

Aplicaciones de adsorbentes y catalizadores en procesos medioambientales y energéticos

Miguel Ángel Álvarez Merino
Francisco Carrasco Marín
..... (9X]hres)

Aplicaciones de adsorbentes y catalizadores en procesos medioambientales y energéticos

Miguel Ángel Álvarez Merino
Francisco Carrasco Marín
.....(9X]hores)

UNIVERSIDAD INTERNACIONAL DE ANDALUCÍA
SERVICIO DE PUBLICACIONES

Monasterio de Santa María de las Cuevas.

Calle Américo Vespucio, 2.

Isla de la Cartuja. 41092 Sevilla

www.unia.es

publicaciones.unia.es

© Universidad Internacional de Andalucía, 2016

© Los autores, 2016

© Eds.: Miguel Ángel Álvarez Merino y Francisco Carrasco Marín, 2016

Maquetación y diseño: Deculturas, S. Coop. And.

ISBN: 978-84-7993-309-8

Depósito legal: SE 1517-2016

Contenido

- Prólogo 7
Francisco J. Maldonado Hódar
- Capítulo I. Procesos de adsorción para descontaminación ambiental 9
Eduardo Manuel Cuerda Correa
- Capítulo II. Catalizadores y membranas para purificación y desalinización de aguas 53
Sergio Morales-Torres y Francisco J. Maldonado-Hódar
- Capítulo III. Xerogeles silíceos híbridos 119
Julián J. Garrido, Asunción Luquin y Jesús C. Echeverría
- Capítulo IV. Monolitos de carbón en adsorción y catálisis 143
N. Briceño Gamba, H. García Rosero, F. Carrasco Marín y M. A. Álvarez Merino
- Capítulo V. Diseño Arquitectónico de Metal-Organic Frameworks 183
Antonio Rodríguez Diéguez
- Capítulo VI. Uso de materiales de carbón para el almacenamiento y la producción de energía 221
H. García Rosero, E. Bailón García, F. Carrasco Marín y Miguel Ángel Álvarez Merino
- Capítulo VII. Adsorption of organic compounds in aqueous solution with activated carbons 307
Ana P. Carvalho

Prólogo

Estimados lectores:

Este libro surge como compendio del material docente preparado en la planificación e impartición del Seminario ***Aplicaciones de adsorbentes y catalizadores en procesos medioambientales y energéticos***. Este evento, propiciado por el Grupo Especializado de Adsorción de las RRSSEE de Física y Química como complemento de la XXXIX Reunión Ibérica de Adsorción se desarrolló en la Sede Antonio Machado (Baeza) de la Universidad Internacional de Andalucía (UNIA) del 18 al 19 de septiembre de 2014.

Primero, quiero resaltar la variedad de materiales estudiados en sus distintos formatos: xerogeles, monolitos, membranas, metal-Organic Frameworks (MOF's), así como de los procesos donde se aplican: desalinización, eliminación catalizada de contaminantes, procesos de adsorción en columna o en reactores discontinuos y los procesos de almacenamiento de energía. Los diversos capítulos, preparados por especialistas en cada uno de los aspectos referidos, se organizan atendiendo tanto al tipo de materiales como a sus aplicaciones. A lo largo de cada capítulo, se ha prestado especial atención a la presentación de las técnicas de caracterización de materiales usados, 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.

Nótese que los requerimientos que la sociedad actual nos reclama son los mismos de siempre: fuentes de energía eficientes, limpias y baratas, materiales de construcción o fabricación con las propiedades adecuadas, la conservación del medio ambiente, el avance de la medicina, incluyendo nuevas fórmulas para la administración de fármacos, etc, y en definitiva, todos aquellos procesos que incrementen nuestra calidad de vida. En general, todas estas cuestiones dependen, entre otros aspectos, del desarrollo de nuevos materiales y métodos como los que se presentan a lo largo de este libro. Adsorbentes y catalizadores, energía y medio ambiente, conceptos que se destacan desde el título del seminario y que dan sentido a tantas horas de dedicación de tantos investigadores a lo largo del mundo, tratando cada uno de aportar su granito de arena. Este seminario, y esta publicación, es un granito más que esperamos contribuya no solo a la formación de nuevos investigadores, sino en general, a generar una mayor conciencia en la sociedad de la necesidad de transmitir el planeta que heredamos en las mejores condiciones posibles.

Septiembre de 2016

Francisco J. Maldonado Hódar

CAPÍTULO I

Procesos de adsorción para descontaminación ambiental

Eduardo Manuel Cuerda Correa
Universidad de Extremadura

1. Introducción

Se denomina adsorción al fenómeno por el cual se produce un aumento de la concentración de una sustancia en bajo estado de agregación (adsorbato) en las proximidades de una fase en mayor estado de agregación (adsorbente) debido a la presencia de fuerzas superficiales.

Existen distintos tipos de adsorción y diversos criterios para clasificarlos. Por ejemplo, en función del estado de agregación del adsorbato y el adsorbente, puede distinguirse entre procesos de adsorción gas-sólido, líquido-sólido o, incluso, gas-líquido (refiriéndose el primer término al adsorbato y el segundo al adsorbente). Los dos primeros sistemas son los más comunes.

Por otra parte, según la naturaleza de las fuerzas de adsorción se distingue entre procesos de adsorción física (o fisorción) y procesos de adsorción química (o quimisorción). La fisorción se caracteriza por el hecho de que las fuerzas que están implicadas en el proceso de adsorción son débiles (interacciones tipo van der Waals). Las moléculas fisorbidas se liberan de la superficie del sólido (o se desorben) con relativa facilidad. Es un proceso comparable al de condensación, y la cantidad de energía que se pone en juego es del mismo

orden de magnitud que la de licuefacción del adsorbato. Además, las moléculas retenidas pueden disponerse en varias capas alrededor del adsorbente si las condiciones son las adecuadas. Estas capas pueden desorberse bien reduciendo la presión (o la concentración, en el caso de disoluciones) o bien aumentando la temperatura.

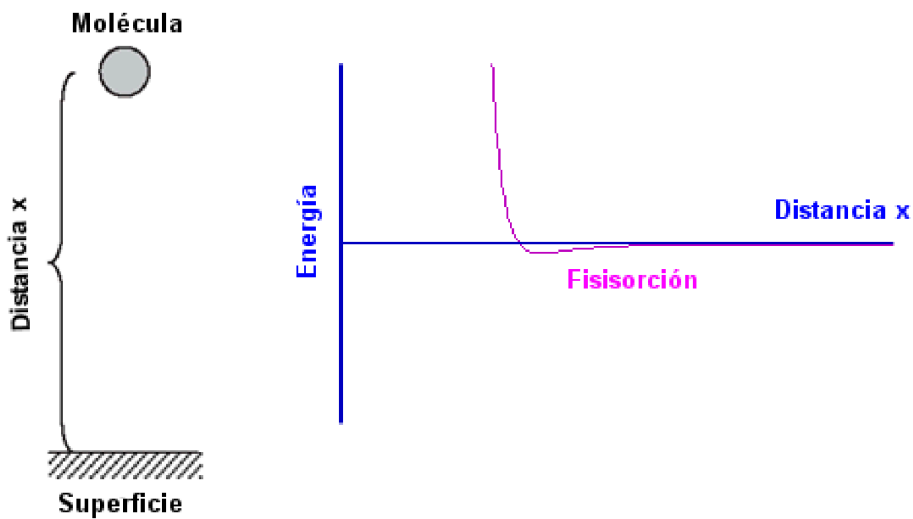


Figura 1. Fisisorción. Diagrama de energía frente a distancia.

La Figura 1 muestra, de forma esquemática, la variación de la energía de un sistema constituido por una molécula que se acerca progresivamente a una superficie. Si la distancia es lo suficientemente grande puede asumirse la ausencia de interacciones apreciables entre ambas. Por lo tanto, puede concluirse que la energía del sistema es próxima a cero. Sin embargo, conforme la molécula se va aproximando a la superficie, la energía del sistema comienza a disminuir debido a la progresiva compensación de las fuerzas de cohesión de los átomos de la superficie. Dicho de otra forma, el potencial

de adsorción origina una fuerza atractiva que provoca el acercamiento de la molécula a la superficie. A partir de un determinado momento, si la distancia entre la superficie y la molécula libre continúa decreciendo, las fuerzas de repulsión (debidas a la proximidad de las capas de electrones de los átomos de la superficie con los átomos de la molécula libre) empiezan a adquirir relevancia. En consecuencia, se puede afirmar que existe una distancia para la cual la energía se minimiza. Esta distancia se conoce como distancia de fisisorción.

La interacción entre la superficie del sólido y la molécula que se adsorbe viene determinada por la ecuación de Lennard-Jones:

$$E(x) = \left(\frac{B}{x}\right)^{12} - \left(\frac{C}{x}\right)^6 \quad (1)$$

Donde el primer término representa las mencionadas fuerzas de repulsión debidas a la proximidad de las capas electrónicas de los átomos de la superficie y de la molécula libre, y el segundo corresponde al potencial de atracción atribuible a la progresiva compensación de las fuerzas de cohesión de los átomos de la superficie. Por su parte, B y C son constantes relacionadas con la naturaleza del adsorbato y de la superficie del sólido, respectivamente.

En el caso de la quimisorción el sistema es ligeramente más complicado. En los casos en los que es posible la formación de enlaces químicos entre la molécula adsorbida y la superficie, el diagrama de energía frente a distancia muestra un mínimo mucho más acusado y a valores mucho menores de distancia (x), tal como se aprecia en la Figura 2. En esta figura se muestran los diagramas de energía frente a distancia correspondientes a los fenómenos de fisisorción y quimisorción de forma separada. Sin embargo, en la práctica, este tipo de diagramas para cualquier molécula susceptible

de sufrir quimisorción se describe mucho mejor por una combinación de las dos curvas, tal como se muestra en la Figura 3.

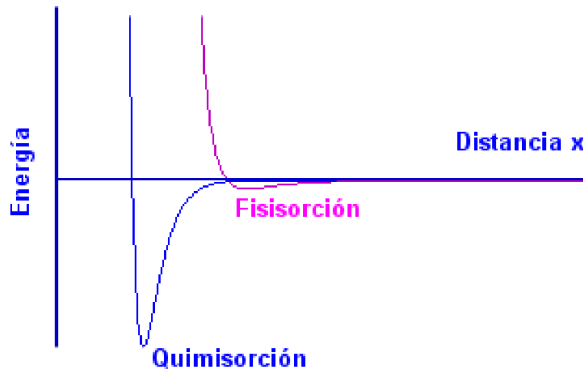


Figura 2. Quimisorción. Diagrama de energía frente a distancia y comparación con la fisiorción.

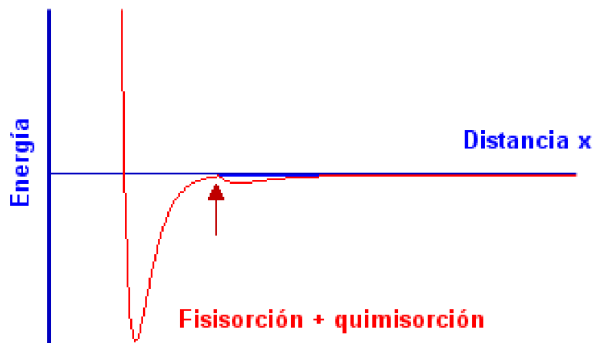


Figura 3. Representación esquemática de un proceso de fisiorción seguido de quimisorción.

En esta figura ambas curvas se cortan en un punto (indicado con una flecha) a partir del cual las fuerzas de quimisorción empiezan a predominar sobre las debidas exclusivamente

a la fisorción. Por tanto, puede afirmarse que la fisorción 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.

A la vista de lo indicado hasta ahora, resulta evidente que, como se ha indicado más arriba, las cantidades de energía que se ponen en juego en un proceso de fisorción (que son del orden de las interacciones tipo van der Waals o del calor de licuefacción del adsorbato) son mucho menores que las que intervienen en el caso de la quimisorción (del orden de las que corresponden a la formación de un enlace químico). Todo lo que se acaba de exponer se recoge, de forma esquemática, en la Figura 4.

Es fácil concluir, de acuerdo con lo que se ha expuesto hasta el momento, que el fenómeno de la adsorción, ya se trate de fisorción o de quimisorción, es un proceso eminentemente superficial. Por tanto, el adecuado conocimiento de la superficie del adsorbente (generalmente un sólido) es esencial para el análisis de cualquier proceso de adsorción. Una superficie perfectamente lisa no tiene existencia real. Las superficies

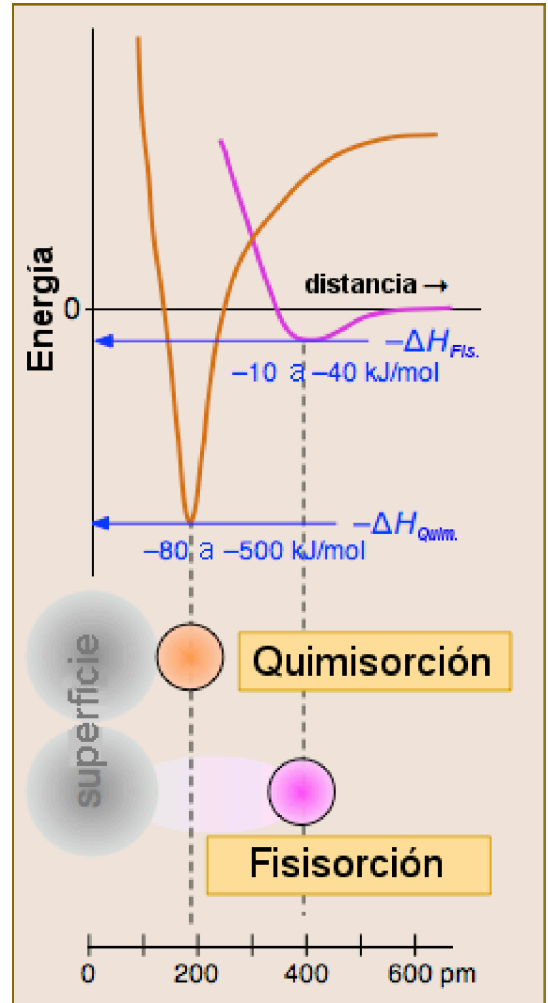


Figura 4. Comparación de los procesos de quimisorción y fisorción y de las energías implicadas en los mismos.

reales no son completamente lisas, sino que presentan un mayor o menor grado de irregularidad. Así, las superficies pueden ser abiertas y expuestas o bien presentar oquedades y aberturas angostas o estrechas. En base a esto surgen los conceptos de superficie externa e interna. Se entiende por **superficie externa** aquella que incluye todas las prominencias así como las grietas que son más anchas que profundas. Por otra parte, la **superficie interna** comprende las paredes de todas las grietas, poros y cavidades que son más profundas que anchas. Dentro del estudio de la superficie de los adsorbentes necesariamente se debe afrontar también el estudio de la porosidad. El mismo fenómeno de adsorción que tiene lugar en las superficies externas de las partículas de adsorbente se da también en las superficies de las paredes de los poros que entran en contacto con la molécula que va a adsorberse. Por consiguiente, puede afirmarse que la porosidad es la propiedad más importante de los adsorbentes ya que la anchura, el volumen y la forma de los poros condiciona de forma decisiva el uso que puede hacerse de tales adsorbentes.

El grado de desarrollo de la porosidad de un determinado material no sólo depende de la naturaleza de éste, sino también de los posibles tratamientos a los haya podido verse sometido. Así, partiendo de una determinada materia prima es posible preparar un material adsorbente cuya porosidad puede verse desarrollada por la eliminación de parte de la masa de dicha materia prima. La IUPAC clasifica los poros, de acuerdo con su diámetro (d), en macroporos ($d > 50$ nm), mesoporos (2 nm $< d < 50$ nm) y microporos ($d < 2$ nm). Una representación esquemática de los diferentes tipos de poros se muestra en la Figura 5.

Si bien los microporos son los que contribuyen en mayor medida a la porosidad total y a la superficie específica del adsorbente, no debe dejarse de lado la contribución de los

meso- y macroporos, puesto que ambos actúan como "canales" a través de los cuales la molécula que va a ser adsorbida accede a los microporos.

En cualquier caso, y de acuerdo con lo expuesto hasta ahora, debe tenerse bien presente que el volumen total de poros y la distribución del tamaño de los mismos condicionan en gran medida la capacidad de adsorción de un sólido adsorbente.

Una de las aplicaciones más interesantes del proceso de adsorción es la eliminación de contaminantes. Se entiende por contaminante cualquier causa de alteración física, química o biológica del equilibrio ecológico del medio ambiente. Los contaminantes pueden clasificarse en primarios (aquellos que son emitidos directamente por una fuente al medio) y secundarios (los que no son emitidos directamente como tales, sino que se forman cuando otros contaminantes primarios reaccionan entre sí). A su vez, los contaminantes primarios pueden ser naturales (por ejemplo, sedimentos en el aire o en aguas superficiales; minerales disueltos en aguas superficiales o subterráneas; elementos traza en aire consecuencia de la actividad volcánica...) o antropogénicos (derivados de actividades industriales, domésticas, agrícolas, etc...). En los siguientes cuadros se re-

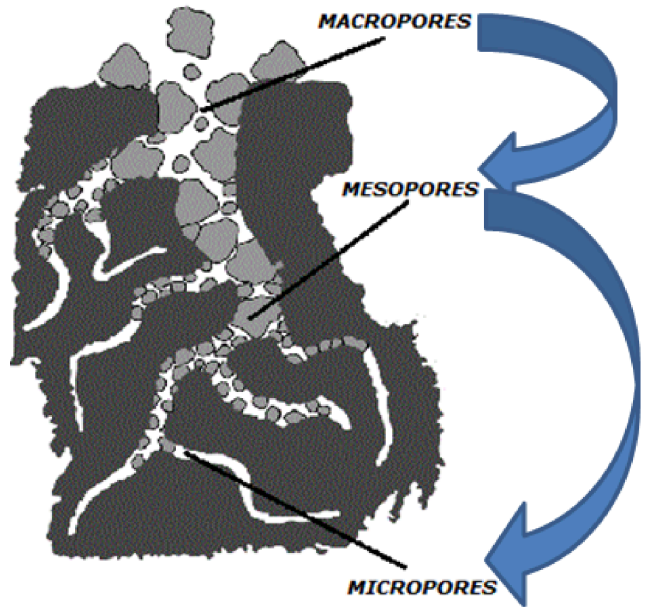


Figura 5. Representación esquemática de la porosidad de un adsorbente.

cogen los principales tipos de contaminantes en función de su naturaleza química (orgánica o inorgánica).

Si bien los mayores esfuerzos tanto de la industria como de los particulares deben ir encaminados a reducir al mínimo la emisión de contaminantes antropogénicos a la atmósfera, la emisión de contaminantes naturales es mucho más difícil de controlar. Por ello se hace necesario el disponer de una serie de procedimientos que permitan mitigar, en la mayor medida posible, los efectos de la contaminación una vez que ésta ya se ha producido. En este sentido, la adsorción es una de las técnicas más ampliamente utilizadas en los procesos de descontaminación ambiental. Ello se debe, fundamentalmente, a la versatilidad y al relativamente bajo coste de los materiales adsorbentes si se compara con otros métodos empleados con los mismos fines.

En la bibliografía científica existen innumerables trabajos que versan sobre la aplicación de procesos de adsorción para

Contaminantes orgánicos

- Pesticidas: herbicidas, insecticidas, fungicidas
- Disolventes orgánicos e hidrocarburos: Benceno y derivados, disolventes clorados...
- Compuestos orgánicos volátiles (VOCs)
- Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs): p.ej. benzo[a]pireno
- Pigmentos, colorantes y pinturas
- Surfactantes
- Productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCPs)
- Residuos alimenticios o procedentes de animales.
- Otros: CFCs, formaldehído, acrilamida, isocianatos, cloruro de vinilo...

Cuadro 1. Principales contaminantes orgánicos.

la descontaminación ambiental. Se dispone también de una amplia variedad de adsorbentes que pueden ser empleados a tal fin. La tabla 1 resume los tipos de adsorbentes más utilizados en descontaminación.

Contaminantes inorgánicos

- Gases: NH_3 , CO_x , NO_x , O_3 , SO_x ...
- Metales y sus cationes: Zn, Cd, Hg, Sn, Pb...
- Semimetales: As, Se
- Ácidos y bases
- Aniones: CN^- , ClO_4^- , CrO_4^{2-} , fosfatos y polifosfatos...
- Sustancias particuladas: polvo de carbón, asbestos...
- Radionúclidos

Cuadro 2. Principales contaminantes inorgánicos.

Adsorbentes carbonosos	Adsorbentes minerales	Otros adsorbentes
Carbones activados	Geles de sílice	Polímeros sintéticos
Fibras de carbón activado	Alúmina activada	Materiales micro y mesoporosos metalorgánicos
Tamices moleculares de carbono	Óxidos metálicos	Composites: (carbones minerales complejos, X-elutrilita; X= Zn, Ca)
Microgránulos de carbon	Hidróxidos metálicos	Adsorbentes mixtos
Nanomateriales carbonosos	Zeolitas	
	Arcillas (apilaradas o porosas)	
	Nanomateriales inorgánicos	

Tabla 1. Principales tipos de adsorbentes empleados en descontaminación ambiental. Adaptado de Dabrowski et al. (2001).

La composición de nuestro planeta está integrada por tres elementos físicos: uno sólido, la litosfera, otro líquido, la hidrosfera, y otro gaseoso, la atmósfera. Todos ellos son susceptibles de sufrir contaminación ambiental y a los tres le pueden ser aplicados procesos de adsorción destinados a eliminar los contaminantes que pudieran afectarlos. En los

siguientes apartados de este capítulo se tratarán los procesos de adsorción para descontaminación ambiental del suelo, el agua y el aire.

2. Adsorción para la descontaminación del suelo.

El suelo es la parte superficial de la corteza terrestre, biológicamente activa, que proviene de la desintegración o alteración física y química de las rocas y de los residuos de las actividades de seres vivos que se asientan sobre ella. La Figura 6 muestra un perfil general del suelo, con sus diferentes horizontes. Un horizonte es una capa del suelo, generalmente paralela a la superficie, que muestra características físicas (en general color y textura) diferentes de las capas que tiene por encima y por debajo. Una sección vertical que muestre una sucesión de horizontes (como es el caso en la Figura 6) se denomina "perfil". En un perfil, cada uno de los horizontes se denota con una letra mayúscula.¹ El horizonte "O" es la capa más superficial y en la que se encuentran grandes cantidades de materia orgánica procedente de restos de animales y plantas en diferentes etapas de su descomposición. El horizonte "A" es el horizonte mineral más próximo a la superficie. Suele contener también materia orgánica, lo que le confiere un color más oscuro que el de horizontes más profundos. En esta zona se da la mayor parte de la actividad biológica del suelo y en ella se concentran gusanos, artrópodos, nematodos, hongos y una amplia variedad de bacterias y arqueas que en muchas ocasiones aparecen asociadas a las raíces de los vegetales. Inmediatamente por debajo del horizonte "A" se sitúa el ho-

1 Existe una importante variedad de clasificaciones de los horizontes del suelo. Aquí se ha adoptado la del United States Department of Agriculture por su amplia aceptación.

