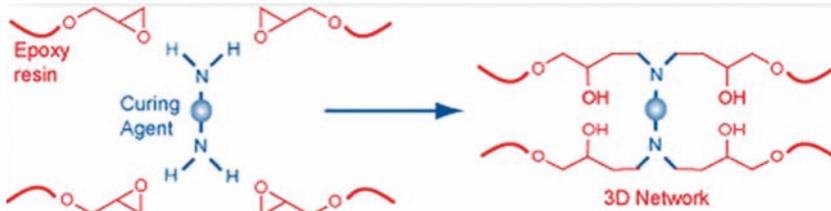


Figura 16. Entrecruzamiento tridimensional

Algunos agentes de curado reaccionan a temperatura ambiente con las resinas y se suministran en envases separados (sistemas de dos componentes). Una vez mezclados, el tiempo de aplicación (pot life) es limitado. Otros requieren elevadas temperaturas para iniciar la reacción de curado, por lo que pueden suministrarse en un solo envase premezclados con las resinas.

Las resinas termoestables bismaleimidadas (BMI) se obtienen a partir de la polimerización de una bismaleimida aromática. Se caracterizan por su buen comportamiento a altas temperaturas de servicio (intermedias entre poliamidas y resinas epoxi), por su utilización de ciclos de curado convencionales, obteniéndose laminados de bajo contenido en huecos. Aunque estas necesitan generalmente un post-curado para conseguir propiedades mecánicas óptimas en húmedo y en caliente.

Las resinas termoestables fenólicas más utilizadas en aplicaciones aeronáuticas se producen por reacción de poli condensación entre el fenol y el formaldehído con desprendimiento de agua. Pueden soportar altas temperaturas ($> 250^{\circ}\text{C}$), presentan propiedades mecánicas inferiores a las epoxídicas, son bastante resistentes a disolventes acuosos, presentan buena estabilidad dimensional, baja toxicidad y emisión de humos. Se utilizan principalmente en aplicaciones de interior y pueden presentar problemas debido a la emisión de volátiles en el curado, por lo que se necesitan altas presiones en su procesado.

Las resinas termoplásticas presentan las siguientes ventajas: Son materiales con tiempo de vida ilimitado, su almacenaje es a temperatura ambiente, tienen mejor resistencia a impacto y humedad que las

termoestables, presentan una muy buena tenacidad (deformación en rotura 30%-100), un buen comportamiento FST (fire, smoke & toxicity), una buena velocidad de procesado y reprocesabilidad.

Siendo sus principales inconvenientes, el elevado coste de los materiales y de su procesado, debido a la alta temperatura y presión necesaria y a las dificultades de mojado de las fibras.

Se subdividen en dos grandes familias los **termoplásticos amorfos**, que se caracterizan por su baja resistencia a fluidos agresivos, su amplia ventana de procesado y su buen comportamiento a alta temperatura. Como ejemplo destacamos el PEI. Y por otro lado los **termoplásticos semicristalinos**, que presentan una muy buena resistencia a fluidos agresivos. En la tabla siguiente, figura 17, podemos apreciar los más utilizados en el mundo aeronáutico.

POLYMER	PROCESS TEMP (°C)	Tg (°C)	MICROSTRUCTURE
PPS	315 -340	88	SEMI- CRYSTALLINE
PEEK	380 - 400	143	SEMI- CRYSTALLINE
PEKK	340 - 370	156	SEMI- CRYSTALLINE
PEI	320 - 345	217	AMORPHOUS

Figura 17. Algunos polímeros termoplásticos

Los suministradores principales de resinas termoplásticas son: Evonik, Solvay, Cytec, DIC, Victrex, Arkema, Ticona y Chevron-Philips.