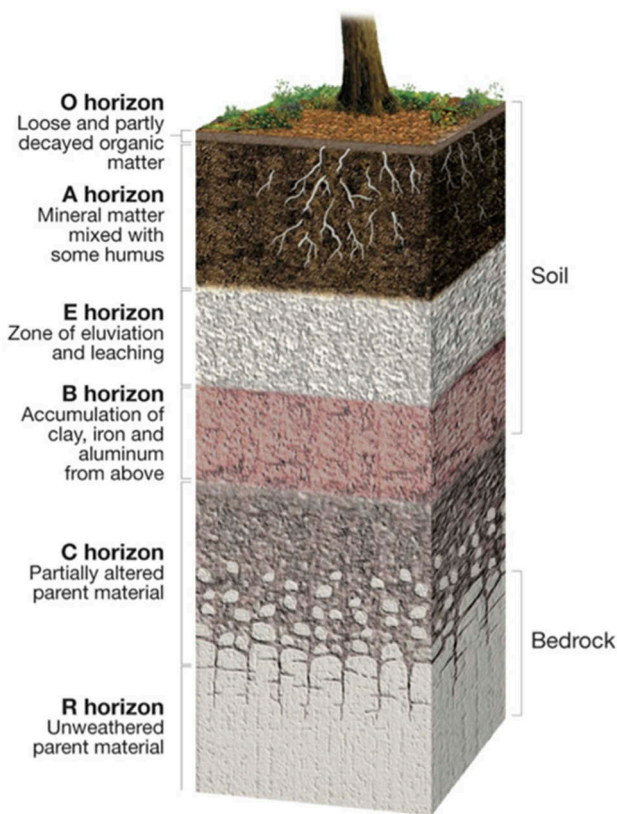


Figura 6. Perfil ideal del suelo, en el que se muestran los distintos horizontes.

rizonte "E", en el que se concentran buena parte de los productos eluviales y de la meteorización de las rocas. Normalmente presenta un color más pálido que los horizontes superiores e inferiores. Inmediatamente por debajo se situaría el horizonte "B", constituido principalmente por productos procedentes de la lixiviación de las arcillas y de los óxidos de hierro y aluminio desde horizontes superiores.

El conjunto de los cuatro horizontes que se acaban de describir recibe el nombre de "suelo".

El horizonte "C" constituye lo que comúnmente se conoce como subsuelo. Se trata de una capa muy poco afectada por los diversos procesos que dan lugar a la formación del suelo. En las regiones más secas este horizonte está formado principalmente por carbonatos y yeso.

Por último, el horizonte "R" lo forman capas de roca madre escasamente meteorizadas.

Puede verse por tanto que el suelo es un sistema extraordinariamente complejo, que está constituido por tres fases, a saber, sólida, líquida y gaseosa. El cuadro 3 recoge los principales constituyentes de las diversas fases.

Sólida

- Minerales: Silicatos (micas, feldespatos, arcillas), óxidos e hidróxidos de Fe y de Al, carbonatos, sulfatos, cloruros y nitratos, etc.
- Sólidos de naturaleza orgánica o complejos órgano-minerales (humus o mantillo).

Líquida

- Disolución acuosa de las sales y los iones más comunes como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- ... así como de numerosas sustancias orgánicas.

Gaseosa

- Fundamentalmente gases atmosféricos (pero en proporción muy distinta a la de la atmósfera).

Cuadro 3. Fases del suelo y sus constituyentes.

La complejidad del suelo hace que las estrategias encaminadas para la eliminación de contaminantes que eventualmente puedan estar presentes en él sean muy variadas. Sin embargo, tales estrategias se pueden clasificar en dos grandes grupos:

- Reducción del **contenido** total de contaminantes en el suelo hasta el nivel máximo admisible y
- Reducción de la **movilidad** y la **disponibilidad biológica** de los contaminantes (in-situ o ex-situ).

Cualquiera que sea la estrategia elegida, para la descontaminación de los suelos se emplean procesos físicos (lavado), químicos (formación de complejos, precipitación) o biológicos (bioextracción, fitoextracción, fitoestabilización).

La Figura 7 resume los principales procesos a los que se acaba de hacer referencia y el impacto que tienen sobre la estructura y el funcionamiento de los suelos.

Aplicaciones de adsorbentes y catalizadores en procesos medioambientales

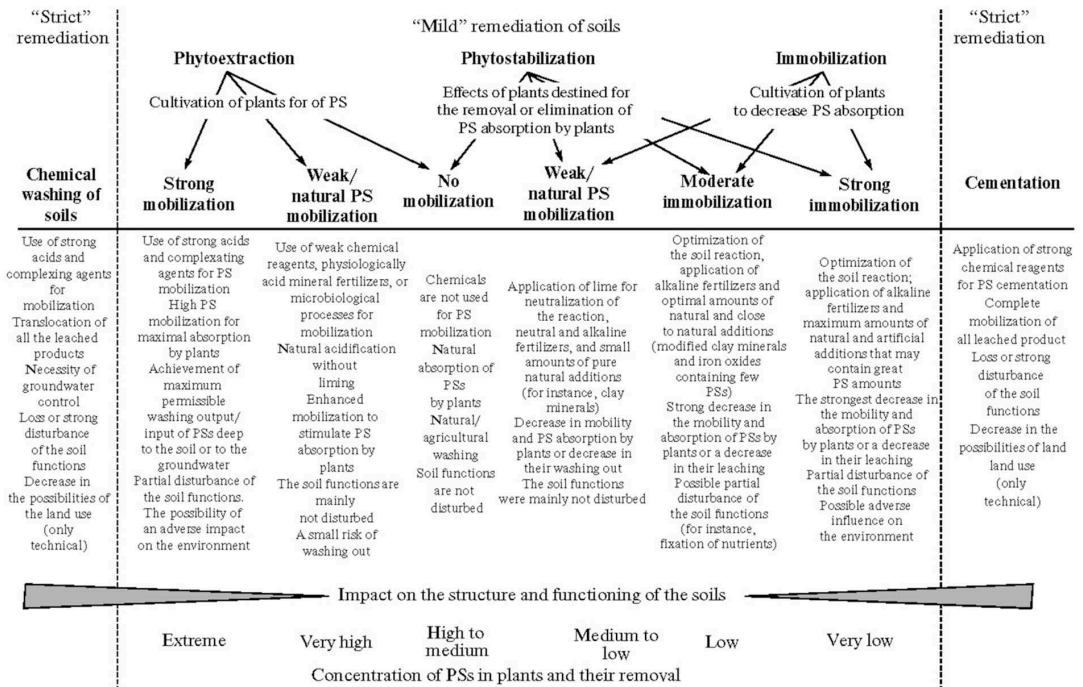


Figura 7. Principales procesos de descontaminación de suelo e impacto sobre la estructura y el funcionamiento de los suelos. Tomado de Koptsik (2014).

Debido a la complejidad del sistema a la que se ha hecho referencia anteriormente, el proceso de adsorción de contaminantes en suelos se ve afectado por muchos y muy diversos factores. Entre ellos cabe destacar las propiedades del suelo, los factores climáticos (en particular temperatura y humedad) y las propiedades del contaminante. Por ejemplo, el contenido de materia mineral y orgánica del suelo es de capital importancia. En la composición del suelo entran a formar parte tanto compuestos apolares (de naturaleza hidrófoba) como compuestos polares que pueden ser ionizables en mayor o menor medida. Los primeros pueden retener sustancias orgánicas apolares mientras que los segundos (entre los que cabe destacar una parte de la fracción orgánica del suelo así

como las arcillas y los hidróxidos de hierro y aluminio, entre otros) pueden comportarse como adsorbentes de una amplia variedad de compuestos contaminantes de diversa naturaleza química. Además, como es fácil deducir, el proceso de adsorción sobre estos compuestos polares será fuertemente dependiente del pH del suelo, puesto que ello condicionará el grado de ionización tanto de la fracción del suelo que se comporte como adsorbente como de las sustancias contaminantes que puedan ser adsorbidas.

Los factores climáticos como la temperatura y la humedad también influyen en gran medida sobre el proceso de adsorción en el suelo. En general, el proceso de adsorción suele ser exotérmico por lo que, al menos teóricamente, un aumento de la temperatura debería dificultar la adsorción de contaminantes por los suelos. Sin embargo, en la práctica se ha revelado que la temperatura ejerce una escasa influencia sobre la adsorción de contaminantes por el suelo, incluso en condiciones extremas. Por otra parte, la capacidad de adsorción suele aumentar al disminuir la humedad, puesto que los contaminantes en disolución tienden a abandonar ésta y a ser retenidos en la fase sólida fundamentalmente debido al gradiente de concentración. Sin embargo, si el proceso implica cambio iónico en lugar de adsorción, éste se ve favorecido al aumentar el contenido de humedad puesto que en el mismo sentido aumenta la movilidad de los iones.

Por su parte, las propiedades del contaminante también determinan su mayor o menor tendencia a ser adsorbido por las diversas fracciones del suelo. Así, el grado de hidrofobicidad de la molécula condicionará en buena medida si el contaminante será adsorbido por los constituyentes apolares del suelo o, por el contrario, por aquellos que presenten mayor tendencia a la disociación.

Son muchos los mecanismos de adsorción que pueden condicionar el proceso de adsorción de contaminantes en

los suelos. La adsorción hidrofóbica constituye el principal mecanismo para la retención de sustancias no dissociables (o no disociadas) sobre centros activos hidrófobos. En principio puede considerarse independiente del pH, si bien éste puede condicionar la disociación de los sitios activos o, en su caso, de la molécula a adsorber. La adsorción por fuerzas de van der Waals implica la presencia de interacciones muy débiles (2-4 kJ/mol) y de muy corto alcance, si bien puede existir un efecto cooperativo entre éstas y las interacciones de la molécula adsorbida con sitios activos fuertemente hidrofóbicos del adsorbente. La adsorción mediante enlace de hidrógeno involucra fundamentalmente grupos hidroxilo y amino de las sustancias húmicas. Este tipo de interacciones son más intensas ($E_a \approx 2 - 40$ kJ/mol) pero debe tenerse en cuenta que en este caso puede producirse competencia entre la molécula a adsorber y el agua por los centros activos de la superficie del adsorbente. En el caso del cambio iónico se establecen interacciones electrostáticas no específicas adsorbente-adsorbato. La energía puesta en juego en este tipo de procesos es superior a los 20 kJ/mol y en la gran mayoría de los casos se trata de fenómenos de cambio catiónico que, como cabría esperar, se encuentran condicionados en gran medida por la fuerza iónica. Otro mecanismo que se presenta con frecuencia en la adsorción en suelos es la interacción dador-aceptor (normalmente p- p), con solapamiento de orbitales y cesión de parte de la densidad electrónica. Se trata de un fenómeno muy frecuente en ácidos húmicos y también, aunque menos, en arcillas. Finalmente, en el caso de la adsorción por cambio de ligando, se produce la sustitución de agua de coordinación u otro ligando débil que contiene la materia orgánica por un ligando apropiado. Este fenómeno es particularmente frecuente en compuestos zwitteriónicos.

3. Adsorción para la descontaminación del agua.

En este apartado se tratarán, en primer lugar, algunos conceptos preliminares y estrategias en la descontaminación de aguas; a continuación se describirá brevemente la adsorción como proceso de descontaminación; para terminar presentando algunos ejemplos de procesos de adsorción para la descontaminación de aguas que se han llevado a cabo por miembros del grupo de investigación Adsorbentes Carbonosos/Adsorción (ACA) de la Universidad de Extremadura, del que es investigador responsable el Dr. Vicente Gómez Serrano.

En la actualidad existe una enorme cantidad de compuestos cuya presencia en el medio acuático representa una seria amenaza para la salud o incluso la vida de plantas, animales y seres humanos. Entre esos compuestos cabe destacar los pesticidas, una amplia variedad de aditivos empleados en diferentes industrias, así como pigmentos, detergentes, surfactantes, productos farmacéuticos y de cuidado personal (conocidos por sus siglas en inglés, PPCPs) y un gran número de metales pesados. Todos estos productos suponen un grave riesgo para el equilibrio medioambiental, pudiendo alcanzar desde plantas hasta animales superiores principalmente si acceden a la cadena trófica. Por lo tanto, es de la mayor importancia disponer de una serie de estrategias encaminadas a evitar los vertidos de tales productos o a eliminarlos del medio acuoso una vez que el vertido se ha producido. Entre dichas estrategias cabe destacar los procesos de oxidación avanzada (POAs o AOPs en sus siglas en español e inglés, respectivamente), la ósmosis inversa, la nanofiltración y la adsorción. Cualquiera que sea el camino elegido, siempre se tenderá a disminuir los costes y maximizar la eficiencia. En este sentido, la adsorción aparece como una excelente opción frente al resto, sobre todo si es posible obtener adsorbentes a

partir de materias primas abundantes o residuos de diversas industrias mediante procesos no excesivamente costosos.

La adsorción en la interfase sólido-líquido permite, por ejemplo, eliminar el agua en disolventes orgánicos, eliminar compuestos orgánicos e inorgánicos del agua, corregir el olor y el sabor en bebidas y eliminar una amplia variedad de contaminantes que pueden estar presentes en efluentes industriales.

La adsorción presenta una serie de ventajas que hacen muy recomendable su uso en procesos de descontaminación de aguas:

- Alta eficiencia de eliminación.
- Posibilidad de eliminación de contaminantes refractarios y de recuperación de los compuestos.
- Instalaciones y mantenimiento relativamente sencillos y con capacidad de automatización.
- Gran variedad de adsorbentes disponibles.

Sin embargo, no es menos cierto que también plantea algunos inconvenientes:

- El adsorbente puede presentar una pérdida progresiva de su capacidad de adsorción.
- Es necesario regenerar el adsorbente o, si ello no es posible, almacenarlo.
- Su uso en la eliminación de macromoléculas puede verse mermado si la porosidad no es la adecuada.
- Los costes de producción de adsorbentes pueden llegar a ser relativamente altos.
- El proceso de adsorción no destruye el contaminante, únicamente lo traslada de una fase acuosa a otra sólida, donde se acumula.

El comportamiento como adsorbente de un determinado material frente a un contaminante dado depende de una serie de características que le son propias a uno y otro. Entre esas características cabe citar la superficie específica del adsorbente, su distribución de tamaño de poro, la naturaleza de sus grupos activos superficiales y la dosis empleada. La naturaleza y concentración del contaminante también jugarán, como no puede ser de otro modo, un papel importante en el proceso de adsorción. Por último, el medio líquido en el que se produce esa adsorción también puede condicionar en buena medida el proceso (por ejemplo, el pH, la temperatura de trabajo, la presencia de otras sustancias en disolución, etc...).

Son muchos y muy variados los adsorbentes que se pueden emplear en la descontaminación de aguas. A continuación se tratan algunos de ellos, ejemplificando su uso (siempre que sea posible) con datos procedentes de publicaciones de miembros del grupo ACA mencionado anteriormente.

Carbón activado

El carbón activado es el adsorbente más ampliamente usado para el tratamiento de aguas residuales. Se ha venido empleando desde hace más de 4000 años. Se trata de un material de carbono que presenta un alto grado de desarrollo de la superficie específica y la porosidad.

La Figura 8 muestra la eficiencia de eliminación de dos carbones activados, uno comercial (PAC [42]) y otro preparado en el laboratorio a partir de cáscara de coco (CC-AC[4]) frente a 25 contaminantes que se encuentran frecuentemente en aguas superficiales.

A efectos comparativos se incluyen en la Figura otros dos adsorbentes zeolíticos (Z1[4] y Z2[4]). Se puede apreciar que, en la mayoría de los casos, los carbones activados compiten de manera más que aceptable con (e incluso superan a)

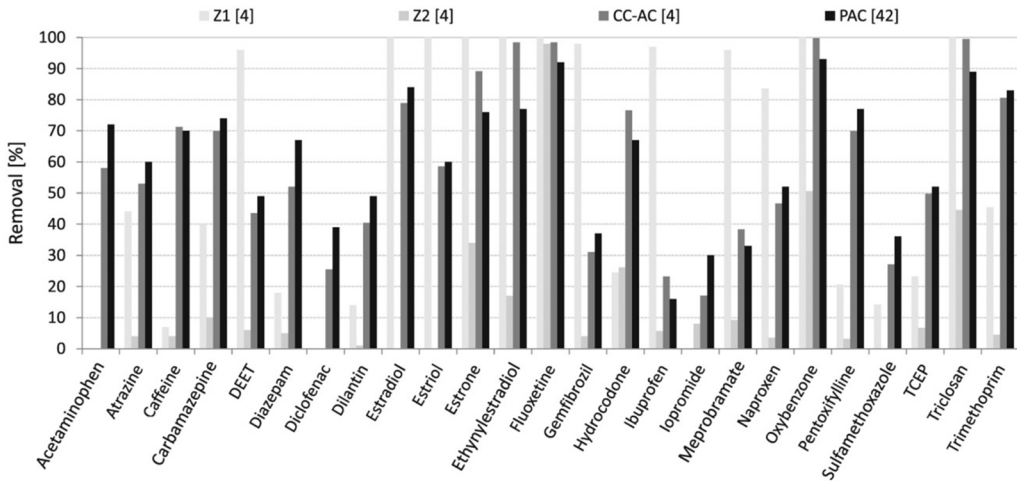


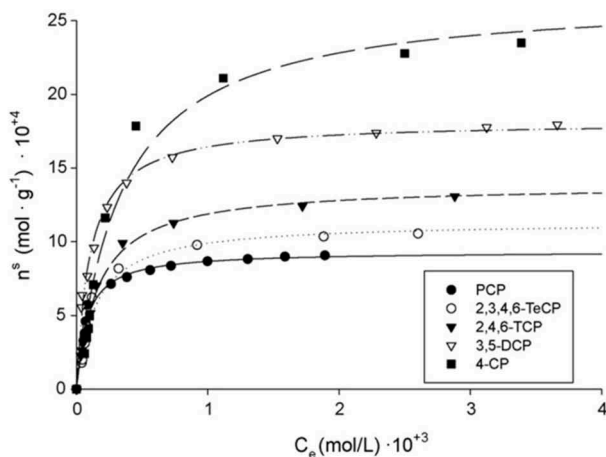
Figura 8. Eliminación de diversos contaminantes en aguas de lago mediante carbones activados y otros adsorbentes. Tomado de Rossner et al. (2009).

otros adsorbentes sintéticos de mucho mayor coste. Este estudio pone también de manifiesto la enorme versatilidad de los carbones activados en procesos de eliminación de contaminantes en el medio acuoso.

Por otra parte, a manera de ejemplo, la Figura 9 muestra las isotermas de adsorción de diferentes clorofenoles por un adsorbente carbonoso de bajo coste. Tanto el fenol como muchos de sus derivados se emplean ampliamente en la industria química o petroquímica como intermedios en la preparación de un gran número de productos como plásticos, pigmentos, pesticidas, insecticidas, etc... Debido a sus efectos tóxicos sobre el ser humano, los animales y las plantas, la legislación al respecto de su presencia en el medio ambiente se ha venido endureciendo notablemente en los últimos años. En concreto, los clorofenoles pueden penetrar en el organismo humano a través de la piel, o bien ser absorbidos en el tracto gastrointestinal. Algunas manifestaciones de la

intoxicación por clorofenoles son hiperventilación, vómitos y náuseas. A concentraciones de tan solo 0,1 mg/L en agua producen efectos organolépticos importantes. Además, se les considera precursores en la formación de dioxinas. Por ello es importante disponer de procedimientos que permitan su eliminación del medio acuoso.

Se puede apreciar que a medida que aumenta el número de átomos de cloro en la molécula de adsorbato la capacidad de adsorción de la monocapa disminuye de forma apreciable. Sin embargo, los resultados obtenidos también pusieron de manifiesto que en ese mismo sentido aumenta la magnitud de la interacción entre los centros activos de la superficie del adsorbente y el clorofenol adsorbido. Este comportamiento puede atribuirse a dos factores distintos. Por una parte, un aumento del número de átomos de cloro presentes en la molécula como sustituyentes hace que aumente en el mismo sentido el tamaño de la molécula, lo que dificulta la penetración del soluto a través de la textura porosa de adsorbente. Además, también aumenta el área cubierta por cada molécula, lo que limita la adsorción de otras moléculas en centros activos próximos. Otro factor a tener en cuenta es el hecho de que todos los experimentos de adsorción se llevan a cabo en condiciones de $\text{pH} = 7$. Puesto que los valores de pK_a de los diferentes clorofenoles son los que se muestran en la Figura 9, a dicho pH de trabajo PCP, 2,3,4,6-TeCP, y 2,4,6-TCP estarán presentes en disolución en su forma aniónica (clorofenolato). Esta forma aniónica, además, tiende a hidratarse en mayor medida, lo que se traduce en un incremento del tamaño molecular, con las consecuencias anteriormente expuestas. En definitiva, la adsorción de estas especies se ve dificultada tanto estérica como electrostáticamente. Por el contrario, 3,5-DCP y 4-CP se encontrarán en disolución en forma poco hidratada y neutra, lo que facilita su adsorción.



Molécula	pK _a
PCP	4.7
2,3,4,6-TeCP	5.5
2,4,6-TCP	6.15
3,5-DCP	7.85
4-CP	9.30

Figura 9. Eliminación de diversos clorofenoles en disolución acuosa mediante adsorbentes de bajo coste. Adaptado de Domínguez-Vargas et al. (2009). PCP = pentaclorofenol; TeCP = tetraclorofenol; TCP = triclorofenol; DCP = diclorofenol; CP = clorofenol.

Por otra parte, el pH del punto de carga cero (pH_{pZC}) del adsorbente es de 4,9. En consecuencia, al pH de trabajo (7) la superficie del adsorbente estará cargada negativamente. Puesto que los átomos de cloro actúan como fuertes atractores de los electrones "pi" de la estructura aromática de los fenoles, a mayor número de átomos de cloro en la molécula mayor será esa retirada de electrones de forma que PCP muestra una deficiencia de carga negativa en el anillo "pi" mucho más marcada que el 4-CP. Por tanto, como se ha indicado ya, las moléculas de PCP se ven retenidas de forma más fuerte por los centros activos de la superficie que aquellas que tienen un menor número de átomos de cloro. A modo de resumen se puede concluir que la adsorción de moléculas de mayor tamaño y que contienen un mayor número de sustituyentes cloro se ve estéricamente impedida y por tanto la cantidad adsorbida disminuye. Sin embargo, una vez que esas moléculas alcanzan los grupos activos superficiales se adsorben más fuertemente que las que tienen menos átomos de cloro en su estructura.

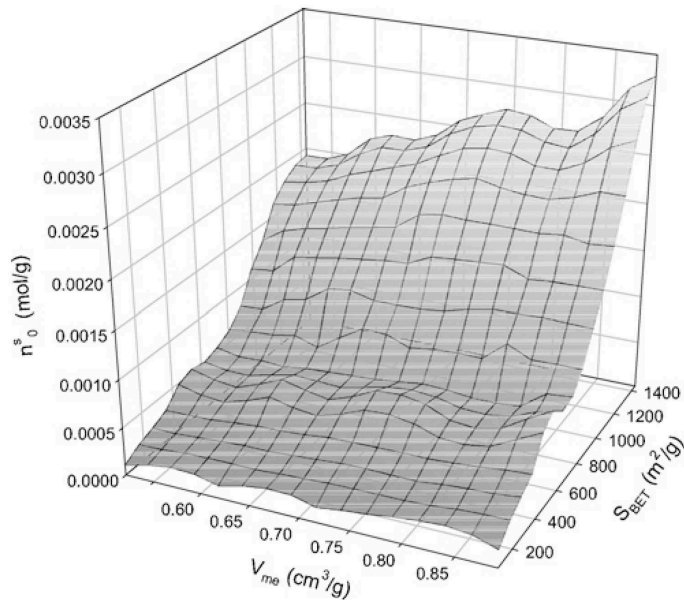


Figura 10. Influencia de la superficie específica y del volumen de mesoporos sobre la capacidad de adsorción de diversos adsorbentes carbonosos. Tomado de Domínguez-Vargas et al. (2009).

La Figura 10 muestra la influencia del área superficial específica (S_{BET}) y del volumen de mesoporos (V_{me}) sobre la capacidad de adsorción de PCP sobre diferentes adsorbentes carbonosos. Puede apreciarse claramente que, a medida que aumenta S_{BET} la capacidad de adsorción aumenta en el mismo sentido. Ello se aprecia particularmente bien en el adsorbente que presenta una mayor superficie de BET (1443 m^2/g). Un aumento del volumen de mesoporos también se traduce en una mayor capacidad de adsorción de PCP. Sin embargo, esa influencia es mayor en los adsorbentes que presentan un mayor grado de desarrollo de la superficie (y, por tanto, un mayor desarrollo de la microporosidad). Esto pone de manifiesto el papel de los mesoporos como “canales” que

facilitan el paso de las moléculas hacia los microporos, que es donde se da en mayor medida el fenómeno de la adsorción.

Otros adsorbentes de bajo coste. Negros de carbón

Aunque el carbón activado es considerado, sin lugar a dudas, como un adsorbente universal para la eliminación de una gran variedad de contaminantes que puedan encontrarse presentes en disolución acuosa, su uso puede verse limitado en algunas ocasiones por su precio. Desde hace años se vienen buscando adsorbentes alternativos que supongan una reducción de costes.

Los adsorbentes de bajo coste se pueden clasificar de dos maneras (Figura 11):

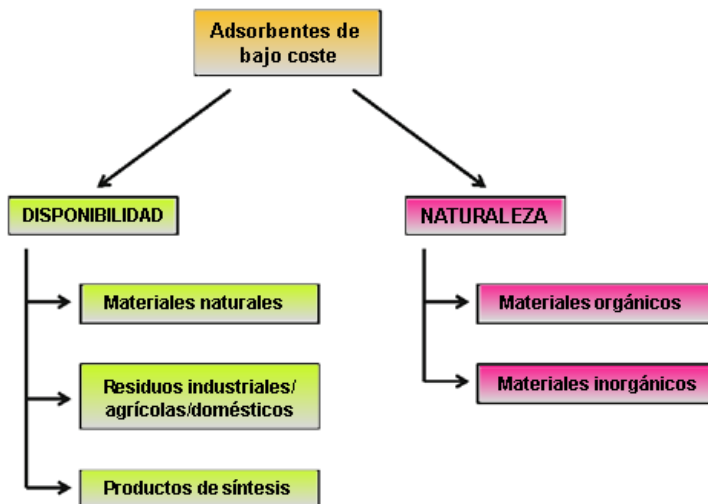


Figura 11. Posible clasificación de los adsorbentes de bajo coste. Adaptado de *Emerging Compounds Removal from Wastewater. Natural and Solar Based Treatments*. Springer, 2012.

- De acuerdo con su disponibilidad:
 - Materiales naturales: madera, turba, carbón mineral, lignito, etc...
 - Residuos o subproductos industriales, agrícolas o domésticos: escorias, lodos, cenizas volantes, bagazo, lodo rojo (subproducto del proceso Bayer), etc...
 - Productos de síntesis.
- De acuerdo con su naturaleza:
 - Materiales orgánicos.
 - Materiales inorgánicos.

Entre los adsorbentes de bajo coste, los denominados *negros de carbón* constituyen un grupo de productos de particular interés. Se trata de materiales de carbono de tamaño de partícula pequeño formados en fase gaseosa por descomposición térmica de hidrocarburos. El 80% de la producción mundial de negros de carbón se destina a la fabricación de neumáticos. Se trata de sólidos con menor desarrollo de superficie y porosidad que otros adsorbentes carbonosos y principalmente meso- y macroporosos.

La Figura 12 representa las isotermas de adsorción de dos fármacos como naproxeno y ketoprofeno por el negro de carbón BP-1300 a diferentes temperaturas. Se trata de dos fármacos antiinflamatorios no esteroideos (AINEs) ampliamente utilizados en clínica y cuya presencia en efluentes de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs) así como en aguas de ríos, lagos y, ocasionalmente, en aguas subterráneas ha sido puesta de manifiesto en numerosas ocasiones. Se considera ambos fármacos como marcadores antropogénicos.

A la vista de la Figura 12, la temperatura se manifiesta como un factor que influye de modo importante en la adsorción, probablemente debido a su efecto en dos factores

que condicionan en gran medida el proceso: por una parte la solubilidad de los fármacos en agua y por otra el intercambio de energía que tiene lugar durante la adsorción. Así, un incremento de temperatura se traduce en una disminución de la capacidad de adsorción del negro de carbón empleado. Al aumentar la temperatura, la interacción que tiene lugar entre el soluto y los centros activos de la superficie del adsorbente se hace progresivamente más débil. Además, un aumento de temperatura suele llevar aparejado una mayor solubilidad del fármaco, lo que favorece las interacciones soluto-disolvente y, en consecuencia, dificulta la adsorción de aquél.

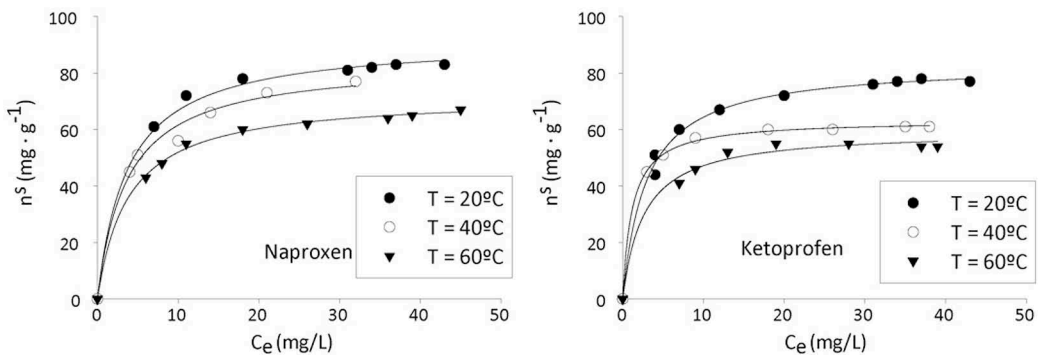


Figura 12. Isothermas de adsorción de naproxeno (dcha) y ketoprofeno (izqda) por el negro de carbón BP-1300 a diferentes temperaturas. Tomado de Cuerda-Correa et al. (2010).

Otro factor que suele tener un efecto importante sobre la adsorción (además del pH, el desarrollo de la superficie y la porosidad del adsorbente y la temperatura de trabajo, que ya han sido tratados en este capítulo) es la fuerza iónica. Este parámetro afecta de modo importante las interacciones electrostáticas que tienen lugar entre el adsorbente y el soluto. La fuerza iónica puede ejercer un efecto apantallante que se traduce en una disminución tanto de las interacciones

electrostáticas de tipo atractivo como repulsivo. Así, si las interacciones entre los centros activos de la superficie del adsorbente y el soluto son repulsivas, un aumento de la fuerza iónica se traduce en un incremento de la adsorción. Este parece ser el caso para la adsorción de naproxeno y ketoprofeno por el negro de carbón BP-1300, tal como se aprecia en la Figura 13.

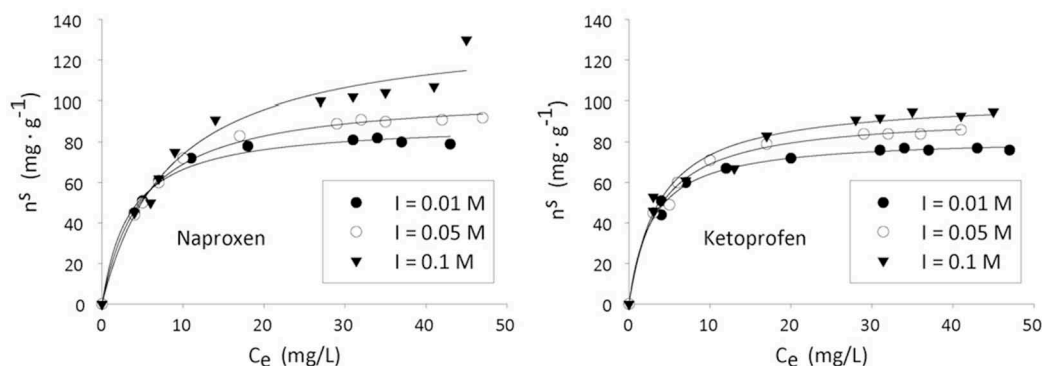


Figura 13. Isotermas de adsorción de naproxeno (dcha) y ketoprofeno (izqda) por el negro de carbón BP-1300 a diferentes valores de la fuerza iónica. Tomado de Cuerda-Correa et al. (2010).

En este caso, cuando se trabaja a $\text{pH} = 7$, tanto el adsorbente ($\text{pH}_{\text{PZC}} = 4,7$) como los solutos en disolución ($\text{pK}_a = 4,2$ y $4,6$ para naproxeno y ketoprofeno, respectivamente) se encuentran cargados negativamente. Por ello, tal como se puede ver en la Figura 13, un aumento en la fuerza iónica desde $0,01 \text{ M}$ hasta $0,05$ ó $0,1 \text{ M}$ va favoreciendo progresivamente la adsorción de ambos fármacos.

Evidentemente, si la interacción entre el soluto y el adsorbente fuese atractiva, un aumento de la fuerza iónica llevaría aparejado un descenso de la cantidad de soluto adsorbida, como consecuencia del antedicho efecto apantallante.

Para terminar con el ejemplo de la adsorción de los mencionados fármacos por negros de carbón se analiza a continuación la influencia de otro parámetro importante como es la matriz acuosa con la que se trabaja.

La Figura 14 muestra las isotermas de adsorción de naproxeno y ketoprofeno por el negro de carbón BP-1300 en agua ultrapura (de calidad Milli-Q[®]) y en agua del río Guadiana a su paso por Badajoz.

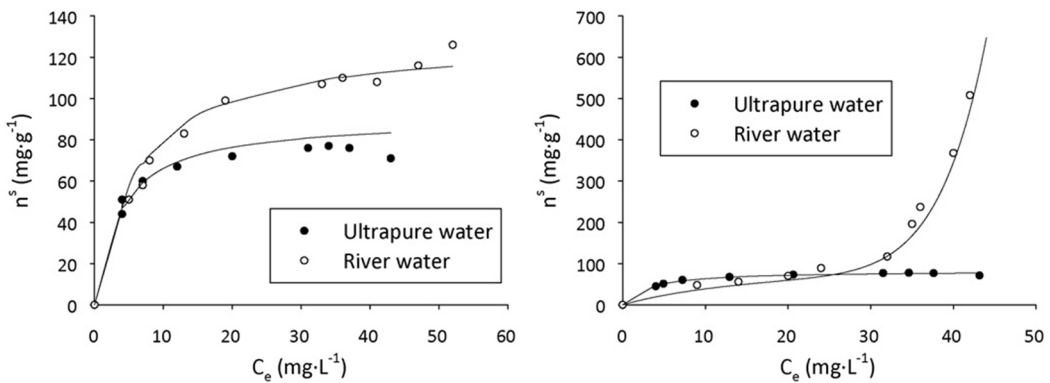


Figura 14. Isotermas de adsorción naproxeno y ketoprofeno por el negro de carbón BP-1300 en agua ultrapura y de río. Tomado de Cuerda-Correa et al. (2010).

Es bien conocido el hecho de que los adsorbentes carbonosos muestran una muy escasa selectividad cuando se emplean en sistemas multicomponentes, lo que puede suponer una ventaja en situaciones de policontaminación de efluentes acuosos, por ejemplo. Por lo tanto, se podría esperar una saturación del adsorbente en un sistema complejo como el agua de río antes de que se completara la adsorción de los fármacos seleccionados como solutos. Evidentemente, el uso de aguas reales de río como matriz acuosa implica la existencia de cantidades importantes de materia orgánica e inorgánica en disolución que se encuentran ausentes en el agua ultrapura.

Como consecuencia, la adsorción de naproxeno y ketoprofeno debería verse dificultada, al menos en teoría. A la vista de las isotermas de la Figura 14 se puede apreciar que ambos fármacos (y, en particular, el ketoprofeno) se adsorben en mayor cantidad cuando se emplea agua de río como matriz acuosa. Este hecho sugiere que la materia orgánica e/o inorgánica que se encuentra presente en el agua de río puede actuar como co-adsorbente en este proceso de adsorción en concreto. Los análisis de esta matriz acuosa pusieron de manifiesto que, en efecto, los valores del residuo sólido total (452 mg/L) y de la turbidez (123 NTUs) son muy elevados, lo que confirma la existencia de gran cantidad de materia orgánica e inorgánica. Además, en el caso del ketoprofeno, esa materia parece ser capaz de descomponer en cierta medida la molécula del fármaco puesto que se apreciaba la progresiva aparición de una coloración amarillenta en la disolución a medida que transcurría el tiempo. Este hecho parecía sugerir una descomposición al menos parcial de la molécula de ketoprofeno por parte de las sustancias presentes en el agua de río.

Este doble efecto (la co-adsorción y la descomposición parcial del ketoprofeno) podría ser el responsable de la aparición de un segundo tramo de pendiente muy elevada que se aprecia en la isoterma de adsorción de ketoprofeno en agua de río a partir de valores de concentración de equilibrio de 30 mg/L, aproximadamente. Este tipo de comportamiento se observará también (aunque debido a otras causas) en el epígrafe siguiente.

En el caso del naproxeno, la molécula es químicamente estable en agua de río y la mayor capacidad de adsorción debe atribuirse en exclusiva al efecto co-adsorbente de la materia sólida presente en esa matriz acuosa.

Turba

La turba es el material resultante de la primera etapa de la formación de carbón mineral. Se trata de un material muy complejo, que contiene principalmente lignina, celulosa y ácidos húmicos. Presenta una amplia variedad de grupos funcionales polares (alcoholes, aldehídos, ácidos carboxílicos, cetonas e hidroxifenoles), lo que la hace especialmente atractiva con miras a su empleo en procesos de adsorción de contaminantes de muy diversa naturaleza en disolución acuosa.

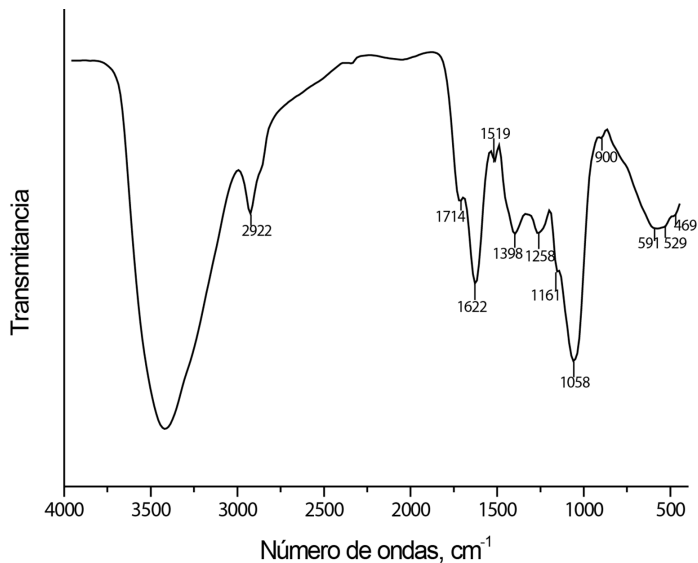


Figura 15. Espectro FT-IR de una turba comercial empleada en la eliminación de Cr (VI) en disolución acuosa. Adaptado de León-Torres et al. (2012).

La Figura 15 y la Tabla 2 muestran el espectro FT-IR y la asignación de los picos de dicho espectro, correspondiente a una turba comercial empleada en la eliminación de cromo

(VI) en disolución acuosa. Si bien pequeñas cantidades de cromo —fundamentalmente como Cr (III)— son esenciales para la vida humana, muchas especies de Cr (VI) tienen efectos extremadamente tóxicos o bien carcinógenos sobre el ser humano. Por lo tanto, la eliminación de Cr (VI) del agua es de particular interés.

Como se puede apreciar en la Figura 15, la turba posee una estructura aromática bien desarrollada y una amplia variedad de grupos oxigenados (carbonilos, carboxilos y éteres, fundamentalmente), tal como se indica en la Tabla 2.

Posición de la banda/cm ⁻¹	Asignación	Grupo funcional
≈ 3400	ν(O-H)	Hidroxilo (R-OH)
2922	ν _{as} (CH ₂)	Alcanos (R-(CH ₂) _n -R')
1714	ν(C=O)	Ácidos carboxílicos, Cetonas
1622	ν(C=C)	Olefinas, núcleos aromáticos
1519	ν(C=C)	Vibración esquelética (anillos aromáticos) (anillos bencénicos)
1398	δ _{si} (CH ₃)	-C(CH ₃) ₃
1258	ν _{as} (C-O-C)	Ésteres, éteres, epóxidos
1161 (hombro)-1058	ν(C-O)	Grupos hidroxilo, éteres
900	δ(C-H)	Anillos aromáticos
591-469	γ(O-H)	Grupos hidroxilo
<i>Abreviaturas:</i> ν, vibración de tensión; δ, vibración de deformación (en el plano); γ, vibración de deformación (fuera del plano); si, simétrica; as; asimétrica.		

Tabla 2. Asignación de las bandas del espectro FT-IR de la turba. Adaptado de León-Torres et al. (2012).

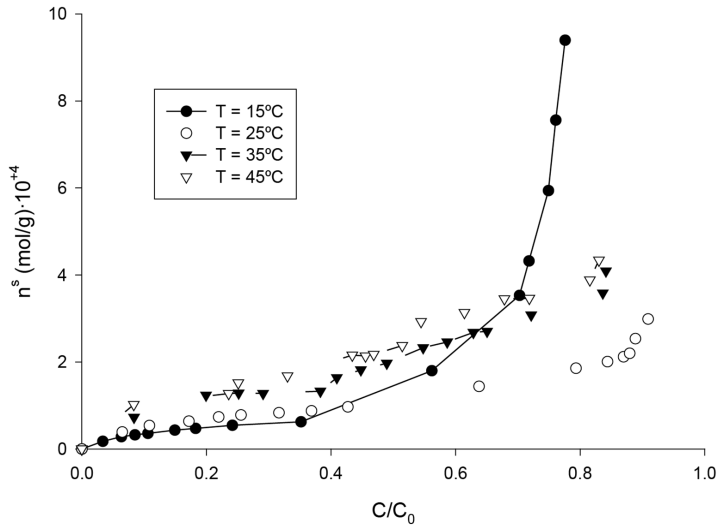


Figura 16. Isotermas de adsorción de Cr(VI) en disolución acuosa a diferentes temperaturas por la turba comercial. Adaptado de León-Torres et al. (2012).

En la Figura 16 se representan las isotermas de adsorción de Cr(VI) en disolución acuosa por la turba empleada. Parece evidente que esas isotermas no pueden ajustarse satisfactoriamente a una ecuación que supone la existencia de un único proceso sencillo (como, por ejemplo, la ecuación de Langmuir). Por lo tanto, parece más apropiado postular la existencia de varios procesos sencillos cuya suma compondría el proceso global de adsorción. Así, en las condiciones experimentales en las que se ha trabajado cabe proponer que se produzcan dos procesos sencillos como son:

- Por una parte la retención de especies CrO_4^{2-} que tendría lugar directamente en los sitios activos de la superficie del sólido, tendiendo a completar una capa monomolecular. A este proceso previsiblemente le sería de aplicación la ecuación de Langmuir.

- Por otra parte, y una vez completado el primer proceso, se produciría un segundo fenómeno de adsorción que da lugar al tramo de pendiente elevada que se aprecia en todas las isotermas que se representan en la Figura 16. Este segundo tramo podría, en principio, deberse a la adsorción de otra especie química de Cr(VI) y/o a la contribución de otro tipo de centros activos del adsorbente que comienzan a estar disponibles para la adsorción únicamente cuando se supera un determinado umbral de concentración relativa, umbral que además parece ser menor cuanto más elevada es la temperatura, puesto que la aparición del segundo tramo de la isoterma se desplaza hacia menores valores de C/C_0 conforme aumenta la temperatura de trabajo.

Cambiadores iónicos. Un caso particular de adsorción

Un fenómeno estrechamente relacionado con la adsorción es el cambio iónico. Los cambiadores iónicos son materiales sólidos capaces de captar iones de una disolución liberando a ésta una cantidad equivalente de otros iones. Constan de una matriz con exceso de carga positiva o negativa que se compensa con contraiones que pueden ser liberados a la disolución. Por lo tanto, el cambio iónico puede considerarse como un proceso reversible que implica cantidades equivalente del ion que se retira y del que se aporta al medio. Aquí radica la principal diferencia entre la adsorción y el cambio iónico, puesto que este último es un proceso estequiométrico, mientras que la adsorción no lo es. Por consiguiente, se puede asemejar el cambio iónico a una redistribución de iones entre dos fases (una sólida, el cambiador, y otra líquida, la disolución). La energía puesta en juego en el proceso es por tanto muy baja, del orden de la de los procesos de fisisorción.

Entre los posibles usos del proceso de cambio iónico destaca el tratamiento de los lixiviados procedentes de la minería (por ejemplo, la eliminación de cationes y aniones metálicos mediante silicotitanatos o titanatos en capas), la eliminación de nitratos y amonio de aguas subterráneas o el tratamiento de residuos de la industria nuclear o de recubrimientos metálicos.

El proceso de cambio iónico cuenta con importantes ventajas. Por ejemplo, en principio, cualquier ion o sustancia ionizable sería susceptible de ser eliminada de una disolución mediante este método, por lo que puede decirse que es muy versátil. Además, posibilita la recuperación de especies de alto valor añadido (en procesos de metalurgia extractiva de metales nobles). Se trata, además, de un proceso altamente eficiente y existen en el mercado una muy amplia variedad de resinas cambiadoras de iones para usos específicos.

Entre las desventajas de este método cabe destacar la necesidad de prefiltrar las soluciones a tratar, la posibilidad de interferencias entre cationes que pueden competir con el cambiador (especialmente en aguas residuales) y la labilidad térmica que muestran la mayoría de las resinas cambiadoras.

A continuación se comentan los resultados de la eliminación de cuatro fármacos que se encuentran presentes frecuentemente en aguas mediante el uso de una resina Amberlite XAD-7. Se trata, en concreto, del trimetoprim (antibiótico), la carbamacepina (antiepiléptico) y el ketoprofeno y el naproxeno (analgésicos-antiinflamatorios).