Continuando con el capítulo de materiales, nos centramos ahora en los materiales **SEMIELABORADOS** representados en la figura 18, y enumerados a continuación:

- Materiales pre-impregnados (hand lay up, ATL, AFP):
 - Cintas unidireccionales
 - Tejidos
- Tejidos secos (RTM, RFI, RLI, VARTM, etc...)
 - Tejidos unidireccionales
 - Tejidos convencionales (planos, sargas, satenes, etc.)
 - Non-crimp fabrics (NCF)
 - Otros
- Resinas Liquidas (RTM, RLI, VARTM, etc...)
- Resinas en película (RFI)

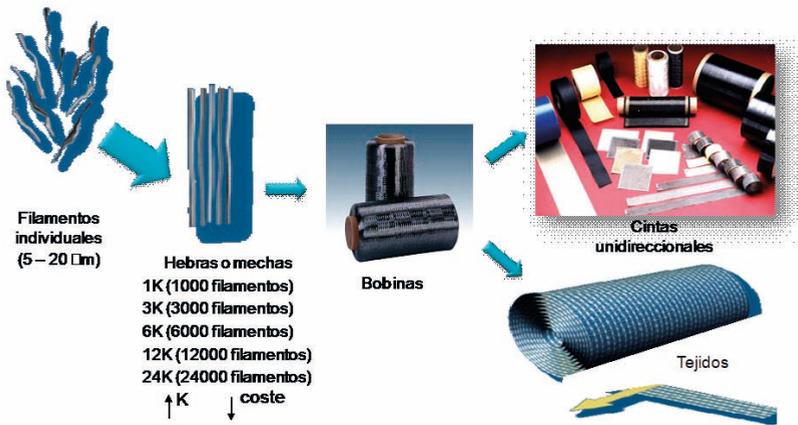


Figura 18. CFRP: Materiales semielaborados

La configuración más común, en la industria aeronáutica en cuanto a su presentación, son los materiales compuestos pre-impregnados que consisten en refuerzos (cintas o tejidos) pre-impregnados en una resina termoestable (en estado inicial de polimerización, estado β) ó termoplástica y capaz de procesarse en condiciones específicas. Los materiales compuestos pre-impregnados termoestables tienen dos características importantes, a considerar para su procesado, requieren un almacenaje a temperaturas de -18°C y tienen tiempo de vida limitado.

Se presentan, comercialmente hablando, en dos configuraciones: Cinta unidireccional y tejido bidireccional como se aprecia a continuación. Figura 19.

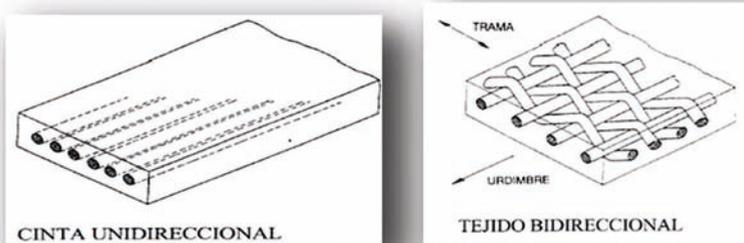


Figura 19. CFRP: Cinta y tejido

Los tejidos resultan de entrelazar los hilos en dos direcciones perpendiculares (trama y urdimbre). Tanto en los tejidos como en las cintas cada hilo está constituido por un número determinado de filamentos.

Las propiedades mecánicas, en los tejidos, son más bajas que en las cintas, en dirección de la fibra, pero más fáciles de manejar y de trabajar sobre todo en estructuras complejas con curvaturas complicadas.

Se suministran en forma de rollos de peso y anchuras variables siendo los más utilizados los tafetanes o tejido plano, sarga o 2x2 twill y los satenes de puntada 5. Figura 20.

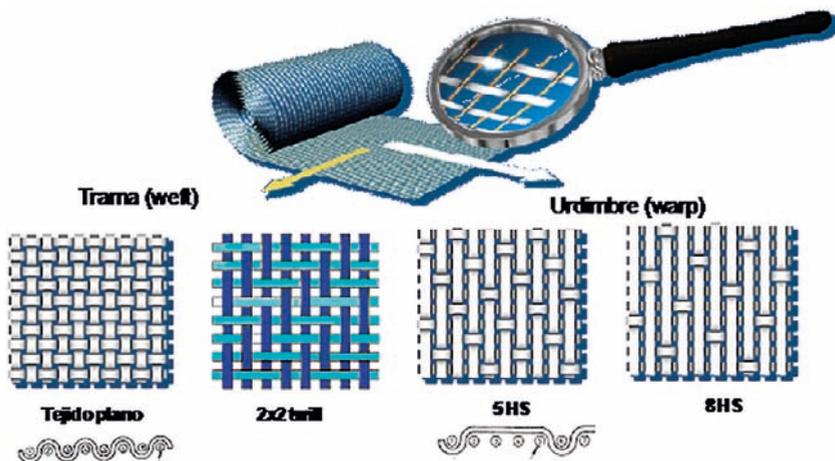


Figura 20. CFRP: Tejidos

Existen dos procesos de fabricación de materiales pre-impregnados, la denominada **fusión en caliente**, donde el refuerzo se impregna mediante una película de resina soportada en uno o dos papeles portadores. Puede utilizarse tanto en cintas como en tejidos. Figura 21.