La Figura 17 muestra el porcentaje de eliminación alcanzado para cada uno de los cuatro fármacos operando a tres valores de pH diferentes (5, 7 y 9). Como era de esperar, la adsorción de los fármacos es marcadamente dependiente del pH. Los resultados experimentales ponen de manifiesto que, en el caso de la carbamacepina, se alcanza un porcentaje de eliminación de aproximadamente el 98% con independencia

Procesos de adsorción para descontaminación ambiental

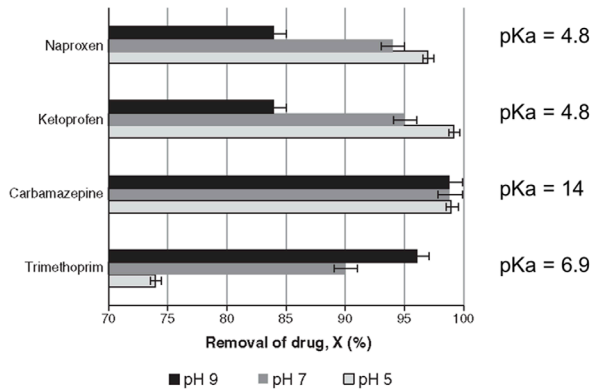


Figura 17. Eliminación de cuatro fármacos en disolución acuosa mediante el uso de la resina Amberlite XAD-7. Tomado de Domínguez et al. (2009).

del pH de trabajo. Por el contrario, al aumentar el pH desde 5 hasta 9 la eliminación de los fármacos que presentan carácter ácido (naproxeno y ketoprofeno, con valores de pK_a de 4,8 en ambos casos) se reduce progresivamente desde el 99 al 84%. Por el contrario, la eliminación de la molécula de trimetoprim aumenta desde el 74 al 96%.

Por su parte, el pH_{PZC} de la resina es de 6,2. Ello implica que a valores de pH de 5 y 7 la carga superficial de la amberlita es relativamente baja y, en consecuencia, puede afirmarse que este factor no es el que condiciona la adsorción en mayor medida. Además, la estructura química de la resina presenta pocos grupos ionizables y, por tanto, el hecho de que la eliminación progrese más o menos para los diferentes fármacos se basa fundamentalmente en la hidrofobicidad de la molécula a adsorber (determinada por el coeficiente de reparto octanol/agua) y en la ionización de dicha molécula (dependiente del pH y del pK_a).

Otros adsorbentes. Lignito y adsorbentes minerales

Lignito

El lignito constituye un material formado por compresión de la turba, por lo que puede considerarse el producto de una segunda etapa de formación del carbón mineral. Es una sustancia desmenuzable en la que, como ocurría en la turba, aún se pueden reconocer algunas estructuras vegetales. Su color suele ser negro o pardo y su concentración en carbono varía entre el 60 y el 70 %. Los contenidos de hidrógeno y oxígeno rondan el 5% y el 25-30%, respectivamente. Su contenido en agua es mucho menor que el de la turba. La mayoría del oxígeno presente en su composición está como grupos ácidos.

Arcillas y otros minerales

Las arcillas son unos excelentes candidatos para usarse en adsorción debido, fundamentalmente, a su abundancia, bajo coste, elevada área superficial específica y porosidad. Constituyen un grupo muy variado, entre los que cabe destacar esmectitas, vermiculitas, sepiolitas, bentonitas, etc...

4. Adsorción para la descontaminación del aire

Se entiende por contaminación atmosférica todo un conjunto de alteraciones en la composición de la atmósfera que conlleva un riesgo o un efecto nocivo sobre los seres vivos y los elementos materiales. La contaminación atmosférica puede tener un origen natural como ya se ha visto anteriormente en este capítulo (por ejemplo, las emisiones de SO_x procedentes de la actividad volcánica). Sin embargo, los principales

contribuyentes a la contaminación atmosférica son los procesos industriales en general y aquéllos que implican combustión, en particular. Evidentemente, otras actividades como el transporte o la quema de combustibles domésticos también son fuente de contaminación ambiental. Por tanto, puede aquí hablarse también de contaminantes naturales y antropogénicos.

Uno de los mayores peligros de la contaminación atmosférica radica en el hecho de que, debido a las corrientes atmosféricas, la emisión de un determinado contaminante en una zona puntual del planeta puede afectar a zonas distantes incluso varios miles de kilómetros de la fuente de emisión.

Los contaminantes atmosféricos más importantes son los que se emiten en estado gaseoso. Entre ellos, los más comunes son el CO_2 , el CO , los hidrocarburos, los NO_x , los ya mencionados SO_x y el ozono. Si bien pueden tener diferentes orígenes, la principal fuente de todos estos contaminantes es la quema de combustibles fósiles a gran escala.

La presencia de estos contaminantes en la atmósfera contribuye de manera importante al denominado "efecto invernadero". Para tratar de poner remedio a la creciente emisión de esos gases surge en 1992 el Protocolo de Kioto, en el que se ponía de manifiesto la existencia y peligrosidad del fenómeno del cambio climático. El Protocolo de Kioto se aplica a las emisiones de seis gases de efecto invernadero: dióxido de carbono, metano, óxido nitroso, hidrofluorocarbonos, perfluorocarbonos y hexafluoruro de azufre. En lo que sigue se tratará de modo exclusivo el CO_2 por su particular importancia en la contribución al calentamiento global debido al efecto invernadero. Sus emisiones han suscitado el interés y la preocupación de investigadores y gobernantes desde hace años y se ha tratado de poner en funcionamiento una amplia variedad de tecnologías destinadas a reducir la cantidad de CO_2 que se libera a la atmósfera. El uso de adsorbentes

sólidos es particularmente interesante en ese sentido. Las principales características que ha de reunir un material para emplearse como captador de CO_2 son una alta capacidad de adsorción, una elevada selectividad frente al nitrógeno, bajos costes de regeneración y elevada estabilidad de cara a los sucesivos ciclos de adsorción-desorción. Hasta la fecha, la piedra caliza (CaCO_3) y la dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) han sido los adsorbentes más comúnmente empleados debido a su abundancia en la Naturaleza y bajo coste.

La química de este proceso de adsorción es muy simple y se basa en la reacción de carbonatación/calcinación en la que el adsorbente se regenera. El proceso en su conjunto se basa en la repetición de sucesivos ciclos de carbonatación/calcinación. Sin embargo, los adsorbentes naturales a los que se acaba de hacer referencia muestran un rápido descenso en su capacidad de adsorción a lo largo de tales ciclos. Esta pérdida de actividad se atribuye a la sinterización de las partículas de CaO a altas temperaturas así como a la destrucción de la porosidad del adsorbente como resultado del bloqueo de sus poros más estrechos. Por lo tanto, la preparación de adsorbentes sintéticos de base CaO ha venido recibiendo mucha atención por parte de la comunidad científica en los últimos años.

La Figura 18 compara la capacidad de captación de CO_2 por una serie de adsorbentes de base CaO preparados a partir de precursores de muy diversa naturaleza. En todos los casos se empleó una atmósfera que contenía un 15% de CO_2 en nitrógeno y se trabajó a 650°C . Se observa que aparecen diferencias importantes entre la capacidad de captación de los diversos materiales. La carbonatación de los adsorbentes de base CaO ocurre en dos etapas. La primera de ella consta de un proceso de difusión rápido en el que el dióxido de carbono reacciona químicamente con el CaO presente en la superficie externa de la partícula, formando una película de carbonato

de calcio que rodea el núcleo de óxido de este elemento. En una segunda etapa, el CO_2 debe difundir de forma lenta a través de la capa externa de CaCO_3 para alcanzar el CaO del interior y reaccionar con él, generando más CaCO_3 .

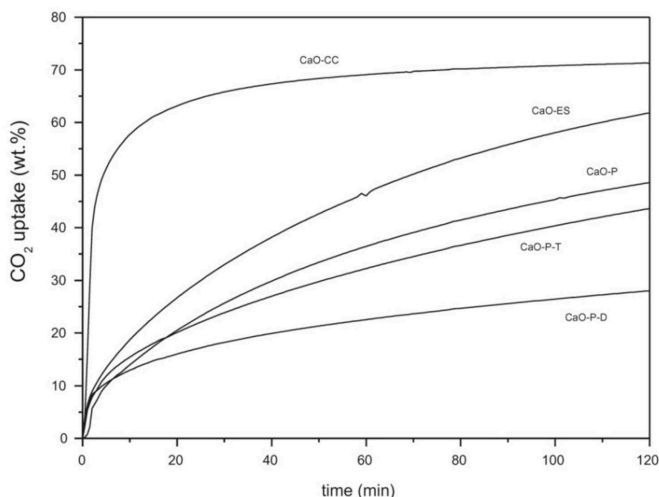


Figura 18. Captura de CO_2 mediante adsorbentes de base CaO a 650°C . Tomado de Olivares-Marín et al. (2013).

Se ha podido comprobar que la velocidad de captación de CO_2 está relacionada con la aglomeración de las partículas de CaO , de modo que partículas más pequeñas (por tanto con mayor superficie externa) presentan mayores velocidades de captura.

Por otra parte, la Figura 19 representa la máxima capacidad de adsorción de CO_2 por esos mismos adsorbentes de base CaO tras un periodo de tiempo de 120 minutos frente al contenido de CaO y el área superficial específica de cada adsorbente.

Los resultados experimentales muestran claramente que no existe una relación entre la máxima capacidad de captura

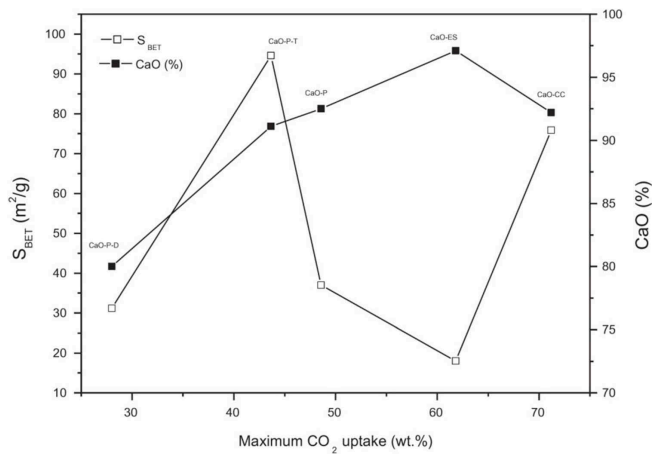


Figura 19. Capacidad de captación de CO₂ frente al contenido de CaO y S_{BET}. Tomado de Olivares-Marín et al. (2013).

de CO₂ y S_{BET}. Por el contrario, el incremento del contenido de CaO hace aumentar esa capacidad hasta alcanzar un máximo para la muestra que presenta un 92% de CaO.

Con el objeto de determinar la influencia del proceso de preparación de los adsorbentes de base CaO y de sus precursores sobre la capacidad de captura de dióxido de carbono se procedió a realizar un diseño estadístico de experimentos en el que se prepararon 23 muestras de carbonato de calcio mediante un método de precipitación a partir de una disolución de CaCl₂ y Na₂CO₃ en presencia de un surfactante. Precisamente el porcentaje de surfactante añadido (0,16–1,84%) y la velocidad de agitación de la disolución en el reactor (164–1036 rpm) fueron dos de las variables objeto de estudio en el diseño experimental. La tercera fue la temperatura a la cual se mantenía en agitación el sistema (26–94°C).

El gráfico de superficie de respuesta representado en la Figura 20 muestra claramente la tendencia hacia un óptimo en la captura de CO₂. Dicho óptimo se obtuvo para valores de

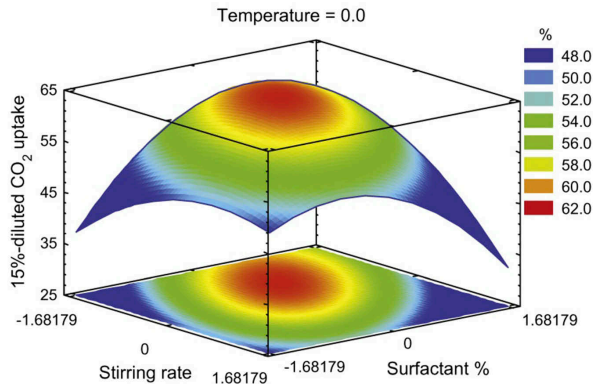


Figura 20. Gráfico de superficie de respuesta para la captura de CO_2 por los adsorbentes de base CaO . Tomado de Nieto-Sánchez et al. (2013).

temperatura de trabajo de 94°C , velocidad de agitación de 277 rpm y 1,55% de surfactante en la formulación.

Por último, se analizó también el comportamiento de los adsorbentes de base CaO a lo largo de varios ciclos de carbonatación/calcinación para comprobar la estabilidad de los adsorbentes preparados.

Se procedió a seleccionar una serie de muestras que presentaran la mayor variedad posible de capacidades de captura de CO_2 (entre el 57,37 y el 63,97%). La Figura 21a) representa la capacidad de captura de esas muestras en función del número de ciclos, mientras que la Figura 21b) muestra la pérdida de actividad como adsorbente expresada como la diferencia en las capacidades de captura tras el primer y el undécimo ciclos. Los resultados ponen de manifiesto claras diferencias en el comportamiento dependiendo de la muestra empleada. Los adsorbentes 4 y 19 pierden entre un 29 y un 33% de su capacidad de captura tras once ciclos. Lo mismo se puede decir de las muestras 5 y 8 ($\approx 27\%$). Sin embargo, la muestra 20 permanece relativamente inalterada a lo largo de

los once ciclos, con una capacidad de captura inicial del 60% y una pérdida de actividad de aproximadamente el 15%. Esta muestra se preparó a una temperatura intermedia (60°C), con baja velocidad de agitación (168 rpm) y una dosis de surfactante del 1% en su formulación.

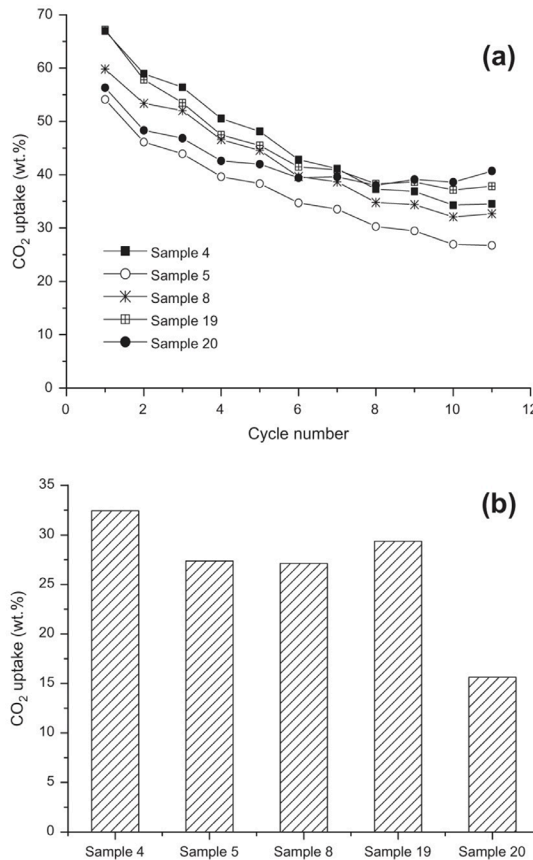


Figura 21. Capacidad de captura de CO₂ (wt.%) en función del número de ciclos (a) y pérdida de actividad adsorbente (b) para algunas muestras seleccionadas. Tomado de Nieto-Sánchez et al. (2013).

5. Bibliografía

- CUERDA-CORREA, E.M., DOMÍNGUEZ-VARGAS, J.R., OLIVARES-MARÍN, F.J., DE HEREDIA, J.B. (2010). «On the use of carbon blacks as potential low-cost adsorbents for the removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from river water», *Journal of Hazardous Materials* 177, pp. 1046-1053.
- DAJBROWSKI, A., BÜLOW, M., PODKOŚCIELNY, P. (2001). «Adsorption against pollution: Current state and perspectives», *Progress in Colloid and Polymer Science* 117, pp. 70-75.
- DOMÍNGUEZ, J.R., GONZÁLEZ, T., PALO, P., CUERDA-CORREA, E.M. (2011). «Removal of common pharmaceuticals present in surface waters by Amberlite XAD-7 acrylic-ester-resin: Influence of pH and presence of other drugs», *Desalination* 269, pp. 231-238.
- DOMÍNGUEZ-VARGAS, J.R., NAVARRO-RODRÍGUEZ, J.A., DE HEREDIA, J.B., CUERDA-CORREA, E.M. (2009). «Removal of chlorophenols in aqueous solution by carbon black low-cost adsorbents. Equilibrium study and influence of operation conditions», *Journal of Hazardous Materials* 169, pp. 302-308.
- LOFRANO, G. (ed.) (2012). *Emerging Compounds Removal from Wastewater. Natural and Solar Based Treatments*. Berlín: Springer.
- KOPTSIK, G.N. (2014). «Modern approaches to remediation of heavy metal polluted soils: A review», *Eurasian Soil Science* 47, pp. 707-722.
- LEÓN-TORRES, A., CUERDA-CORREA, E.M., FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C., ALEXANDRE FRANCO, M.F., GÓMEZ-SERRANO, V. (2012). «On the use of a natural peat for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions», *Journal of Colloid and Interface Science* 386, pp. 325-332.
- NIETO-SANCHEZ, A.J., OLIVARES-MARIN, M., GARCIA, S., PEVIDA, C., CUERDA-CORREA, E.M. (2013). «Influence of the operation conditions on CO₂ capture by CaO-derived sorbents

prepared from synthetic CaCO_3 », *Chemosphere* 93, pp. 2148-2158.

- OLIVARES-MARÍN, M., CUERDA-CORREA, E.M., NIETO-SÁNCHEZ, A., GARCÍA, S., PEVIDA, C., ROMÁN, S. (2013). «Influence of morphology, porosity and crystal structure of CaCO_3 precursors on the CO_2 capture performance of CaO-derived sorbents», *Chemical Engineering Journal* 217, pp. 71-81.
- ROSSNER, A., SNYDER, S.A., KNAPPE, D.R.U. (2009). «Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents», *Water Research* 43, pp. 3787-3796.

CAPÍTULO II

Catalizadores y membranas para purificación y tratamiento de aguas

Sergio Morales-Torres y Francisco J. Maldonado-Hódar***

**Universidade do Porto; **Universidad de Granada*

1. Introducción

El agua es el recurso natural más valioso de nuestro Planeta, ya que es esencial para la vida, el crecimiento sostenible y la salud de los ecosistemas. La escasez de este recurso, así como el abastecimiento para fines domésticos e industriales son dos de las mayores prioridades a tener en cuenta en nuestro siglo. El crecimiento exponencial de la población, el cambio climático, la expansión económica y las prácticas intensivas de agricultura, son algunas de las causas que contribuyen al agotamiento paulatino de las reservas naturales hídricas (lagos, ríos y acuíferos). Según la Organización Mundial de la Salud, dos de cada diez personas no tienen acceso a agua potable y 3900 niños fallecen cada día como consecuencia de las enfermedades producidas por las condiciones de salud, agua e higiene. Además del 11% de consumo directo por los humanos, el 59% del consumo total de agua en los países desarrollados se destina a uso industrial y el 30% a consumo agrícola, valores que pueden ascender hasta en el 90% en algunas naciones industrializadas. En 2025, el consumo de agua destinada a uso industrial será de 1170 km³/año, cantidad muy superior a los 752 km³/año de 1995. El sector industrial no sólo es el que más agua consume sino también

el que más contamina, puesto que el 80% de los residuos tóxicos del mundo se producen en países industrializados, mientras que en naciones en vías de desarrollo el 70% de estos residuos son vertidos directamente al agua sin ningún tipo de tratamiento previo, contaminando así los recursos hídricos disponibles. Esta situación empeorará en 2050, cuando al menos un cuarto de la población terrestre vivirá en un país con recortes en el suministro de agua o incluso, con las reservas de agua altamente contaminadas por patógenos, productos farmacéuticos, químicos derivados de la agricultura y un largo etcétera (Lee et al. 2016).

Dado que sólo el 1% del agua disponible en la Tierra es apta para el consumo humano, existe una gran demanda de las tecnologías para el tratamiento deguas superficiales, subterráneas e incluso aguas potables y las que permitan la reutilización de aguas residuales. En este sentido, recientemente se ha resaltado la presencia de determinados contaminantes orgánicos con diversas fuentes de procedencia como los compuestos farmacéuticos, productos de cuidado personal (PCCPs-*personal care products*), pesticidas, compuestos veterinarios y disruptores endocrinos (Rivera-Utrilla et al. 2013). Estos contaminantes denominados emergentes presentan una alta estabilidad química, baja biodegradabilidad y están presentes de manera ubicua en concentraciones de ng/L y µg/L en las aguas de las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs) (Michael et al. 2013). Además, las bajas concentraciones en las que se encuentran estos contaminantes impiden en gran medida su detección y principalmente su eliminación a través de las tecnologías convencionales en las actuales EDARs, que no están preparadas para la eliminación total de este tipo de contaminantes (Luo et al. 2014). Se desconocen aún los efectos a una larga exposición de bajas dosis de estos contaminantes debido a la deficiente monitorización y la ausencia de una

regulación vigente, aunque parte de estas preocupaciones han sido recientemente recogidas en la Directiva 2013-39/EU (Ribeiro et al. 2015). Todo esto conlleva a la búsqueda y al desarrollo de tecnologías eficientes de tratamiento con el fin de eliminar completamente estos contaminantes orgánicos emergentes, además de compuestos inorgánicos, patógenos y microorganismos indeseados.

Los procesos de membranas han demostrado ser altamente eficientes en la purificación de aguas residuales y en aguas con alta salinidad (Greenlee et al. 2009). En concreto, las tecnologías basadas en destilación y principalmente osmosis inversa (RO-*reverse osmosis*) son actualmente las principales responsables de la capacidad desalinizadora en el mundo. Sin embargo, están siendo explorados nuevos procesos con objeto de obtener un agua de mayor calidad a un menor coste energético y con un bajo impacto sobre el medio ambiente (Subramani y Jacangelo 2015). Entre ellos, procesos como la destilación con membranas (MD-*membrane distillation*) y la osmosis directa (FO-*forward osmosis*) están siendo empleados como potenciales alternativas a la tecnología líder (RO-*reverse osmosis*), principalmente para el tratamiento de salmueras y aguas residuales industriales, dónde la RO no puede operar de manera eficiente (Shaffer et al. 2015a).

El avance de la nanotecnología ofrece un enorme potencial para el desarrollo de nuevas membranas con mejores propiedades para el tratamiento de aguas. Por ejemplo, con la introducción de nanotubos de carbono (CNTs-*carbon nanotubes*) en las membranas se han alcanzado permeabilidades 100 veces mayores que las obtenidas con las membranas poliméricas convencionales usadas en RO (Nair et al. 2012, Surwade et al. 2015). Las membranas de grafeno y óxido de grafeno también han demostrado tener un comportamiento superior a las actuales membranas poliméricas de filtración [2]. Esta mejora en las propiedades de las membranas se

debe a las características propias de ambos materiales (CNTs y grafeno), tales como una enorme resistencia mecánica, excelentes características de transporte, alta superficie específica, estructura nanométrica y principalmente, una química superficial fácilmente modificable (Novoselov et al. 2004). Por lo tanto, el desarrollo de membranas basadas en este tipo de materiales avanzados supone un amplio avance en la investigación en el área de la ingeniería de separación.

Los procesos de membranas empleados en el tratamiento de aguas se suelen clasificar atendiendo a los solutos que separan las membranas del correspondiente proceso. Por ejemplo, las membranas empleadas en microfiltración (MF) son eficientes en la separación de partículas y células de gran tamaño, mientras que las de RO separan incluso iones monovalentes. Además de estos dos procesos, también se pueden utilizar la ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y la FO en la purificación de aguas. En general, el número de trabajos publicados en este tipo de procesos se ha visto duplicado siendo aún mucho mayor el interés por la FO, como se muestra en la Figura 1a. Sin embargo, todos estos procesos sólo consiguen una separación física de los contaminantes, es decir, no son degradados sino que son

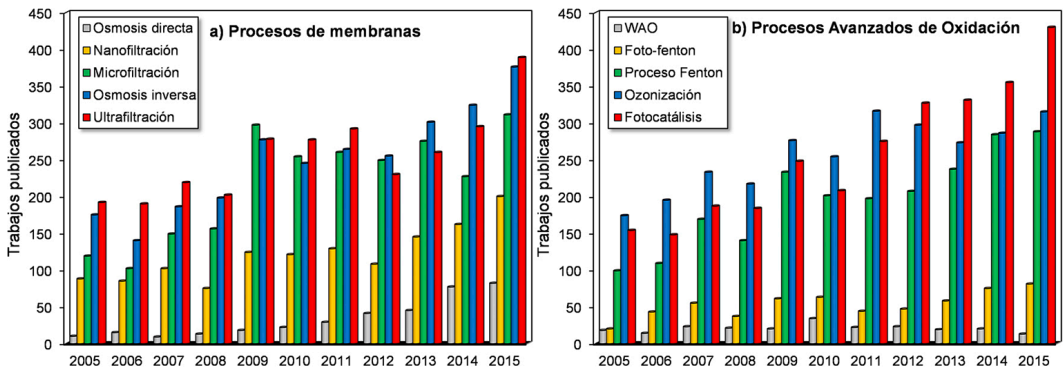


Figura 1. Trabajos publicados durante la última década en tratamiento de aguas utilizando diferentes: a) procesos de membranas y b) procesos avanzados de oxidación (Fuente usada: Scopus).

concentrados en la fase de rechazo o retenidos/adsorbidos en la superficie y/o estructura de la membrana.

La eliminación y desintoxicación de los contaminantes emergentes se puede alcanzar mediante el uso de los procesos avanzados de oxidación (AOPs-*advanced oxidation processes*), ya que los tratamientos convencionales de oxidación tampoco han demostrado ser eficientes con este tipo de compuestos (Oller et al. 2011). Los procesos AOPs se basan en la producción de especies radicalarias de oxígeno altamente reactivas como los radicales hidroxilo (HO^\bullet) por la acción de diferentes reactivos como aire, ozono y peróxido de hidrogeno. Estos radicales tienen la capacidad de oxidar y mineralizar los compuestos orgánicos y también de destruir patógenos, incluyendo virus y bacterias (Tsydenova et al. 2015). Algunos de los procesos AOPs más empleados son la oxidación húmeda (WAO-*wet air oxidation*), proceso Fenton, ozonización, fotocátalisis o bien la combinación de alguna de estas técnicas, como es el caso del foto-Fenton. En la mayoría de los casos, existe un interés creciente en el uso de estas tecnologías para el tratamiento de aguas debido a su alta eficiencia y en general, su simplicidad y bajo coste (Figura 1b).

Este capítulo recoge algunos aspectos generales relacionados con el empleo de catalizadores y membranas para la purificación y tratamiento de aguas. También se describen brevemente algunos conceptos generales como las técnicas de preparación, posibles modos de operación, factores que producen su desactivación, etc.

2. Catalizadores

De acuerdo con la IUPAC, un catalizador es toda aquella sustancia que en pequeñas proporciones produce un incremento en la velocidad de una reacción química y además no es consumido

durante el transcurso de la misma. Por tanto, un catalizador no es un reactivo, aunque puede sufrir transformaciones transitorias durante el ciclo catalítico, las cuales no pueden ser permanentes, ya que producirían la desactivación del catalizador. Un catalizador puede actuar acelerando el proceso o bien retardándolo (inhibidores). Además, se pueden distinguir entre procesos catalíticos heterogéneos, homogéneos y enzimáticos. En los primeros, el catalizador se encuentra en una fase diferente a la de los reactivos. Normalmente, el catalizador es un sólido poroso caracterizado por la presencia de unos sitios activos sobre su superficie, mientras que los reactivos son fluidos (líquidos o gases). En una reacción homogénea, el catalizador y los reactivos se encuentran en la misma fase. Este es el caso por ejemplo de la hidrólisis de esteres catalizada por ácidos minerales, dónde los reactivos y el catalizador están disueltos en la fase acuosa. Por su parte, la catálisis enzimática (o biocatalizadores) se considera en un estado intermedio entre los procesos homogéneos y heterogéneos, ya que aunque las enzimas y los reactivos se disponen en la misma fase (disolución), éstas constan de centros activos en sus estructuras, los cuales son los máximos responsables de su alta especificidad y selectividad.

Los catalizadores son sumamente importantes en la industria química, ya que al acelerar los procesos pueden reducir drásticamente los costes de fabricación. Además, existen determinadas reacciones químicas que aunque son termodinámicamente favorables, su velocidad de reacción es tan pequeña que éstas no tienen lugar. En estos casos, el catalizador modifica la ruta de reacción por otra en la que se forman especies transitorias, que serán transformadas en el producto final. En realidad, una reacción catalizada no deja de ser una secuencia de etapas elementales, continuamente repetidas y en las que el catalizador es regenerado después de cada ciclo catalítico. Otro parámetro importante a tener en

cuenta es la energía de activación (E_a) necesaria para que tenga lugar la reacción. De tal manera que a mayor E_a , mayor es la barrera a superar y más lenta será la velocidad de reacción. El papel del catalizador será la de minimizar esta E_a tanto como sea posible, incrementando así la velocidad de reacción.

La selección de un catalizador deber ser pues determinada por una conjunción de aspectos, tanto químicos como no químicos. En el aspecto químico, la actividad y selectividad definen el comportamiento catalítico global del catalizador, que a su vez depende de la interacción de los reactivos con el catalizador, y por tanto, de factores como la porosidad, química superficial, etc. Otros parámetros, tales como la estabilidad, relacionados también con dichas características, condicionan, por ejemplo, el tipo de reactor a usar. Entre los factores no-químicos, se consideran aspectos como la resistencia mecánica, el precio de la materia prima, etc. La conversión está relacionada con la actividad del catalizador y se define como la fracción de reactivo transformada en producto, mientras que la selectividad indica la proporción del reactivo que es transformado en un producto específico. El parámetro más importante que va a definir el comportamiento de un catalizador es la selectividad, ya que no es rentable transformar los reactivos en productos sin valor. Un catalizador debe ser fabricado a partir de un material barato mediante técnicas asequibles, tener una alta actividad, selectividad y estabilidad, así como una apropiada morfología y resistencia mecánica.

2.1. Tipos de sólidos porosos

Como se ha comentado anteriormente, el comportamiento del catalizador depende de su interacción con el reactivo. La catálisis es un proceso superficial, y por tanto, a priori, los catalizadores deben tener alta área. No obstante, la clave está en que dicha área sea accesible a los reactivos y no se

dificulte la salida de los productos, es decir, depende de la distribución de tamaño de poros.

Los sólidos porosos pueden ser empleados en una reacción química bien como catalizadores másicos o como soportes de fases activas. Entre los sólidos porosos más populares en la industria química, destacan las zeolitas, los materiales de carbón y más recientemente, las estructuras metal-orgánicas (MOFs-*metal organic frameworks*) (Figura 2).

Las zeolitas son sólidos cristalinos microporosos con estructuras bien definidas y constituidas generalmente por átomos de silicio, aluminio y oxígeno en su red y cationes, agua y/u otras moléculas ubicados dentro de sus poros (Figura 2a). La estructura de red está basada principalmente por unidades tetraédricas de silicio (SiO_4^{2-}) y/o aluminio, los cuales se unen por sus vértices (oxígenos) para dar lugar a toda una variedad de estructuras con diferentes cavidades y/o canales diseñados para permitir la entrada de moléculas pequeñas. En este sentido, se pueden preparar zeolitas con muy diversos tamaños de poros para específicas aplicaciones, de hecho ya son conocidas más de 130 estructuras. La actividad catalítica de este tipo de materiales está generalmente relacionada con el carácter superficial ácido-base, ya que pueden actuar como ácidos de Lewis (aceptores de electrones) y ácidos tipo Brønsted (donadores de protones). Por cada tetraedro enlazado al átomo de aluminio existe un hidrógeno ácido enlazado a los grupos hidroxilo y que actúa como un sitio activo distribuido uniformemente a lo largo de la estructura de la zeolita. La fortaleza intrínseca de estos sitios ácidos tipo Brønsted se puede modificar en función de la relación silicio/aluminio presente en la estructura.

Durante los últimos años ha emergido otro grupo de sólidos porosos, que están despertando el interés de la comunidad científica, aunque son aún poco usados industrialmente, los MOFs. Estos compuestos están constituidos por iones metálicos

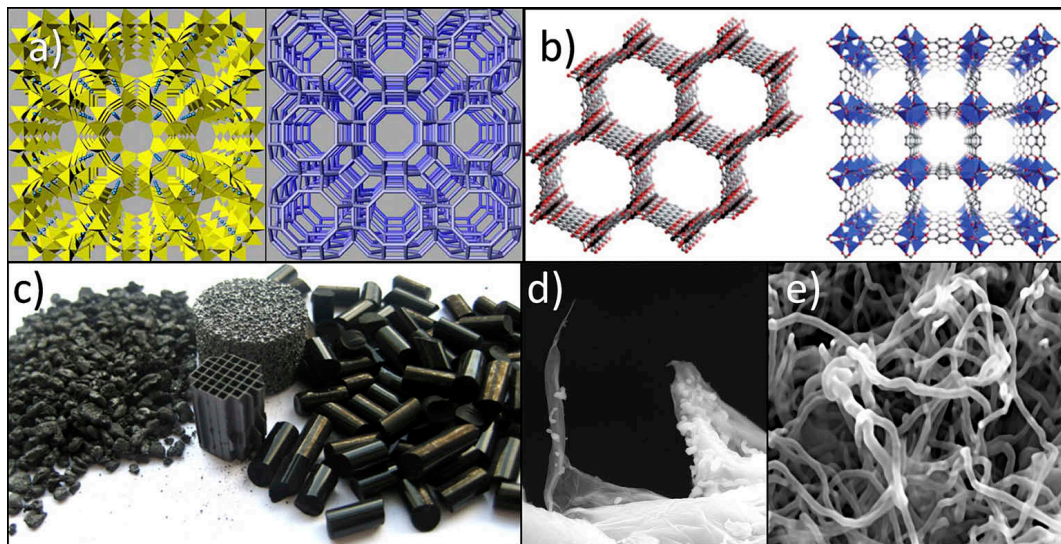


Figura 2. Tipos de catalizadores usados en diferentes aplicaciones: a) zeolitas; b) MOFs; y c, d y e) materiales de carbón con diferentes macro- y nano-estructuras.

y *clusters* coordinados a moléculas orgánicas (ligandos) para formar una red de coordinación con estructuras mono-, bi- o tridimensionales, que contienen espacios, cavidades o poros, de manera análoga a las zeolitas. Los MOFs son materiales muy interesantes en diversas aplicaciones la purificación y separación de gases, sensores y el almacenamiento de gases (ej. hidrógeno, metano y dióxido de carbono), como en los casos de COP-27 (Ni) y el MOF-5 (Figura 2b). Este tipo de materiales son estudiados en detalle en un Capítulo específico dentro de este libro.

Los materiales de carbón también son sólidos porosos típicamente usados como catalizadores y soportes de catalizadores, incluyendo metales nobles, óxidos metálicos o complejos de metales de transición. Se pueden encontrar una amplia variedad de materiales de carbón comerciales preparados a partir de diferentes materias primas, como carbón mineral (antracita), lignina, madera, huesos de

aceituna, petróleo y en ocasiones, polímeros sintéticos. Algunas de sus propiedades más interesantes son: baja densidad, químicamente inertes, alta resistencia mecánica, estabilidad química, elevada superficie específica, química superficial fácilmente modificable y en general, son materiales baratos, puesto que se pueden obtener a partir de residuos lignocelulósicos, plásticos y desechos. Por supuesto, las estructuras avanzadas como grafenos, CNTs, etc son más caros. 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, como describiremos más adelante. Además estos materiales tienen la capacidad de ser preparados con diferentes macroestructuras como en polvo, granulares, monolitos, telas, fibras, recubrimientos, espumas y pellets (Figura 2c), ajustando simultáneamente su nanoestructura como nanofibras helicoidales, ramificadas o alineadas, nanotubos de pared simple (SWCNTs-*single-walled carbon nanotubes*) o pared múltiple (MWCNTs-*multi-walled carbon nanotubes*) y nanoláminas como en el grafeno (Figuras 2d y e).

2.2. Métodos de preparación de catalizadores

Como se ha comentado, la catálisis se desarrolla en los centros activos presentes en la superficie del sólido. En los catalizadores metálicos soportados, cada átomo metálico superficial corresponde a un centro activo (siempre que sea accesible y tenga la fortaleza necesaria), dando 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. 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 siempre es un factor negativo, ya que algunas reacciones son sensibles a la estructura del catalizador, es decir, se producen solo cuando el ordenamiento superficial de los átomos es el adecuado (ej. en determinados planos cristalográficos). Obviamente, en este tipo de reacciones sensibles a la estructura, la conversión disminuye al aumentar la dispersión, ya que con ello se dificulta la formación de dichos planos (Maldonado-Hódar y Morales-Torres 2014).

Para preparar catalizadores metálicos soportados en materiales porosos se utilizan una 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 sólido, 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, soportes con elevada área superficial y porosidad bien definida permiten obtener una alta dispersión de la fase activa (Duarte et al. 2009). La dispersión de la fase activa depende además de las interacciones entre la superficie del soporte 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. (Leon y Leon et al. 1992, Rodríguez-reinoso 1998, Rodríguez-Reinoso y Sepúlveda-Escribano 2009).

La sinterización de las partículas metálicas depositadas depende de la química superficial del soporte y de las condiciones de pretratamiento. Así, por ejemplo, los grupos superficiales oxigenados influyen la dispersión del Pt

al preparar catalizadores Pt/carbón, aunque este hecho es aún motivo de controversia. Algunos estudios señalan que la oxidación del soporte tiene un efecto negativo sobre la dispersión del Pt, independientemente del precursor usado (Román-Martínez et al. 1995), otros estudios observaron que este efecto adverso se produce solo con 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-} (Fraga et al. 2002). Por otro lado, otros trabajos apuntan al efecto positivo de la oxidación sobre la dispersión, favoreciendo el anclaje de especies $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (Sepulveda-Escribano et al. 1998). En general, los grupos superficiales oxigenados básicos anclan especies aniónicas y evitan la sinterización (Derbyshire et al. 1986, Prado-Burguete et al. 1989) 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 (Coloma et al. 1997, Morales-Torres et al. 2010a), 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. Es de destacar que la superficie de los materiales de carbón es menos reactiva (más inerte) que la de otros soportes inorgánicos (alúmina, titania, etc.) en parte debida al carácter básico y la escasa funcionalización de la capas grafénicas que los forman. Este carácter inerte hace que las interacciones entre el soporte y la fase activa sean más débiles, permitiendo el estudio del comportamiento catalítico de metales y promotores sin efectos indeseables del soporte. Además, este carácter inerte disminuye también la deposición de coque (desactivación) en los catalizadores soportados sobre materiales de carbón (de Beer et al. 1984) respecto a los óxidos inorgánicos de naturaleza ácida.

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.

2.2.1. 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 soporte. 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.

2.2.2. 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 soporte queda en una suspensión del precursor durante el periodo de tiempo necesario hasta alcanzar la capacidad de adsorción. 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*.

2.2.3. Deposición-precipitación

En este método también se prepara una disolución del precursor en la que el sólido poroso 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.

2.2.4. Adsorción / deposición desde la fase vapor

Implica el uso de compuestos volátiles, como los carbonilos metálicos o algunos organometálicos, como los acetilacetatos. Generalmente se prepara una mezcla de los dos sólidos (soporte y precursor metálico) que se somete a vacío en una ampolla de vidrio. Una vez desgasificada la mezcla, la ampolla se sella a vacío y se calienta para producir la sublimación del precursor, manteniendo estas condiciones experimentales 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.

2.2.5. 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 porosos 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 (Figueiredo 2013, Freire y Silva 2009).

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 previamente inducidos en el 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 sobre diferentes materiales de carbón. De este modo, se han heterogenizado complejos de Zr (IV), Rh, Ir, Pd, Fe (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) y Mn (III) anclándolos en carbones activados (ACs), CNTs, xerogeles de carbón, etc. (Freire y Silva 2009, L'Argentière et al. 1998, Lemus-Yegres et al. 2006, Mahata et al. 2007, Maia et al. 2009, Silva et al. 2005, Silva et al. 2004).

2.2.6. Pretratamientos y obtención de la fase activa

Después de depositar la sal precursora sobre el soporte, 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 junto con 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, mientras que el tratamiento por vía térmica empleando He produce mejores dispersiones que con H₂ a la misma temperatura (Padilla-Serrano et al. 2005).

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 produce por (i) reducción directa promovida por los electrones fotogenerados por un soporte semiconductor (TiO_2) o (ii) por reducción indirecta, favorecida por compuestos orgánicos presentes sobre dicho semiconductor (Lin y Rajeshwar 1997).

2.3. Desactivación de catalizadores

Los procesos de desactivación del catalizador están relacionados con la pérdida de actividad, selectividad y accesibilidad a los centros activos. 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. La desactivación de los catalizadores, tanto másicos como soportados, 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. Estos procesos se llevan a cabo por distintas causas, las más comunes son enumeradas a continuación:

- a) **Perdida 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 3a). 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 por envenenamiento 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 3b. 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 3c). La sinterización es un proceso irreversible y por tanto la desactivación es permanente.
- d) **Pérdida de fases activas por desgaste mecánico:** Las partículas del soporte se van desgastando y fragmentando bien por la fricción en los reactores agitados o bien por aplastamiento en los lechos fijos (Figura 3d). 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 3e) 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 (Ferro-Garcia et al. 1996).

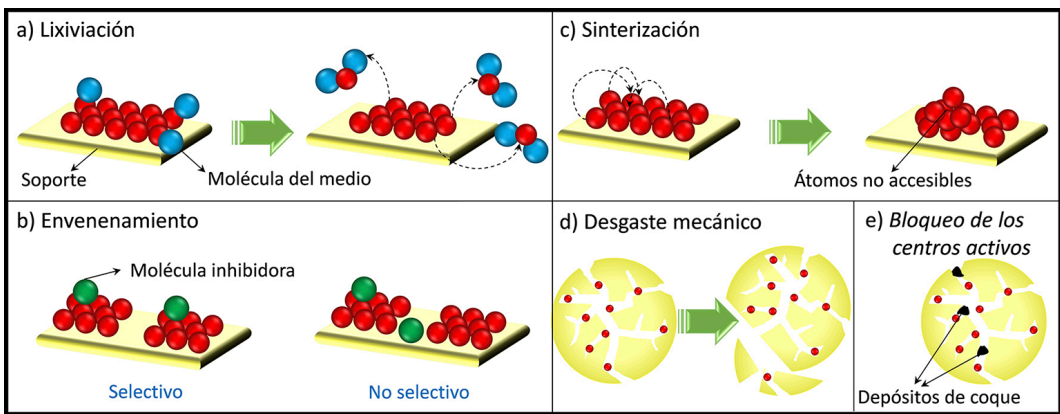


Figura 3. Causas que producen la desactivación de catalizadores.

3. Membranas

Una membrana se define como un film delgado semipermeable que separa dos fases y que actúa como barrera selectiva al transporte de solutos, iones, moléculas y/o partículas (Foundation et al. 1996). Los procesos de membrana llevan a cabo la separación física y fisicoquímica de contaminantes disueltos o dispersos de forma coloidal no deseados y consecuentemente, la purificación de la fase tratada. Este tipo de procesos han experimentado un notable desarrollo en aplicaciones relacionadas con el tratamiento y abastecimiento

de agua doméstica e industrial, así como el de aguas residuales. La importancia de estas operaciones reside principalmente en su aplicación a temperatura ambiente y el uso prácticamente nulo de reactivos añadidos, a diferencia de los procesos convencionales de clarificación, que normalmente requieren la adición de coagulantes y floculantes. Este proceso es fácilmente integrable con otro tipo de tecnologías de tratamiento, lo que unido a la amplia variedad de membranas ha permitido un mayor auge a nivel industrial. Sin embargo, no hay que obviar que estos tipos de procesos, separan únicamente el contaminante de la fase permeado, porque se necesitan de otros procesos para su eliminación o recuperación posterior.

3.1. Tipos de membranas

Las membranas pueden clasificarse en función de distintos parámetros, tales como su estructura (membranas simétricas y asimétricas), mecanismo de separación (membranas porosas, no porosas y de intercambio iónico), composición química (membranas orgánicas e inorgánicas), geometría (membranas laminares, tubulares y fibras huecas), etc. Según su estructura, se pueden distinguir entre membranas isótropas o simétricas y anisótropas o asimétricas (Figura 4):

3.1.1. Membranas isótropas o simétricas

Son aquellas que presentan una estructura porosa homogénea a lo largo de todo su espesor, sin existir zonas de mayor densidad en una o ambas caras de la membrana. Estas membranas simétricas suelen presentar elevadas permeabilidades y un bajo rechazo de sales. Dentro de este grupo podemos diferenciar entre membranas microporosas, membranas densas no-porosas y membranas cargadas eléctricamente.

- **Membranas microporosas:** son estructuras porosas con una distribución de tamaños de poros situada entre 0.01 - 10 μm . Las membranas microporosas se comportan como filtros convencionales, siendo los solutos retenidos por adsorción en las paredes de los poros o por la captura en los estrechamientos de los canales de los poros. Por tanto, la separación de solutos a través de estas membranas se basa fundamentalmente en la exclusión por diferencia de tamaños entre la partícula de soluto y el tamaño, la tortuosidad y la distribución de poros de la membrana, aunque las propiedades químicas también pueden influir durante el proceso de filtración. Este tipo de membranas se pueden fabricar a través de un proceso de inversión de fase, por extrusión y a partir de polímeros no-porosos mediante ataque químico de trazas de ionización por irradiación con iones pesados y/o plasma (Figura 5) (Lalia et al. 2013). Estos métodos de preparación se describirán posteriormente en detalle.
- **Membranas densas o no porosas:** son estructuras sin poros en las que el transporte del permeado se produce por un modelo dual disolución-difusión. De modo que los componentes del permeado se disuelven en la membrana y posteriormente son difundidos a través de la misma por medio de un gradiente interno, sin tener efecto la presión aplicada a diferencia de lo que ocurre en fase gas. En este caso, la separación de solutos está controlada por las diferentes velocidades relativas de transporte, es decir, por la diferente solubilidad y difusividad de los componentes. Este tipo de membranas suelen ser empleadas en los procesos de RO y NF.

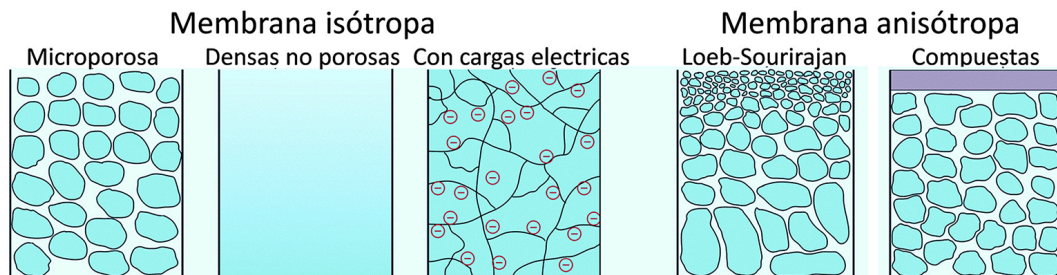


Figura 4. Tipos de membranas atendiendo a su estructura. Adaptada de (Lee et al. 2016).