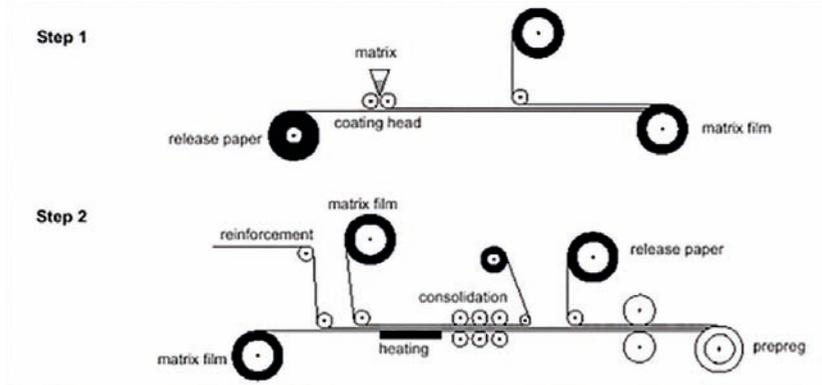


Figura 21. Materiales pre-impregnados. Fusión a caliente

Y la denominada **impregnación en disolución** (figura 22) donde el refuerzo (tejido) se impregna en resina, al pasar por un baño con esta en disolución y en unas condiciones de temperatura determinadas. Hay que aclarar que este proceso no se utiliza en la impregnación de cintas.

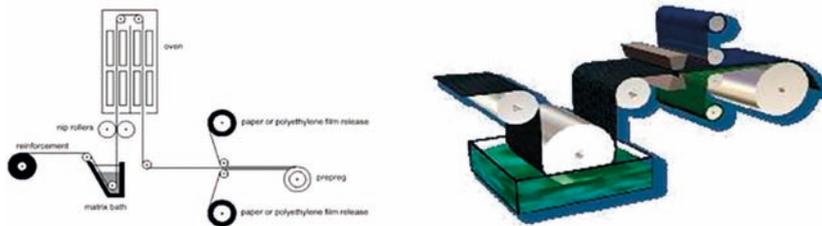


Figura 22. Materiales pre-impregnados. En disolución

Esta figura, muestra como el proceso de impregnación está totalmente optimizado y por tanto en él se controlan estrictamente todos los parámetros, viscosidad, temperatura, tensión de los hilos y/o tejidos, espesores de la película de resina, etc. que van a influir en la calidad final del material pre-impregnado. Los suministradores principales de materiales compuestos pre-impregnados son: Hexcel, Toho-Tenax, Cytec, AGG, MRC, Toray, Gurit, S&P y Tencate.

También destacamos los **TEJIDOS SECOS** que se utilizan en procesos de infusión con resina líquida (RTM, RLI, VARTM...) o con film de resina (RFI). Existe una gran variedad de tejidos y preformas en el mercado aunque los más empleados son parecidos a los estilos usados en forma pre-impregnada, satenes y tejidos unidireccionales. Estos permiten optimizar la orientación de las fibras antes de la impregnación con resina y pueden conseguirse preformas complejas con refuerzos tridimensionales que facilitan la integración del componente y la reducción del número de partes. Su uso aún no está muy extendido en la industria aeronáutica aunque está creciendo a buen ritmo

Dentro de los tejidos secos merecen especial mención los **tejidos non-crimp fabric** (NCFs) que son paquetes de fibras en diferentes orientaciones cosidas entre sí. Generalmente se usan biaxiales, triaxiales y cuadriaxiales. Figura 23.