- **Membranas cargadas eléctricamente:** pueden ser membranas densas no-porosas o membranas microporosas con iones cargados positivamente o negativamente (membranas de intercambio catiónico o aniónico, respectivamente) integrados en las paredes de la membrana. La separación de los componentes de permeado se produce por exclusión de carga, es decir, los solutos con misma carga que la de los iones de las paredes de la membrana son rechazados por repulsión electrostática. La separación también se ve influenciada por la carga y concentración de los iones en la solución, siendo los iones monovalentes peor excluidos que los divalentes. Estas membranas suelen ser empleadas en procesos de electrodiálisis (Lee et al. 2016).

3.1.2. Membranas anisótropas o asimétricas:

En este tipo de estructura, la porosidad, el tamaño de poro o la composición de la membrana varían a lo largo de su espesor. Estas membranas están constituidas por dos capas: una capa activa, que consiste en una película delgada superficial densa o con poros muy pequeños, y un soporte altamente poroso y más grueso. La capa activa controla

selectivamente el paso del disolvente separando los solutos y el soporte ofrece la resistencia mecánica necesaria para ser usada durante la operación. Dependiendo de si la capa activa y el soporte son fabricados del mismo material se pueden distinguir entre membranas de Loeb-Sourirajan (mismo material) y membranas de tipo compuesto o mixtas (capa activa y soporte de diferentes materiales). Las membranas asimétricas compuestas pueden presentar diferentes capas delgadas, recubrimientos o estructuras ensambladas. Los polímeros típicamente usados para la fabricación de este tipo de membranas son acetato de celulosa (CA), poliacrilonitrilo (PAN), polieterimida, polietersulfona (PES), poliamida (PA), policarbonato, polipropileno (PP) y polifluoruro de vinilideno (PVDF) (Pellegrin et al. 2013). La permeabilidad a través de este tipo de membrana depende inversamente del espesor de las membranas. Por tanto, las membranas deben presentar el menor espesor posible siempre y cuando sean mecánicamente estables durante la filtración o aplicación. Los espesores de la capa activa suelen ser de unos pocos nanómetros y con frecuencia son preparadas por el método de polimerización interfacial sobre el soporte.

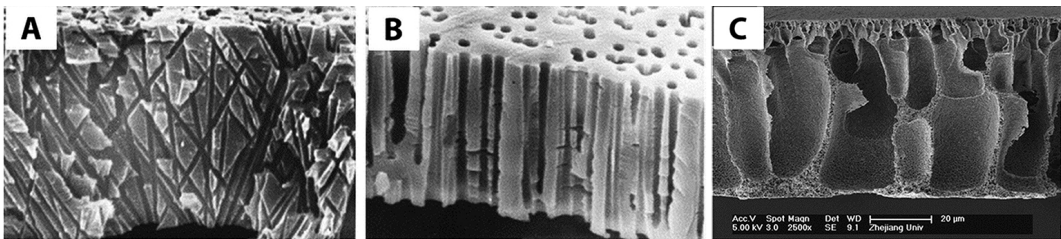


Figura 5. Imágenes transversales de SEM para membranas de: a) policarbonato con canales no-paralelos, b) PP con poros paralelos y c) poliéster-PVDF. Adaptada de (Lee et al. 2016).

3.2. Configuraciones y módulos de membranas

Para que una membrana presente un comportamiento altamente eficiente en un proceso específico debe presentar principalmente una elevada porosidad y el mayor tamaño de poros posible a fin de mejorar la transferencia de masa, reduciendo los fenómenos de desactivación. Sin embargo, un aumento elevado de la porosidad afecta negativamente a la resistencia mecánica tanto en dirección axial como radial de la membrana. Además, las membranas suelen ser empleadas en diferentes configuraciones en función de la geometría en las que fueron fabricadas, es decir, membranas laminares planas, tubulares o las denominadas fibras huecas (*hollow fiber*). Según esto, las membranas se pueden emplear en módulos de placa-bastidor, enrolladas en espiral, módulos tubulares y aquellos específicos para el caso de fibras huecas. Cada una de estas unidades de trabajo presenta componentes específicos, pero en general los módulos constan de membranas, soportes, placas para trabajar con presión y las correspondientes líneas de entrada de alimentación, salida de rechazo o retención y de permeado (AWWA et al., 1996). El objetivo principal de estas diferentes disposiciones es la de aumentar la densidad de empaquetamiento, es decir, aumentar el área efectiva de la membrana en contacto con la disolución, ocupando el menor volumen posible.

Las membranas laminares planas son generalmente colocadas en módulos placa-bastidor (*plate-frame*) y enrolladas en espiral (*spiral-wound*). En los primeros, las membranas son situadas sobre bastidores separados por placas (Figura 6a). La alimentación, impulsada por una bomba, circula a través de los espacios placa-membrana, concentrando el contaminante sobre su superficie y permitiendo recoger el permeado en un colector. La densidad de empaquetamiento es de 100-400 m²/m³ dependiendo del número de membranas

usadas. En los módulos de membranas enrolladas en espiral se utilizan componentes similares, pero la membrana es plegada y enrollada en forma de espiral alrededor de un tubo central colector de permeado (Figura 6b). La densidad de empaquetamiento en estos casos puede ser entre 300-1000 m^2/m^3 dependiendo de la altura del canal central. Ambos módulos permiten obtener altos flujos de alimentación y reducir problemas como los fenómenos de ensuciamiento (*fouling*) y polarización.

Los módulos tubulares (*shell-tube*) están constituidos por carcasas cilíndricas en las que se alojan un número variable de membranas (Figura 6c). En flujo de permeado se produce de manera transversal a lo largo de las paredes de la membrana, la cual está depositada sobre un soporte poroso de papel, fibra de vidrio o acero. Esta es la configuración más popular utilizada en las unidades comerciales de UF, NF y MF. El diámetro de las membranas suele variar entre 1-2 cm con longitudes entorno 13-20 cm, lo que permite alcanzar densidades de empaquetamiento de hasta 300 m^2/m^3 . Este tipo de módulos no permiten reemplazar fácilmente las membranas dañadas como en el caso de los módulos empleados para membranas laminares, lo que supone una desventaja frente a estos.

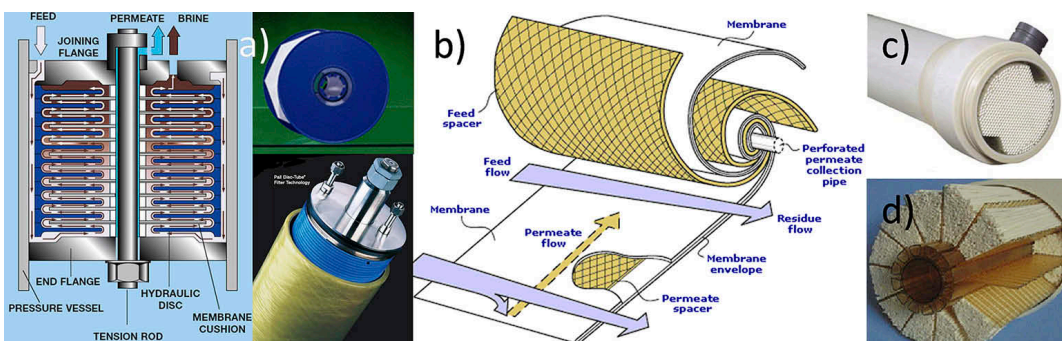


Figura 6. Imágenes y esquemas de diferentes configuraciones de membranas: a) módulos placa-bastidor, b) enrolladas en espiral, c) módulos tubulares y d) empaquetamientos de fibras huecas.

Los módulos de fibras huecas están compuestos por fibras que presentan uno o varios orificios con un diámetro interno de 0.1–0.5 mm y un diámetro externo de hasta 1 mm. Las fibras son agrupadas en una especie de ovillos formados por 500–2000 fibras, llegando a alcanzar densidades de empaquetamiento de 500–9000 m²/m³. Por lo tanto, este tipo de módulos permiten alcanzar las mayores áreas superficies comparado con las membrana laminares dispuestas en configuraciones tanto placa-bastidor o enrolladas en espiral. Además, se puede operar de dos maneras diferentes, dependiendo de si la alimentación circula por el interior de las fibras o por el exterior. Sin embargo, este tipo de módulos presentan algunas desventajas relacionadas con la baja resistencia mecánica de las fibras y su susceptibilidad a la desactivación por sales (*scaling*) (Wang y Chung 2015). La fabricación de fibras huecas con múltiples orificios (*multi-bore*) o con capa doble han demostrado subsanar estos inconvenientes (Li et al. 2002, Zuo et al. 2014).

3.3. Modos de operación

Todos los procesos de filtración de membranas (ej. RO, NF, UF y MF) para el tratamiento y purificación de aguas requieren el uso de una presión externa, si bien hay otros procesos como FO dónde se emplea el gradiente de presión osmótica resultante de la diferencia de concentraciones entre las fases de permeado y de alimentación. En general, existen dos modos de operación con membranas: filtración en línea (*dead-end*) y filtración tangencial (*cross-flow*). En el modo de filtración en línea el permeado es filtrado perpendicularmente a la superficie de la membrana por la aplicación de una presión (Figura 7a). Este modo es el más empleado a escala de laboratorio, e incluso domésticamente, para el tratamiento de aguas con una concentración baja en

partículas o contaminantes. Si la concentración de especies presentes en el agua es elevada, los materiales filtrados pueden acumularse progresivamente sobre la superficie de la membrana, generando una capa y consecuentemente, una disminución de la permeabilidad como consecuencia de una caída de la presión efectiva.

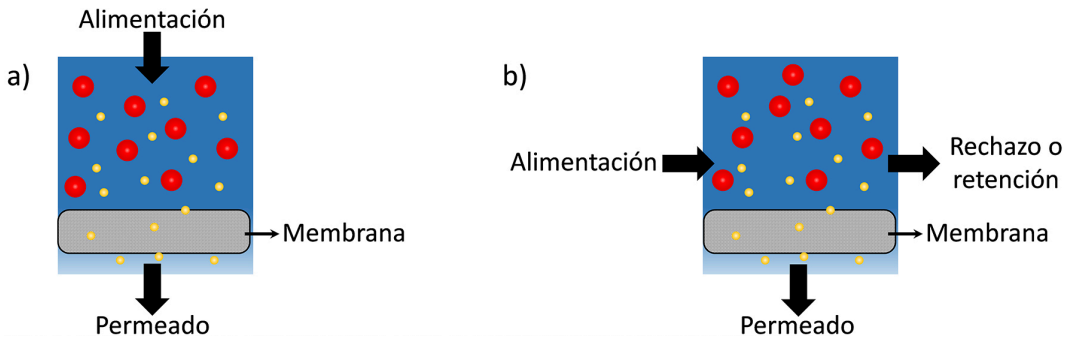


Figura 7. Modos de operación en procesos de filtración con membranas: a) en línea y b) tangencial.

En el caso del modo tangencial, la alimentación se produce de manera paralela a la superficie de la membrana de tal forma que el flujo de permeado es perpendicular al flujo de rechazo (Figura 7b). La aplicación de flujos continuos con regímenes turbulentos reduce la acumulación de especies en la superficie de la membrana, favoreciendo la filtración de aguas con elevadas concentraciones de materiales como las células, macromoléculas o proteínas (Lee et al. 2016). Para el tratamiento de aguas municipales, donde el agua de alimentación presenta una concentración de sólidos o contaminantes en torno al 0.01%, la ventaja de operar en modo tangencial es menos significativa. Además, los costes asociados a la instalación del sistema y de operación son mayores que aquellos necesarios para la operación en línea.

3.4. Técnicas de fabricación

Aunque las membranas se han estudiado desde finales del siglo pasado, el avance tecnológico y principalmente el mejor conocimiento de los materiales, han contribuido significativamente en el desarrollo de las mismas. Para fabricar una membrana es necesario conocer previamente la aplicación y principalmente, el material de su composición, ya que esto va a condicionar las propiedades de transporte y la morfología de la membrana, así como la resistencia térmica, química y mecánica. Existe una gran diversidad de materiales para la fabricación de membranas, algunos de los más utilizados en membranas comerciales de NF, UF y MF son: acetato de celulosa, triacetato de celulosa (TAC), nitrato de celulosa, PA, polieterimida (PEI), PAN, polisulfona, PES, policarbonato, poliéster, PVDF, PP, etc. A continuación se describe brevemente las técnicas más utilizadas en la fabricación de membranas tanto orgánicas (poliméricas) como inorgánicas. Las membranas comerciales basadas en estructuras poliméricas suelen ser las más empleadas en la industria, aunque las membranas compuestas o mixtas han ganado importancia en los últimos años.

3.4.1. Inversión de fase

Es el proceso más empleado para fabricar membranas y el más versátil, dado que permite obtener membranas con diferentes morfologías. En la inversión de fase, la disolución orgánica que contiene el polímero se deposita sobre un soporte y luego es inducido a precipitar generando dos fases: una sólida, que constituye la membrana y otra líquida, atrapada en los poros de la membrana. La separación de fases se puede producir de dos maneras principales: inducida por evaporación y por intercambio de difusión con

la fase líquida, conocida como precipitación por inmersión. La mayor parte de las membranas orgánicas son fabricadas por inversión de fase por inmersión, ya que es un método sencillo y muy versátil, que permite obtener estructuras tanto simétricas como asimétricas. Asimismo se puede utilizar para preparar membranas porosas, como base de las membranas compuestas y para obtener membranas densas.

3.4.2. Estiramiento (stretching)

Las membranas microporosas usadas en MF, UF y MD son fabricadas por el método de extrusión seguidas de la técnica de estiramiento. En esta técnica exenta de disolvente, las partículas de polímero con tamaño homogéneo son calentadas hasta una temperatura próxima a la de fusión, extruidas en láminas delgadas y posteriormente son estiradas para hacerlas porosas. Esta técnica se utiliza en polímeros altamente cristalinos, donde las regiones cristalinas proporcionan la fortaleza mecánica y las partes amorfas constituyen la estructura porosa. El proceso de estiramiento se realiza en dos etapas a diferente temperatura. El estiramiento en frío sirve para crear los microporos en el precursor de la lámina, mientras que el estiramiento a alta temperatura incrementa/controla la estructura porosa final de la membrana. Las propiedades físicas del material como cristalinidad, punto de fusión y fortaleza mecánica, así como los parámetros de síntesis controlan la estructura y las propiedades finales de la membrana (Lalia et al. 2013).

3.4.3. Ataque o grabado químico por trazas nucleares (track-etching)

En este caso, una lámina de material polimérico no-porosa es irradiada con iones de alta energía formando canales

a lo largo de la estructura. En algunos casos, la lámina se puede sumergir en un baño mordiente (ácido o alcalino) para originar poros cilíndricos paralelos. Esta técnica permite un control preciso de la distribución de tamaño de poros, siendo el tamaño y la densidad de los mismos parámetros independientes y controlables desde pocos nanómetros hasta $10\ \mu\text{m}$ y de $1\text{-}10^{10}\ \text{cm}^{-2}$, respectivamente. La porosidad de la membrana se puede controlar principalmente por la duración de la irradiación, mientras que el tamaño de los poros se define por el tiempo del ataque químico y la temperatura.

3.4.4. Aplicación de recubrimientos

Es el método utilizado en la preparación de membranas compuestas de film delgado (*TFC-thin-film composite*) empleadas en RO, FO y NF. Estas membranas están constituidas por dos capas: un soporte poroso, que puede ser fabricado por alguna de las técnicas anteriores, y una capa superficial densa (activa) de otro material. En este tipo de membranas cada una de las capas se puede optimizar por separado. De hecho la capa activa se puede fabricar de manera más uniforme y con menos imperfecciones a partir de diferentes técnicas: recubrimiento en inmersión, polimerización de plasma, introducción de grupos y de puntos activos de polimerización y principalmente, polimerización interfacial. En este último método, una membrana se sumerge en una disolución acuosa de un monómero y posteriormente, se introduce en otro baño con una disolución orgánica del segundo monómero, teniendo lugar la polimerización de ambos monómeros en la interfase de ambas disoluciones y originando una capa muy fina (de pocos nanómetros) sobre la superficie de la membrana. Normalmente la reacción de polimerización se completa con un tratamiento térmico para acelerar el entrecruzamiento.

Para la fabricación de soportes inorgánicos se pueden utilizar métodos de sinterización y sol-gel (cerámicos), lixiviación (SiO_2) y sólo sinterización (metálicos).

3.4.5. Inmovilización del catalizador en la membrana

Como se ha comentado anteriormente el método de inmovilización va a estar influenciado por la aplicación final de la membrana catalítica. El catalizador una vez sintetizado y pre-tratado se podrá depositar bien sobre la superficie de la membrana, incorporar dentro de su estructura porosa interna o bien en ambas zonas. En el caso de una inmovilización superficial se puede optar por métodos sencillos como el recubrimiento por inmersión (*dip-coating*), rotación (*spin-coating*) o pulverización (*spray-coating*). Para la incorporar el catalizador dentro de la matriz polimérica será necesario usar el método de inversión de fase, que permite fácilmente añadir el catalizador en la disolución de polímero antes de su precipitación. Además, para membranas compuestas, el catalizador puede ser integrado tanto en el soporte como en la capa activa o en ambas capas. De este modo se puede modificar cada una de las capas de manera separada.

3.5. Desactivación de membranas

De manera análoga a los catalizadores, existen diversos factores que disminuyen la efectividad de una membrana durante un proceso específico. Las principales causas que influyen sobre la permeabilidad y el rechazo de una membrana son el ensuciamiento (*fouling*) y la polarización de concentración (*CP-concentration polarization*). Además, estos factores van a definir el tiempo de vida de la membrana y serán responsables de discontinuidades durante el proceso, debido a las paradas técnicas necesarias para la sustitución

y/o limpieza de las correspondientes membranas, lo que conlleva costes adicionales.

El ensuciamiento de una membrana ocurre cuando las sustancias presentes en la alimentación son depositadas sobre la superficie de la membrana o adsorbidas en el interior de su estructura porosa, reduciendo así su superficie efectiva y consecuentemente, el flujo de permeado. Existen diferentes tipos de ensuciamiento debidos al bloqueo total, parcial o interno de los poros y/o la creación de una capa superficial formada por las sustancias filtradas (Figura 8). Un aumento de la presión puede aumentar el flujo de permeado en estos casos, pero también acelera el ensuciamiento, llegando incluso a provocar la compactación de la membrana y por tanto, su destrucción. En este sentido, existen otras medidas para disminuir el ensuciamiento de una membrana y que dependen de las condiciones de operación. Así, si el ensuciamiento es superficial, una variación de la dirección del flujo sería suficiente, mientras que la obstrucción de poros internos o deposiciones superficiales persistentes conllevaría al empleo de sustancias químicas de limpieza, ajustar el pH de la alimentación y/o incluir diferentes pretratamientos de la membrana para mejorar su comportamiento frente al ensuciamiento. Por otro lado, la modificación de las propiedades fisicoquímicas de las membranas o incluso su geometría, puede mejorar su resistencia al ensuciamiento. Por ejemplo, se ha demostrado que un aumento de la hidrofiliidad superficial o la fabricación de fibras huecas de pequeño diámetro reducen el riesgo a ensuciamiento, mientras que membranas con altas porosidades y grandes poros sufren antes una reducción de flujo de permeado.

La CP tiene lugar en procesos de filtración que operan de manera tangencial, como es el caso de las RO, FO y UF, ya que en estos casos es difícil evitar la acumulación de componentes de la alimentación sobre la superficie de la membrana. Como

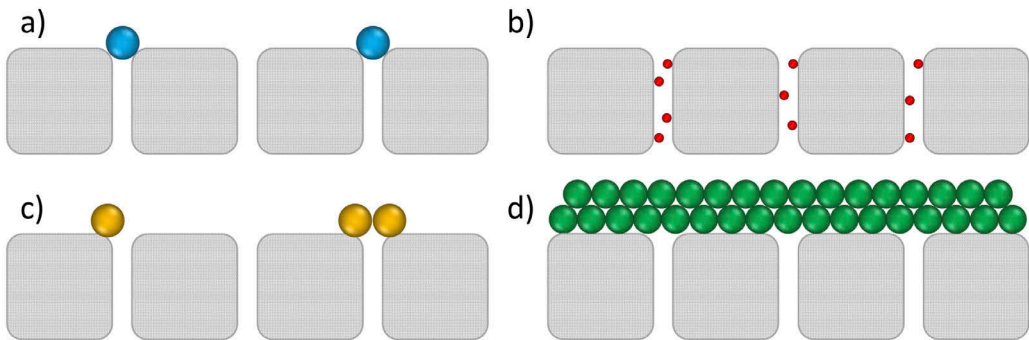


Figura 8. Mecanismos de ensuciamiento (fouling) de membranas porosas: a) bloqueo completo de poros, b) bloqueo interno de poros, c) bloqueo parcial de poros y d) creación de capa superficial.

consecuencia de este fenómeno, se genera un gradiente o polarización de concentración en el lado de la alimentación, que disminuye la eficiencia del proceso. Una CP elevada produce un aumento de la presión osmótica en el lado de la alimentación, disminuyendo el flujo de permeado y favoreciendo la difusión de soluto a través de la membrana, lo que afecta negativamente a su capacidad de rechazo. Para evitar la aparición de este gradiente de concentraciones, se puede aumentar la velocidad de recirculación de la alimentación hasta un régimen turbulento, de manera que arrastre las sustancias acumuladas sobre la superficie de la membrana. En procesos como la FO se suele distinguir también una CP interna que ocurre en la estructura interna de la membrana como consecuencia de los gradientes generados a lo largo de su espesor. A diferencia de la anterior, el efecto de la CP interna no se puede eliminar pero sí disminuir mediante la modificación de las propiedades de la membrana, concretamente el parámetro estructural. En este sentido, membranas delgadas con elevada porosidad y una red de poros poco tortuosa son menos afectadas por la CP interna y por tanto, más eficientes durante el proceso de FO (Shaffer *et al.* 2015b).

4. Tecnologías y procesos para la purificación y el tratamiento de aguas

4.1 Procesos de tratamiento con membranas

Las tecnologías de membranas (ej. MF, UF, NF y RO) para tratamiento de aguas utilizan una diferencia de presión como fuerza impulsora. Estas tecnologías son usadas para separar contaminantes del flujo de permeado (filtración en línea) o concentrarlos en el flujo de rechazo (filtración tangencial). Su clasificación se basa fundamentalmente en la capacidad para separar diferentes tipos de sustancias (partículas, macromoléculas, células, iones, etc.) (Figura 9).

Los procesos de MF y UF actúan como tamices moleculares excluyendo las sustancias en función de su tamaño. Ambos procesos dependen principalmente del tamaño y la distribución de los poros de la membrana y presentan cierta analogía a la filtración clásica de partículas en suspensión, aunque la aplicación de MF y UF se extiende a dispersiones coloidales y disoluciones. En MF se separan partículas suspendidas, coloides y bacterias cuyo tamaño sea superior a $0.1 \mu\text{m}$ y empleando presiones entre 1–5 bar. Las membranas se fabrican de PVDF, PA y materiales cerámicos.

El proceso de UF se utiliza para separar macromoléculas disueltas, proteínas y virus con tamaños comprendidos entre $0.01\text{--}0.1 \mu\text{m}$ y presiones entre 1–8 bar. En este caso, las membranas son clasificadas por su peso molecular de corte (MWCO—*molecular weight cut-off*), que es el peso molecular de proteínas de tipo globular capaz de separar en al menos un 90%. Por lo tanto, las membranas de UF presentan un MWCO de 10–900 KDa. El pH del medio y la estructura de las moléculas (rigidez y linealidad) también afectan a la eficiencia del proceso, ya que macromoléculas lineales y flexibles pueden atravesar membranas con MWCO muy inferior a su peso molecular. En

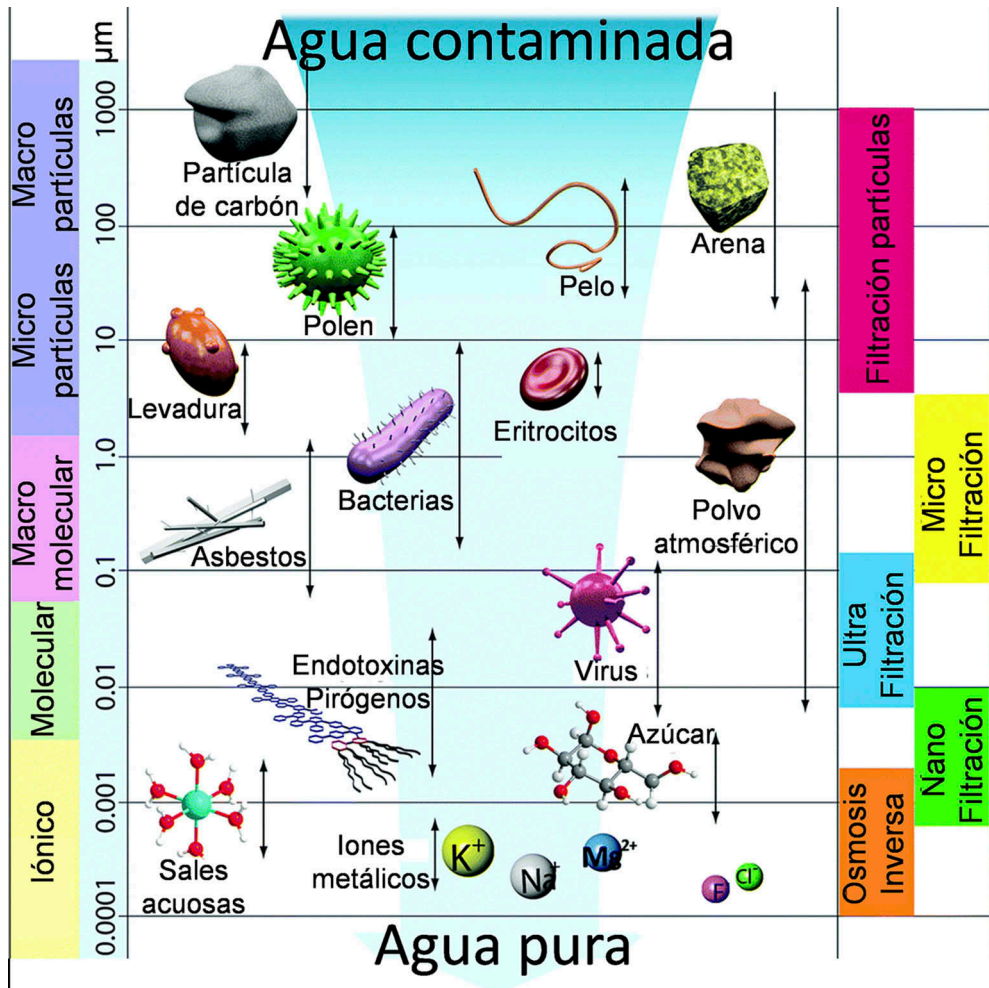


Figura 9. Procesos de filtración con membranas. Adaptada de (Lee et al. 2016).

general, las membranas de UF son del tipo anisótropas Loeb-Sourirajan fabricadas con derivados de celulosa, PAN, PA, polisulfona, PES, PVDF y materiales inorgánicos (TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_3) y se emplean en módulos de membrana enrollada en espiral y fibras huecas. Los módulos tubulares se usan cuando existe un alto grado de ensuciamiento de la membrana, como consecuencia de la separación de macromoléculas y coloides

grandes y la elevada polarización de concentración. El proceso UF se utiliza como tecnología de pretratamiento en el proceso de RO, ya que el alto coste de operación y la desactivación de la membrana impiden que pueda ser usado como tecnología única de tratamiento.

El comportamiento de las membranas de NF se sitúa entre las de UF y RO, siendo capaz de eliminar especies con tamaños entre 0.001-0.01 μm o valores de MWCO de 200–1000 Da. El proceso de NF se utiliza para el tratamiento de aguas con una concentración de sales de 0.2–5 g/L usando presiones de 7–14 bar y para ablandar el agua, ya que tiene la capacidad de excluir iones divalentes (Hilal et al. 2004).

En el proceso RO se produce la separación de especies con tamaños inferiores a 0.001 μm , produciendo agua potable mediante una membrana selectiva. A diferencia de las membranas previamente descritas, las membranas de RO son tan densas que se consideran no-porosas y tienen la capacidad de separar incluso sales inorgánicas, iones metálicos y moléculas orgánicas. El mecanismo de separación en RO se basa en el modelo disolución-difusión, de manera que las especies son transportadas a lo largo de la membrana disolviéndose en su estructura y difundiendo bajo un gradiente de concentración. Por tanto, aunque sea necesaria aplicar cierta presión, el mecanismo de separación se rige por las diferentes solubilidades y difusividades de las especies de la disolución en las paredes de la membrana.

La disolución de alimentación (más concentrada) en RO es filtrada a través de la membrana cuando se aplica un valor de presión superior a la diferencia de presión osmótica, generada por las diferentes concentraciones de sales a ambos lados de la membrana. Por tanto, el flujo de agua a través de la membrana y consecuentemente, el rechazo de sal aumentan con la presión. Sin embargo, un aumento de concentración de sal en la alimentación produce una disminución del rechazo

de sal y del flujo de agua, como consecuencia del aumento de presión osmótica. Un aumento de temperatura produce una disminución del rechazo y un aumento del flujo de agua.

Las membranas de RO son fabricadas de PA, polisulfonas, materiales compuestos y acetato de celulosa, aunque éstas últimas no son activas en la separación de fenol y benceno. En general, las membranas de RO retienen mejor los iones multivalentes que los monovalentes siguiendo este orden para cationes: $\text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^{+} > \text{K}^{+}$; y para aniones: $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{F}^-$.

De manera análoga a la NF, el ensuciamiento de la membrana produce la pérdida de eficiencia del proceso. Las causas más frecuentes son debidas a i) depósitos en la superficie de la membrana de diferentes sales inorgánicas (carbonatos, sulfatos, etc.); ii) sedimentos de partículas como coloides, productos de la corrosión del hierro de las conducciones, etc.; iii) compuestos orgánicos como aceites o grasas presenten en las aguas residuales; y iv) bioensuciamiento debido al crecimiento de microorganismos en la superficie de la membrana (ej. acetato de celulosa o PA). Los agentes de limpieza habitualmente utilizados son: i) ácidos (ej., clorhídrico, fosfórico, cítrico) y agentes quelantes (ej. EDTA, ácido oxálico) para eliminar las sales inorgánicas y los sedimentos de hierro, respectivamente; ii) álcalis combinados con surfactantes para eliminar microorganismos, sedimentos y compuestos orgánicos; y iii) esterilización de las membranas con soluciones de cloro para eliminar microorganismos. Las sucesivas limpiezas terminan degradando las membranas, cuyo tiempo de vida oscila entre 1–2 años pudiendo prolongarse hasta 3 años con un buen programa de limpieza.

La principal aplicación del proceso RO es la producción de agua potable a partir de la desalinización de aguas salobres y agua de mar. Los valores de presión necesarios para el tratamiento de cada agua serán diferentes. En este sentido,

para aguas salobres (2–10 g/L de concentración de sal) será necesario una presión de 14–21 bar para alcanzar un rechazo superior al 90 % con membranas enrolladas en espiral. En cambio, para el tratamiento de agua de mar (30–40 g/L), las presiones deben aumentar hasta 50–70 bar para tener un rechazo superior a 99,3% con módulos de fibras huecas de poliamida. En la actualidad, la aplicación de RO en aguas residuales es sólo viable en industrias de galvanoplastia, de pintura de estructuras metálicas y textil.

4.2. Procesos avanzados de oxidación

Entre las tecnologías encaminadas al tratamiento y eliminación de contaminantes en fase líquida, los procesos avanzados de oxidación (AOPs–*advanced oxidation processes*) son los más importantes. Estos procesos permiten degradar cualquier tipo de sustancia hasta alcanzar concentraciones inferiores a los límites legales, evitando la formación de lodos y la inhibición de microorganismos, problemas típicos en los tratamientos biológicos convencionales. Los AOPs se basan en la generación de radicales libres (HO^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$ y $\text{HO}_2^{\bullet-}$), especies altamente reactivas capaces de atacar y degradar moléculas orgánicas e inorgánicas con constantes de velocidad de reacción muy elevadas, i.e., entre 10^6 – $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. La elevada reactividad de estas especies radicalarias conduce a una elevada conversión y baja selectividad en los AOPs.

En la actualidad existe un amplio número de AOPs, diferenciados por el agente usado para la generación de los radicales. En la Tabla 1 se recogen los AOPs más empleados: la oxidación húmeda, el proceso Fenton, la ozonización y la fotocatálisis, o combinaciones de estos. Aunque existen otros AOPs basados en el uso de ultrasonidos, plasmas no térmicos o métodos electroquímicos, a continuación se analizarán los más populares en el tratamiento de aguas.

Agente generador de radicales	AOPs
Aire (O ₂)	Oxidación húmeda por aire (WAO)
	Oxidación húmeda catalizada (CWAO)
	Oxidación húmeda en medios supercríticos (SWAO)
Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	Proceso Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)
	Oxidación catalítica con H ₂ O ₂ (CWPO)
Radiación (hv)	Fotocatálisis (hv)
	Fotólisis del peróxido de hidrogeno (hv/H ₂ O ₂)
	Foto-Fenton (hv/Fe ₂ ⁺ /H ₂ O ₂)
Ozono (O ₃)	Ozonización en medio alcalino (O ₃ /HO ⁻)
	Ozonización y peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂)
	Foto-ozonización (O ₃ / hv)
	Ozonización catalizada

Tabla 1. Relación de tecnologías basadas en AOPs más empleadas para el tratamiento de aguas.

4.2.1. Oxidación por aire en disolución

La oxidación por aire en disolución (WAO-*wet air oxidation*) es un proceso homogéneo de tratamiento en el que la materia orgánica soluble o en suspensión es oxidada por los radicales generados a partir del oxígeno disuelto procedente de aire inyectado al reactor. Este proceso se suele emplear para aguas con un contenido en materia orgánica entre 0.5-15 g/L de demanda química de oxígeno (DQO) y es auto-térmico para valores de DQO superiores a 20 g/L. Se caracteriza por generar ácidos carboxílicos como productos finales de reacción (fundamentalmente ácido fórmico, acético

y oxálico) en lugar de alcanzar la mineralización total a CO_2 y H_2O . Las cantidades formadas de estos ácidos de bajo peso molecular varían principalmente con las condiciones de operación (presión y temperatura). En el proceso WAO, las temperaturas de trabajo oscilan entre 150-350 °C, mientras que las presiones son 20–200 bar.

El empleo de un catalizador (proceso CWAO-*catalytic wet air oxidation*) permite aumentar la eficiencia del proceso y mineralizar completamente tanto contaminantes orgánicos como inorgánicos (fundamentalmente cianuros y amoníaco) en condiciones de presión (120-250 °C) y temperatura (15-50 bar) más moderadas que en WAO (Kim y Ihm 2011). Este proceso está especialmente indicado para efluentes concentrados con DQO superiores a 10 g/L o con compuestos no biodegradables o tóxicos para los sistemas biológicos. Los catalizadores empleados suelen ser metales u óxidos metálicos soportados. Sin embargo, también materiales basados en carbón tienen la capacidad de catalizar este tipo de reacciones por sí solos y además, adsorber los contaminantes orgánicos de la disolución debido a su alta superficie. El equilibrio entre la adsorción y la oxidación del contaminante están controlados por la química superficial y la porosidad del material. Se han usado carbones comerciales como catalizadores en CWAO de fenol, mostrando altos valores de actividad y mineralización. Aunque durante la reacción se 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 (Cordero et al. 2008), los materiales son baratos y/o fácilmente regenerables.

Los materiales de carbón también se han usado en procesos CWAO de contaminantes nitrogenados, como la anilina y el trinitrofenol (TNP). En este caso, se ha observado un comportamiento catalítico distinto dependiendo del carácter

micro o macro-mesoporoso de los materiales de carbón (Morales-Torres et al. 2011, Morales-Torres et al. 2010b). La mayor contribución a la adsorción corresponde 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 10a) (Morales-Torres et al. 2011). De manera análoga (Figura 10b), al usar carbones con distinto grado de activación en la eliminación de TNP se observa que ésta aumenta con el grado de activación, es decir, al aumentar la superficie. No obstante al analizar la cantidad de nitratos (NO_3^-) formados como subproducto de la oxidación del TNP, i.e. el grado de mineralización del TNP, se pone de manifiesto el efecto contrario. De esta forma, la Figura 10b 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 (C500), con bajos volúmenes de microporos la

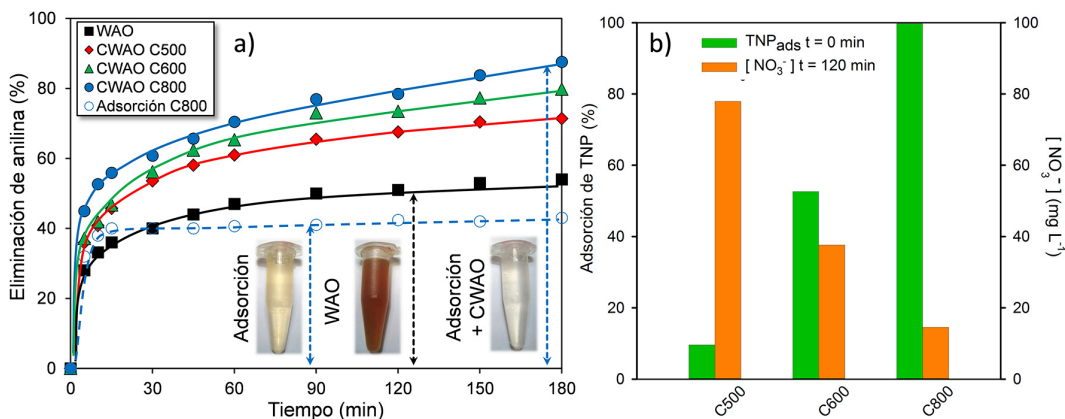


Figura 10. (a) Eliminación de anilina por adsorción, WAO y CWAO usando carbones activados con diferente porosidad. (b) Eliminación de TNP y concentración de nitratos formados tras la oxidación de TNP. Adaptado de (Morales-Torres et al. 2011, Morales-Torres et al. 2010b).

eliminación transcurre principalmente por oxidación catalítica sobre la superficie del carbón (Morales-Torres et al. 2010b).

La química superficial también tiene influencia sobre la actividad de los materiales de carbón en los procesos de oxidación en disolución, aunque existe una 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 (Sousa et al. 2010). Análogamente se observó que MWCNTs con mayor carácter básico (mayor pH_{PZC}) presentan mayor actividad en la CWAO de ácido oxálico (Rocha et al. 2011). Sin embargo, otros autores observaron un mejor comportamiento para MWCNTs oxidados con $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ en el CWAO de fenol como consecuencia de la mayor concentración de grupos funcionales-COOH (Yang et al. 2008).

Los procesos CWAO se han aplicado a la eliminación de diversos contaminantes orgánicos, como fenoles, ácidos carboxílicos, colorantes e incluso efluentes reales. Se han empleado catalizadores soportados basados en óxidos metálicos (Co, Mn, Mo, Cu, Zn y Fe) y metales nobles (Pt, Pd, Ru y Ir), siendo estos últimos los más comunes por presentar mayor actividad y resistencia a la lixiviación, aunque también son más caros y suelen desactivarse por deposición de subproductos o envenenamiento por compuestos halogenados, de azufre y/o fósforo (Kim y Ihm 2011). En general, Ru es uno de los metales nobles más activos en CWAO de fenol (Stüber et al. 2005) y su actividad depende del tipo de soporte donde se deposita. Al estudiar los catalizadores de Ru soportados sobre ZrO_2 , grafito y carbón activado (AC), se observó que el AC mejoraba la mineralización debido a su alta capacidad de adsorción (Castillejos-López et al. 2009). Catalizadores de Pt/AC y Ru/AC fueron también preparados y usados en el tratamiento de un efluente que contenía fenol y amonio. En

este estudio, el catalizador Pt/AC fue de nuevo más activo que los Pt/TiO₂, Pt/Al₂O₃ o Pt/MCM-41 (Cao et al. 2003). Otros estudios indican que los catalizadores metal/carbón son más activos usando soportes mesoporosos, como xerogeles de carbón y MWCNTs (Garcia et al. 2006, Gomes et al. 2004).

También se usaron catalizadores Fe/AC para la mineralización de fenol, mostrando niveles muy bajos de lixiviación del Fe. 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 α -Fe₂O₃ (Quintanilla et al. 2008). Los productos intermedios 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 (Morales-Torres et al. 2011). También se han descrito cambios en el estado de oxidación del metal, aunque sin efectos negativos sobre la actividad y estabilidad del catalizador (Cao et al. 2003, Morales-Torres et al. 2011).

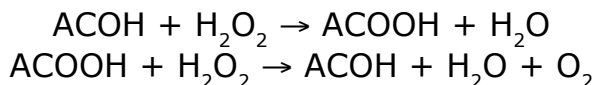
El avance de la reacción de CWAO depende de la dispersión de la fase activa. Usando catalizadores Pt/C para CWAO de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular y anilina, el catalizador con mayor dispersión presentaba la mayor actividad catalítica (Gomes et al. 2005, Morales-Torres et al. 2011). Esta correlación es lineal a tiempos cortos de reacción (Morales-Torres et al. 2011). Este efecto también ha sido descrito para catalizadores Ru/MWCNT (Garcia et al. 2006). Por otro lado, se han usado catalizadores de Cu soportados sobre fibras de carbón activado, MWCNTs y carbón activado (Cao et al. 2003, Hung 2009, Ovejero et al. 2006), encontrando una fuerte dependencia de la actividad con las interacciones CuO-soporte (Hung 2009).

En general, en los procesos de oxidación húmeda, WAO y CWAO, el aire inyectado al reactor debe atravesar una interfase

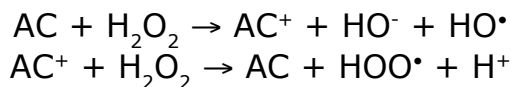
gas-líquido, lo que implica ciertas limitaciones en el diseño de los reactores debido a la velocidad de transferencia de masa. En la oxidación húmeda supercrítica (SWAO) se elimina la diferencia de fases y se consiguen elevadas velocidades de oxidación, que permiten la degradación de compuestos tóxicos y refractarios en tiempos de residencia muy cortos (30-90 s) pero empleando temperaturas muy altas (400-650 °C). Las condiciones supercríticas para el agua son 374 °C y 22064 MPa. Por lo tanto, SWAO sólo se aplica en aguas con DQO mayor a 50 g/L, ya que los elevados costes, el riesgo de corrosión y la posible deposición de sales impiden que el proceso sea económicamente viable en otras condiciones.

4.2.2. Oxidación catalítica con peróxido hidrógeno

Ciertos catalizadores como los materiales de carbón tienen la propiedad de descomponer el H₂O₂. 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 (Rey et al. 2011). El mecanismo aceptado es el siguiente:



De manera reciente, se ha demostrado la formación de especies radicalarias en la disolución (Maldonado-Hódar y Morales-Torres 2014). Por ello, se ha propuesto también otro mecanismo donde el carbón actúa catalizando la transferencia de electrones en un proceso rédox:



donde la generación de radicales hidroxilo, representa una etapa crucial en reacciones de oxidación tipo CWPO (*catalytic wet peroxide oxidation*) o Fenton de diferentes contaminantes. Este radical posee un mayor poder oxidante que el oxígeno, convirtiendo el proceso en un AOP.

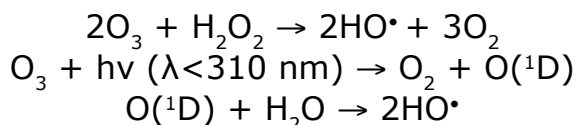
La actividad de los carbones activados usados como catalizadores en reacciones tipo CWPO está favorecida por una disminución de la acidez de su superficie (Gomes et al. 2010). Sin embargo, tras tratamientos de oxidación con ácido sulfúrico, los carbones activados presentaron mayor actividad que los carbones básicos en la degradación de colorantes. Esta mayor actividad fue atribuida a la creación de grupos sulfónicos y tioles (Gomes et al. 2011). En este caso, dado 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 H_2O_2 favoreciendo la formación de radicales hidroxilo.

4.2.3. Ozonización

El ozono (O_3) es un alótropo del oxígeno, altamente oxidante e inestable en agua, capaz de formar radicales a partir de una secuencia de reacciones. La velocidad de generación de radicales aumenta con la auto-descomposición de O_3 en agua a altos valores de pH. La oxidación de contaminantes ocurre a través de dos mecanismos: (i) vía directa, en la que el contaminante reacciona directamente con el ozono disuelto; y (ii) vía indirecta cuando reacciona con radicales hidroxilo generados en la descomposición del O_3 . La principal desventaja de los procesos basados en O_3 es el coste asociado a su producción mediante descarga eléctrica. Además, la presencia de aniones carbonato y bicarbonato en el medio disminuye la eficiencia del proceso, ya que estos

aniones actúan como agentes neutralizantes (*scavengers*) de radicales hidroxilo evitando la reacción de estos con la materia orgánica.

La ozonización también puede ser usada en combinación con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y/o con radiación ultravioleta. La combinación de estos procesos está justificada en el caso de aguas con contaminantes altamente refractarios. En general, el empleo de estos procesos combinados produce un incremento en la velocidad de formación de radicales hidroxilo a partir de diferentes reacciones de descomposición:



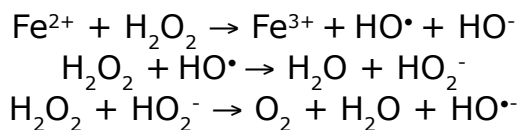
Sin embargo, el método más eficaz es la ozonización catalizada. Los principales catalizadores que se utilizan en este proceso son los óxidos metálicos (MnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3), metales u óxidos soportados ($\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), carbón activado granular (GAC) y sistemas mesoporosos, como los silicatos MCM o SBA. La actividad catalítica está directamente relacionada con la capacidad de descomposición de O_3 disuelto y la consiguiente generación de radicales hidroxilo. La eficacia del proceso va a depender de las propiedades físico-químicas de la superficie catalítica y de su interacción con las especies presentes en la disolución.