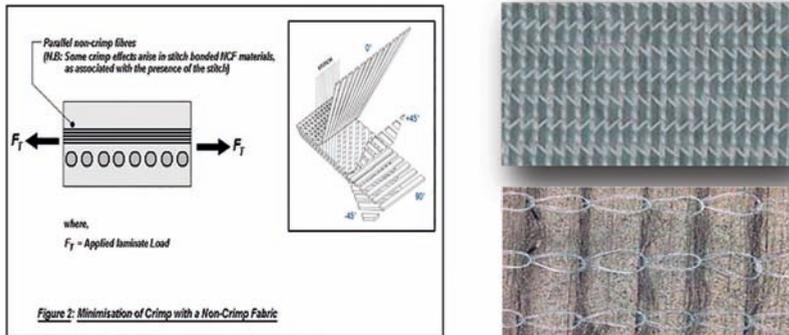


Figura 23. Tejidos secos, non-crimp fabric

En la figura 23, se aprecian los **tejidos secos tridimensionales** y preformas a medida.



Figura 24. Tejidos secos tridimensionales

Las resinas utilizadas en la infusión suelen ser epoxi, benzoxacinas y bismaleimidias. A veces se utilizan velos o polvos termoplásticos para asegurar la unión entre telas en procesos automatizados.

3. Defectología

La tipología y niveles admisibles de defectos en materiales preimpregnados vienen recogidas en las Especificaciones Técnicas AIMS05-0X-000 Parte 1 y en la I+D-P-230 donde se enumeran los defectos típicos que se recogen en la figura 25.

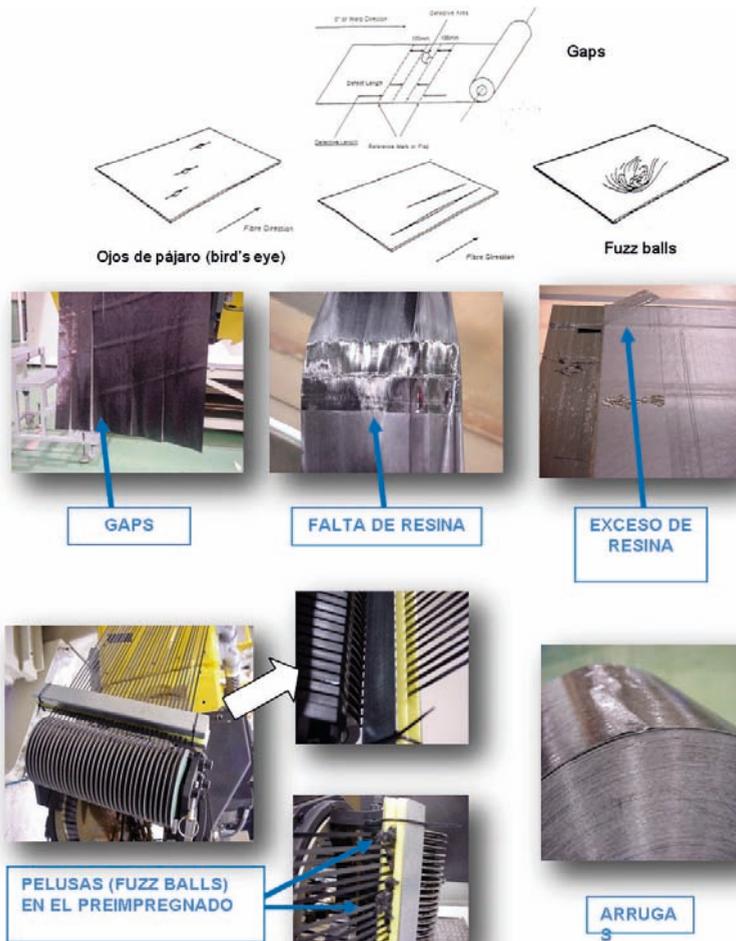


Figura 25. Algunos defectos típicos de las materias primas

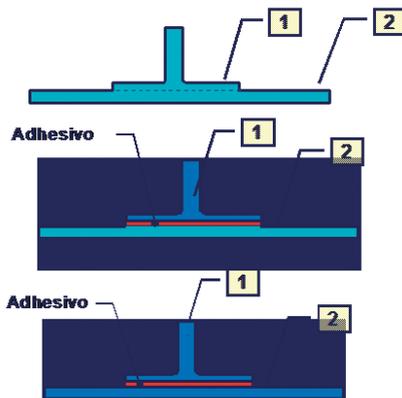
4. Procesos

Antes de comenzar el capítulo relacionado con los procesos de fabricación les mostraremos en la figura 26 una variedad de piezas características en las estructuras aeronáuticas actuales.



Figura 26. Componentes característicos en las estructuras aeronáuticas.

Existen cuatro procesos típicos de fabricación en función del estado (fresco, curado) de cada componente. Figura 27



COCURADO

- Componente 1 fresco
- Componente 2 fresco

COPEGADO1

- Componente 1 curado
- Componente 2 fresco

COPEGADO2

- Componente 1 fresco
- Componente 2 curado

PEGADO SECUNDARIO

- Componente 1

Figura 27. CFRP: Cuatro procesos de fabricación.

Para realizar el proceso de fabricación de laminados (componentes), tanto manual como automático, de acuerdo a las especificaciones técnicas, se debe disponer de una **sala limpia** que cumpla las restricciones de humedad relativa y temperatura que aparecen en la figura 28.

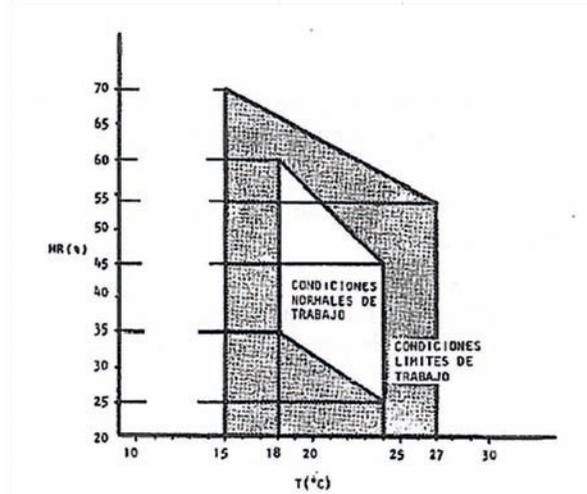


Figura 28. Condiciones de humedad y temperatura de la sala limpia.

En la siguiente ilustración se recoge un **proceso manual** mediante un molde macho. Figura 30.



Figura 29. Proceso de fabricación manual.

Otro proceso posible es de **conformado en caliente** a través de moldes y prensas apropiadas para ello junto con la aplicación de calor, como se puede observar en la figura 30.

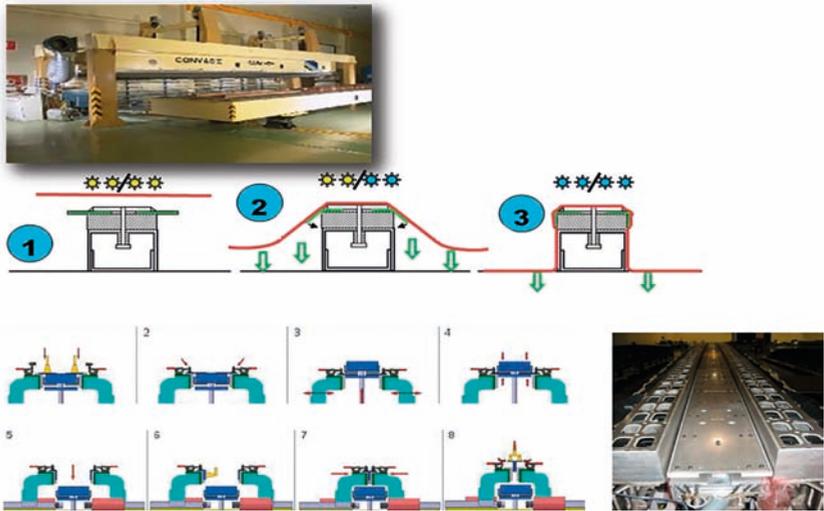


Figura 30. Conformado en caliente.

Si bien el proceso más utilizado actualmente por su calidad y productividad es el laminado automático. Existe por un lado el denominado **ATL**, donde se depositan cintas de 0.125 a 0.27 mm de espesor y 75,150 o 300 mm de ancho y deposición de 280 metros por hora. Figura 31.



Figura 31. Fabricación automática mediante ATL.

Y por otro el denominado **AFP**, utilizado para piezas de mayor curvatura y complejidad. En ambos procesos automáticos utilizamos robustas máquinas de control numérico de cinco ejes, pero en el caso

de AFP conseguimos una anchura de cinta similar a la anterior a través de hasta 32 tows de $\frac{1}{4}$ de pulgada de ancho como se aprecia en la figura 32.

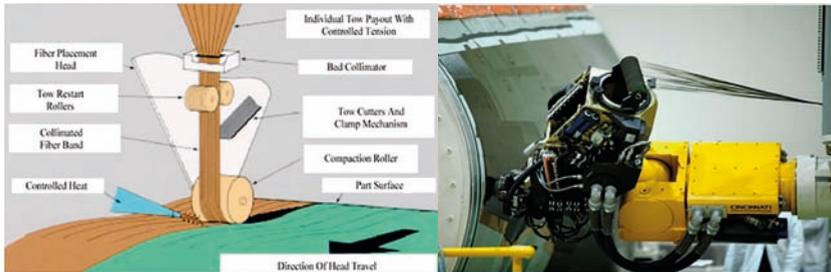


Figura 32. Fabricación automática AFP.

Otro elemento a considerar en el mencionado proceso de fabricación es la elaboración de la **bolsa de vacío** para conseguir una cierta compactación de las telas. Figura 33.

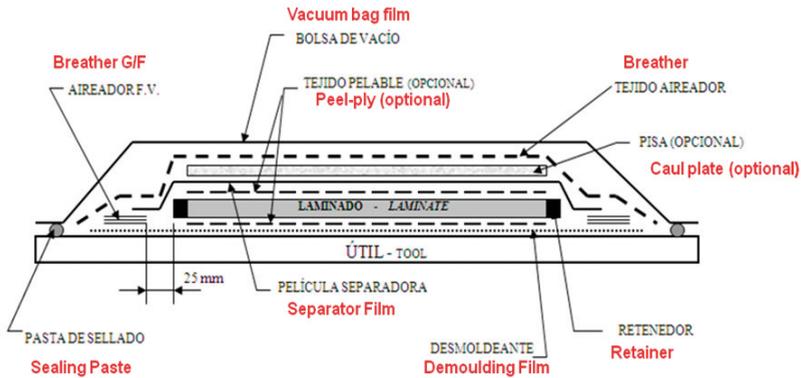
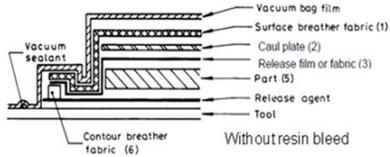
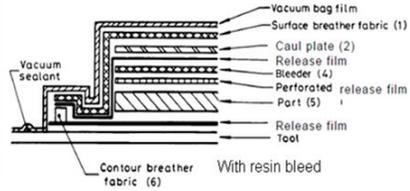


Figura 33. Proceso de elaboración de la bolsa de vacío.

A continuación introduciremos la pieza en su molde, con la bolsa de vacío instalada, en el **autoclave** donde aplicaremos presión para finalizar la compactación y temperatura para realizar el proceso de polimerización. Figura 34.

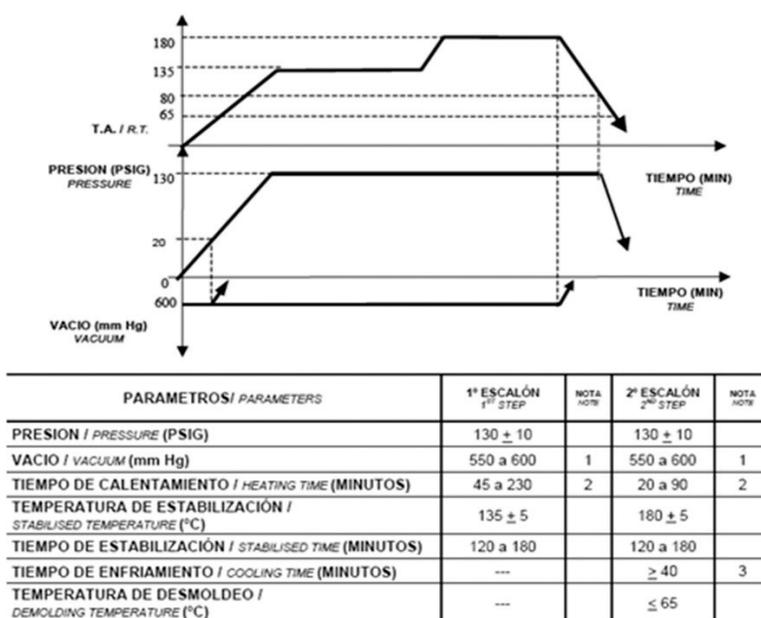


Figura 34. Autoclave y ciclo para la resina M21E. CFRP.

Y finalmente procederemos a la inspección a través de ensayos no destructivos, normalmente **inspección ultrasónica**. Como muestra la figura 35 en su parte superior de forma automatizada o manual en la inferior.



**EQUIPO MINISCAN. Pulse-echo manual
Certificación por la AIM6-0013**

Figura 35. Inspección Ultrasónica

5. Innovación industrial

La búsqueda progresiva por la mejora continua, la investigación, el desarrollo y la innovación industrial ha hecho que la industria aeronáutica nacional, en lo relativo al mundo de los materiales compuestos, siga en la vanguardia mundial como se pone de manifiesto a través de la apuesta por la fundación público-privada para la investigación, el desarrollo y las aplicaciones de los materiales compuestos FIDAMC, siendo su principal actividad desde el punto de vista estratégico, la elaboración de PROYECTOS TECNOLÓGICOS en el campo de la de I+D+i cuya etapa final es la fabricación de demostradores o validadores orientados a aplicaciones industriales específicas, como se aprecia en la figura 36 donde se destaca que el 50% de los trabajos realizados se enmarcan en este ámbito.

Aparte de estas actividades consideradas como 'CORE', cabe indicar que la fundación también centra su actividad sobre materiales avanzados, estando también focalizada por tanto hacia el desarrollo de futuros materiales.

Además la FIDAMC lleva a cabo otros trabajos orientados a dar un adecuado soporte a la industria nacional en su conjunto, considerando, por tanto, cualquier necesidad en el campo de los materiales compuestos.



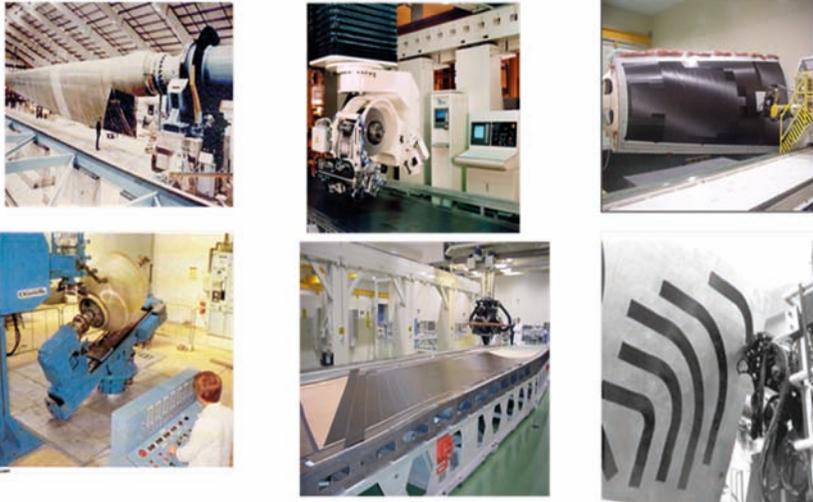
Figura 36. Orientación tecnológica de la FIDAMC

Desde el punto de vista del denominado ‘Technological Readness Level, ‘TRL’, se sitúa entre los TRL 4 y 6, dada su mencionada orientación hacia la fabricación de demostradores tecnológicos. Sin embargo, mantiene colaboraciones con Universidades, otros centros tecnológicos y la industria en su conjunto, lo que pone manifiesto que realiza también actividades en otros TRLs. Sus principios fundacionales fueron:

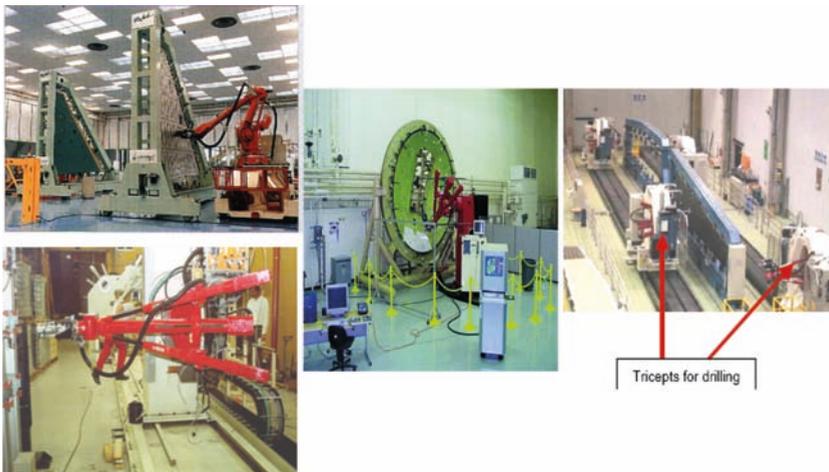
- Constituirse como Centro de Excelencia en I+d+i de las tecnologías de materiales compuestos en interés de la industria aeronáutica con la finalidad de consolidar la posición de vanguardia española en este ámbito tecnológico.
- Impulsar y promover una red de Colaboración con Universidades y Centros de Investigación y Desarrollo en tecnologías relativas a materiales compuestos.
- Mantener un alto nivel Tecnológico en el desarrollo y la aplicación de los materiales compuestos y nuevos materiales.
- Explorar las tecnologías emergentes de materiales compuestos con la finalidad de conseguir su rápida aplicación industrial.
- Incrementar el nivel tecnológico de empresas españolas colaborando en el desarrollo de tecnologías de materiales compuestos
- Incrementar el nivel tecnológico de empresas españolas colaborando en el desarrollo de tecnologías de materiales compuestos
- Ser un centro de difusión y formación en el área de las tecnologías de materiales compuestos.

- Tiene como vision ser una referencia internacional de los materiales compuestos entando abierta a otras iniciativas innovadoras en sectores industriales diferentes al aeroespacial.

Para finalizar este capítulo, dado que nos estamos refiriendo a las aplicaciones industriales, me gustaría indicar que el **“estado del arte”** en lo relativo a fabricación de componentes se encuentra en los diferentes procesos automáticos que se muestran a continuación:



Y el correspondiente a los procesos de montaje también está basado en procesos altamente automatizados, como los de abajo:



También me gustaría referirme al “estado del arte” estructural que como se observa en la figura 37, vemos como se pasa de la fabricación de componentes y su posterior integración en varios pasos a la integración total en un solo paso.

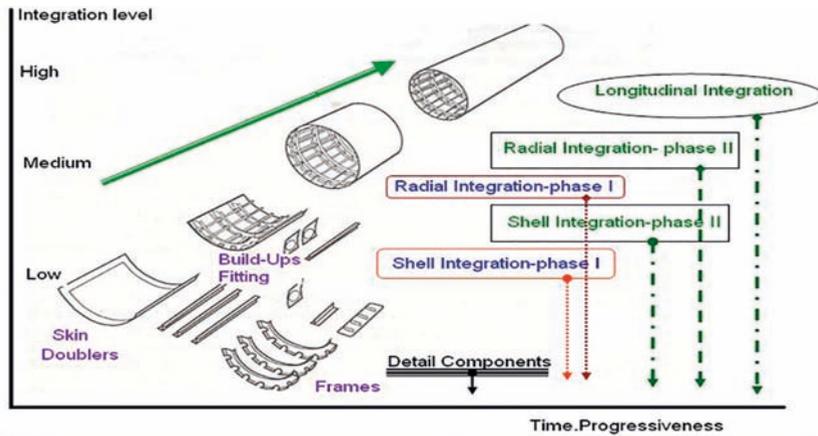


Figura 37. Hacia la integración total

Un ejemplo real de la evolución del proceso de integración llevado a cabo con el tiempo en el marco de la I+D+i se refleja en la figura 38.



Figura 38. Estructura de fuselaje súper-integrada

Y como reflexión final permítanme utilizar una expresión castiza gaditana, donde he desarrollado mi vida profesional durante veinte años, “camarón que se duerme se lo lleva la corriente” con lo que quiero expresar que si bien, no se puede achacar nada al desarrollo de los materiales compuestos en los últimos años donde se ha multiplicado por diez su uso en las estructuras aeronáuticas, debemos seguir a través de la I+D+i evolucionándolos e introduciéndolos en otros sectores industriales porque los metálicos y otros materiales se siguen desarrollando día a día.

www.unia.es

un
i Universidad
Internacional
de Andalucía
A

une
UNIÓN DE EDITORIALES
UNIVERSITARIAS ESPAÑOLAS
www.une.es

"Esta editorial es miembro de la UNE,
lo que garantiza la difusión y comercialización
de sus publicaciones a nivel
nacional e internacional".