En el caso de la ozonización catalizada por carbón activado o catalizadores soportados sobre carbón activado, la interacción física entre contaminante y la alta superficie de estos materiales mejora el rendimiento de ozonización en contaminantes complejos como los pesticidas. El papel catalítico de los materiales de carbón en reacciones de ozonización se basa en dos posibles vías: (i) el carbón actúa como un iniciador de la descomposición, formando radicales

HO• que pasan a la disolución y oxidan el contaminante, siendo así la oxidación un proceso homogéneo, si bien la formación de radicales es heterogénea (Beltrán et al. 2006) 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 (Alvárez et al. 2006), siendo el proceso puramente heterogéneo. Los electrones π deslocalizados y los grupos superficiales básicos tipo cromeno y pirona (Rivera-Utrilla y Sánchez-Polo 2002) o pirrol (Rivera-Utrilla y Sánchez-Polo 2004, Sánchez-Polo et al. 2005) han sido identificados como los sitios activos para la descomposición del O₃ con la formación de radicales hidroxilo.

4.2.4. Proceso Fenton

Una de las reacciones típicas para la oxidación de contaminantes en disolución son los procesos tipo-Fenton basados en la interacción entre el H₂O₂ y las sales de hierro. Estos procesos homogéneos se desarrollan a presión y temperatura ambiente a través de la siguiente secuencia de reacciones:



El reactivo de Fenton es eficaz esencialmente como pretratamiento cuando la carga orgánica del efluente es superior a 500 mg/L de DQO. La eficiencia de este proceso depende de manera significativa del pH del medio, obteniendo las mayores actividades a pH ácidos (pH = 2,8). La pérdida de actividad en medio básico se debe a la formación de especies férricas coloidales que descomponen el H₂O₂ en

oxígeno y agua sin la consecuente formación de radicales. Obviamente, la velocidad de generación de radicales aumenta con la concentración de hierro en el medio. No obstante, el hierro en disolución es en sí mismo un contaminante, por lo que las disoluciones o efluentes tratados (especialmente con altas concentraciones de hierro) no pueden ser vertidos sin un tratamiento adicional con objeto de precipitar el hierro 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. Para ello se prepararon de nuevo catalizadores heterogéneos, típicamente basados en el Fe. Los parámetros a controlar son pues tanto la actividad como la estabilidad de la fase activa, de modo que la lixiviación de la fase metálica sea mínima y consecuentemente, la contaminación adicional del efluente, así como la desactivación del catalizador.

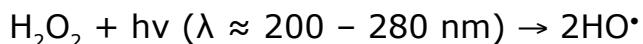
Se ha estudiado el comportamiento catalítico de diversos metales (Fe, Co y Ni) soportados en aerogeles de carbón en la degradación de colorantes usando un reactor discontinuo (Duarte et al. 2009). Los catalizadores preparados por impregnación sobre aerogeles de carbón son más activos que los correspondientes 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/carbón se estudió usando aerogeles de carbón de distinta porosidad, poniendo de manifiesto que la mesoporosidad favorece el grado de dispersión de la fase metálica y con ello la actividad, pero esta disminución del tamaño de partícula favorece simultáneamente la lixiviación (Ramirez et al. 2007). 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 (Duarte et al. 2011), donde se optimiza la dispersión metálica. 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 (Duarte et al. 2012). 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, la mayor actividad y menor lixiviación se obtienen con catalizadores impregnados con acetato ferroso (Duarte et al. 2013). Estos catalizadores Fe/carbón también presentaron una alta capacidad de mineralización del contaminante y buena estabilidad durante al menos tres ciclos consecutivos de oxidación de colorantes en agua (Mesquita et al. 2012).

4.2.5. Procesos fotoquímicos

La fotooxidación directa se trata del proceso fotoquímico para degradar contaminantes orgánicos con el empleo de radiación UV. Sin embargo, la eficiencia de esta tecnología es baja originando productos intermedios de reacción en lugar de la mineralización completa del contaminante. La velocidad de la degradación fotoquímica puede aumentarse mediante el uso combinado de peróxido de hidrógeno u ozono, como se indicó previamente. Estos oxidantes absorben la radiación UV y se descomponen originando radicales. Sin embargo, las velocidades de degradación son sólo altas cuando también

el contaminante absorbe la radiación UV. En el caso de la fotólisis del peróxido de hidrógeno se produce la siguiente reacción:



El uso de fotocatalizadores ha demostrado un enorme potencial para el tratamiento de una amplia variedad de contaminantes en aguas, a un bajo coste y respetando el medio ambiente. Este proceso se basa en la fotoexcitación de un semiconductor como consecuencia de la absorción de radiación electromagnética (UV o Visible). La radiación provoca la excitación de los electrones en la banda de valencia (VB) del semiconductor originando la formación de huecos de elevado potencial de oxidación. En estos pares electrón-hueco tiene lugar la formación de radicales hidroxilo (huecos) o superóxido (electrones) mediante la descomposición del agua o del oxígeno, respectivamente (Figura 11a) (Malato et al. 2009).

El dióxido de titanio (TiO_2) es el semiconductor más usado en fotocatalisis debido a su bajo coste, baja toxicidad, alta eficiencia y estabilidad química. Sin embargo, presenta dos serias limitaciones: (i) la recombinación de portadores de carga fotogenerados (bajo rendimiento fotónico) y (ii) una actividad limitada en la región del Visible del espectro solar, debido a su alta energía de banda prohibida ($E_g = 3.2 \text{ eV}$) (Pastrana-Martínez et al. 2012). Para mejorar las propiedades del TiO_2 (u otro semiconductor) existen diferentes alternativas: soportar partículas metálicas (Pt, Ag, Au y Pd), dopar con heteroátomos (N, F, S y C) o preparar materiales compuestos (Pelaez et al. 2012).

Los materiales de carbón tales como carbones activados, grafito y xerogeles de carbón han demostrado mejorar las propiedades fisicoquímicas de los materiales compuestos

TiO₂-carbón (Faria y Wang 2009), aunque los mejores resultados se han obtenido cuando el TiO₂ ha sido combinado con CNTs (Morales-Torres et al. 2012a, Pastrana-Martínez et al. 2013c), fulerenos (C₆₀) (Pastrana-Martínez et al. 2013c), nanodiamantes (Pastrana-Martínez et al. 2013a), grafeno u óxido de grafeno (GO) (Morales-Torres et al. 2012a, b, Pastrana-Martínez et al. 2014, Pastrana-Martínez et al. 2012), debido a sus excelentes propiedades eléctricas y estructurales. En general, la fase de carbón produce un efecto sinérgico, no solo aporta sitios activos para la adsorción de moléculas

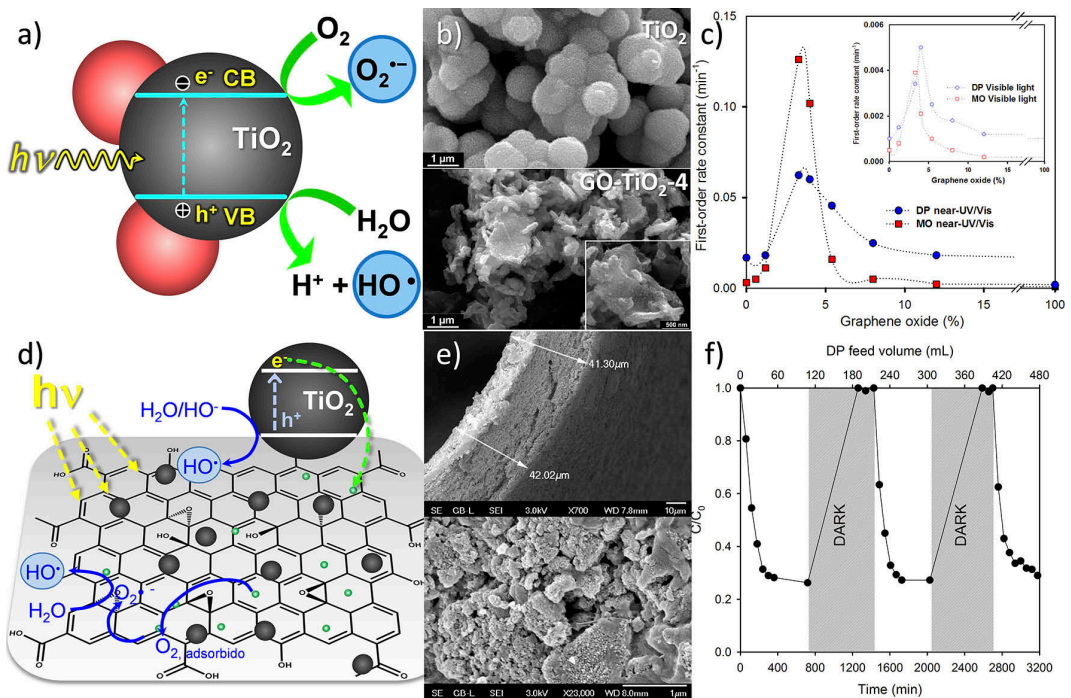


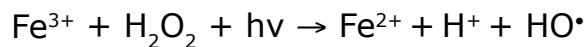
Figura 11. a) Formación de radicales a partir de la fotoexcitación de un semiconductor; b) morfología de TiO₂ y GO-TiO₂-4; c) actividad fotocatalítica de materiales GO-TiO₂ en función de su contenido en GO; d) mecanismo de reacción propuesto; e) morfología de fibras huecas de alginato con GO-TiO₂ y f) actividad en la degradación de difenhidramina en modo continuo. Adaptado de (Morales-Torres et al. 2012a, Pastrana-Martínez et al. 2013d).

orgánicas sino que extiende la capacidad de absorción de luz del TiO_2 hacia longitudes de onda mayores del rango del espectro Visible (Matos et al. 1998).

A diferencia de otros procesos catalíticos, 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. En el caso de materiales compuestos GO-TiO_2 se ha observado como ciertos grupos funcionales oxigenados pueden establecer enlaces Ti-O-C con los grupos hidroxilo del TiO_2 (Morales-Torres et al. 2012b), estabilizando la estructura del material compuesto (Figura 11b) y mejorando su actividad con radiación UV/Vis y sólo Visible. El comportamiento catalítico de estos fotocatalizadores son afectados por el contenido en carbono, presentando el material preparado con un 3,3-4,0% (GO-TiO_2 -4) en peso una actividad incluso superior al fotocatalizador comercial P25 en la degradación de naranja de metilo y difenhidramina con radiación UV/Vis y sólo Visible (Figura 11c). En general, para este tipo de materiales avanzados (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 (Pastrana-Martínez et al. 2013c). Por otro lado, se ha descrito el comportamiento contrario, es decir, que actúe 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 11d) (Lettmann et al. 2001, Pastrana-Martínez et al. 2013c). El material GO-TiO_2 -4 fue también inmovilizado en

fibras huecas porosas de alginato (Figura 11e) mostrando buena actividad y selectividad en la fotodegradación de difenhidramina durante varios ciclos consecutivos de reacción (Figura 11f).

Por último, el proceso de fotocátalisis puede ser combinado con el reactivo Fenton para dar lugar al proceso foto-Fenton, que es usado en el tratamiento de compuestos orgánicos tóxicos de aguas residuales (Tryba et al. 2009). En este AOPs, la velocidad de degradación del contaminante es acelerada por la irradiación de luz UV-Vis (longitudes de onda mayores de 300 nm), al mismo tiempo que se produce la regeneración de la forma reducida del catalizador (Fe^{2+}) mediante la fotólisis de los complejos de Fe^{3+} :



5. Conclusiones y perspectivas futuras

El abastecimiento de agua de calidad, libre de contaminantes emergentes, es un desafío alcanzable mediante el empleo de tecnologías de tratamiento y purificación, que permitan la reutilización del agua. En este sentido, las tecnologías de membranas han demostrado durante años ser efectivas en la eliminación de contaminantes orgánicos, microorganismos, sales inorgánicas, etc. con un coste energético moderado, aunque aún presenta ciertas limitaciones en su escalabilidad industrial y la desactivación por ensuciamiento (*fouling*). Una membrana ideal debe presentar un alto flujo, elevado rechazo, resistente al ensuciamiento, gran estabilidad mecánica, química y térmica y un bajo coste de fabricación. La funcionalización y modificación superficial de membranas compuestas con nanomateriales avanzados permitirá obtener

innovadores materiales con resistencia a la desactivación y actividad filtrante-catalítica.

No obstante, las tecnologías de separación por membranas no permiten la mineralización de contaminantes, siendo necesario recurrir a procesos adicionales. Los procesos avanzados de oxidación han demostrado ser eficientes para la eliminación total de contaminantes. El avance de la nanotecnología con la síntesis de nuevos catalizadores y/o soportes de catalizadores y el desarrollo de la ingeniería de procesos, permite desarrollar nuevos materiales y procesos catalíticos para el tratamiento del agua en función de sus características y de la naturaleza de los contaminantes a eliminar. Para que estos procesos sean competitivos y tengan una mayor aplicación en el tratamiento de aguas urbanas e industriales, será necesario un mayor desarrollo del sector con el fin de fabricar catalizadores y membranas más baratos, que permitan obtener altas eficiencias a costes inferiores.

6. Agradecimientos

SMT agradece la financiación de un contrato post-doctoral (SFRH/BPD/108981/2015) a la Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT, Portugal).

7. Bibliografía

ALVÁREZ, P.M., GARCÍA-ARAYA, J.F., BELTRÁN, F.J., GIRÁLDEZ, I., JARAMILLO, J. and GÓMEZ-SERRANO, V. (2006). «The influence of various factors on aqueous ozone decomposition by granular activated carbons and the development of a mechanistic approach», *Carbon* 44, pp. 3102-3112.

- BELTRÁN, F.J., GARCÍA-ARAYA, J.F. and GIRÁLDEZ, I. (2006). «Gallic acid water ozonation using activated carbon», *Applied Catalysis B: Environmental* 63, pp. 249-259.
- CAO, S., CHEN, G., HU, X. and YUE, P.L. (2003). «Catalytic wet air oxidation of wastewater containing ammonia and phenol over activated carbon supported Pt catalysts», *Catalysis Today* 88, pp. 37-47.
- CASTILLEJOS-LÓPEZ, E., MAROTO-VALIENTE, A., NEVSKAIA, D.M., MUÑOZ, V., RODRÍGUEZ-RAMOS, I. and GUERRERO-RUIZ, A. (2009). «Comparative study of support effects in ruthenium catalysts applied for wet air oxidation of aromatic compounds», *Catalysis Today* 143, pp. 355-363.
- COLOMA, F., SEPULVEDA-ESCRIBANO, A., FIERRO, J.L.G. and RODRÍGUEZ-REINOSO, F. (1997). «Gas phase hydrogenation of crotonaldehyde over Pt/Activated carbon catalysts. Influence of the oxygen surface groups on the support», *Applied Catalysis A: General* 150, pp. 165-183.
- CORDERO, T., RODRÍGUEZ-MIRASOL, J., BEDIA, J., GOMIS, S., YUSTOS, P., GARCÍA-OCHOA, F. and SANTOS, A. (2008). «Activated carbon as catalyst in wet oxidation of phenol: Effect of the oxidation reaction on the catalyst properties and stability », *Applied Catalysis B: Environmental* 81, pp. 122-131.
- DE BEER, V.H.J., DERBYSHIRE, F.J., GROOT, C.K., PRINS, R., SCARONI, A.W. and SOLAR, J.M. (1984). «Hydrodesulphurization activity and coking propensity of carbon and alumina supported catalysts», *Fuel* 63, pp. 1095-1100.
- DERBYSHIRE, F.J., DE BEER, V.H.J., ABOTSI, G.M.K., SCARONI, A.W., SOLAR, J.M. and SKROVANEK, D.J. (1986). «The influence of surface functionality on the activity of carbon-supported catalysts», *Applied Catalysis* 27, pp. 117-131.
- DUARTE, F., MALDONADO-HÓDAR, F.J. and MADEIRA, L.M. (2011). «Influence of the characteristics of carbon

- materials on their behaviour as heterogeneous Fenton catalysts for the elimination of the azo dye Orange II from aqueous solutions», *Applied Catalysis B: Environmental* 103, pp. 109-115.
- DUARTE, F., MALDONADO-HÓDAR, F.J. and MADEIRA, L.M. (2012). «Influence of the particle size of activated carbons on their performance as Fe supports for developing Fenton-like catalysts», *Industrial and Engineering Chemistry Research* 51, pp. 9218-9226.
- DUARTE, F., MALDONADO-HÓDAR, F.J., PEREZ-CADENAS, A.F. and MADEIRA, L.M. (2009). «Fenton-like degradation of azo-dye Orange II catalyzed by transition metals on carbon aerogels», *Applied Catalysis B: Environmental* 85, pp. 139-147.
- DUARTE, F.M., MALDONADO-HÓDAR, F.J. and MADEIRA, L.M. (2013). «Influence of the iron precursor in the preparation of heterogeneous Fe/activated carbon Fenton-like catalysts», *Applied Catalysis A: General* 458, pp. 39-47.
- FARIA, J.L. and WANG, W. (2009). «Carbon materials for catalysis». Serp, P. and Figueiredo, J.L. (eds), pp. 267-307, John Wiley & Sons, New Jersey.
- FERRO-GARCIA, M.A., RIVERA-UTRILLA, J., BAUTISTA-TOLEDO, I. and MORENO-CASTILLA, C. (1996). «Chemical and thermal regeneration of an activated carbon saturated with chlorophenols», *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 67, pp. 183-189.
- FIGUEIREDO, J.L. (2013). «Functionalization of porous carbons for catalytic applications», *Journal of Materials Chemistry A* pp.
- FOUNDATION, A.W.W.A.R., EAUX, L.D. and AFRICA, W.R.C.O.S. (1996). «Water treatment membrane processes», McGraw-Hill, New York.
- FRAGA, M.A., JORDÃO, E., MENDES, M.J., FREITAS, M.M.A., FARIA, J.L. and FIGUEIREDO, J.L. (2002). «Properties of

- Carbon-Supported Platinum Catalysts: Role of Carbon Surface Sites», *Journal of Catalysis* 209, pp. 355-364.
- FREIRE, C. and SILVA, A.R. (2009). «Carbon materials for catalysis». Serp, P. and Figueiredo, J.L. (eds), pp. 267-307, John Wiley & Sons, New Jersey.
- GARCIA, J., GOMES, H.T., SERP, P., KALCK, P., FIGUEIREDO, J.L. and FARIA, J.L. (2006). «Carbon nanotube supported ruthenium catalysts for the treatment of high strength wastewater with aniline using wet air oxidation», *Carbon* 44, pp. 2384-2391.
- GOMES, H.T., MIRANDA, S.M., SAMPAIO, M.J., FIGUEIREDO, J.L., SILVA, A.M.T. and FARIA, J.L. (2011). «The role of activated carbons functionalized with thiol and sulfonic acid groups in catalytic wet peroxide oxidation», *Applied Catalysis B: Environmental* 106, pp. 390-397.
- GOMES, H.T., MIRANDA, S.M., SAMPAIO, M.J., SILVA, A.M.T. and FARIA, J.L. (2010). «Activated carbons treated with sulphuric acid: Catalysts for catalytic wet peroxide oxidation», *Catalysis Today* 151, pp. 153-158.
- GOMES, H.T., SAMANT, P.V., SERP, P., KALCK, P., FIGUEIREDO, J.L. and FARIA, J.L. (2004). «Carbon nanotubes and xerogels as supports of well-dispersed Pt catalysts for environmental applications», *Applied Catalysis B: Environmental* 54, pp. 175-182.
- GOMES, H.T., SERP, P., KALCK, P., FIGUEIREDO, J.L. and FARIA, J.L. (2005). «Carbon supported platinum catalysts for catalytic wet air oxidation of refractory carboxylic acids», *Topics in Catalysis* 33, pp. 59-68.
- GREENLEE, L.F., LAWLER, D.F., FREEMAN, B.D., MARROT, B. and MOULIN, P. (2009). «Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges», *Water Research* 43, pp. 2317-2348.
- HILAL, N., AL-ZOUBI, H., DARWISH, N.A., MOHAMMA, A.W. and ABU ARABI, M. (2004). «A comprehensive review

- of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy», *Desalination* 170, pp. 281-308.
- HUNG, C.M. (2009). «Activity of Cu-activated carbon fiber catalyst in wet oxidation of ammonia solution», *Journal of Hazardous Materials* 166, pp. 1314-1320.
- KIM, K.H. and IHM, S.K. (2011). «Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review», *Journal of Hazardous Materials* 186, pp. 16-34.
- L'ARGENTIÈRE, P.C., CAGNOLA, E.A., LIPRANDI, D.A., ROMÁN-MARTÍNEZ, M.C. and SALINAS-MARTÍNEZ DE LECEA, C. (1998). «Carbon-supported Pd complex as catalyst for cyclohexene hydrogenation», *Applied Catalysis A: General* 172, pp. 41-48.
- LALIA, B.S., KOCHKODAN, V., HASHAIKEH, R. and HILAL, N. (2013). «A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship», *Desalination* 326, pp. 77-95.
- LEE, A., ELAM, J.W. and DARLING, S.B. (2016). «Membrane materials for water purification: design, development, and application», *Environmental Science: Water Research & Technology* pp.
- LEMUS-YEGRES, L., SUCH-BASÁÑEZ, I., DE LECEA, C.S.M., SERP, P. and ROMÁN-MARTÍNEZ, M.C. (2006). «Exploiting the surface -OH groups on activated carbons and carbon nanotubes for the immobilization of a Rh complex», *Carbon* 44, pp. 605-608.
- LEON Y LEON, C.A., SOLAR, J.M., CALEMA, V. and RADOVIC, L.R. (1992). «Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon», *Carbon* 30, pp. 797-811.
- LETTMANN, C., HILDENBRAND, K., KISCH, H., MACYK, W. and MAIER, W.F. (2001). «Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide

- photocatalyst», *Applied Catalysis B: Environmental* 32, pp. 215-227.
- LI, D.F., CHUNG, T.S., WANG, R. and LIU, Y. (2002). «Fabrication of fluoropolyimide/polyethersulfone (PES) dual-layer asymmetric hollow fiber membranes for gas separation», *Journal of Membrane Science* 198, pp. 211-223.
- LIN, W.Y. and RAJESHWAR, K. (1997). «Photocatalytic Removal of Nickel from Aqueous Solutions Using Ultraviolet Irradiated TiO_2 », *Journal of The Electrochemical Society* 144, pp. 2751-2756.
- LUO, Y., GUO, W., NGO, H.H., NGHIEM, L.D., HAI, F.I., ZHANG, J., LIANG, S. and WANG, X.C. (2014). «A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment», *Science of The Total Environment* 473-474, pp. 619-641.
- MAHATA, N., SILVA, A.R., PEREIRA, M.F.R., FREIRE, C., DE CASTRO, B. and FIGUEIREDO, J.L. (2007). «Anchoring of a $[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]$ complex onto mesoporous carbon xerogels», *Journal of Colloid and Interface Science* 311, pp. 152-158.
- MAIA, F., MAHATA, N., JARRAIS, B., SILVA, A.R., PEREIRA, M.F.R., FREIRE, C. and FIGUEIREDO, J.L. (2009). «Jacobsen catalyst anchored onto modified carbon xerogel as enantioselective heterogeneous catalyst for alkene epoxidation», *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 305, pp. 135-141.
- MALATO, S., FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P., MALDONADO, M.I., BLANCO, J. and GERNJAK, W. (2009). «Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends», *Catalysis Today* 147, pp. 1-59.
- MALDONADO-HÓDAR, F.J. and MORALES-TORRES, S. (2014). «Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón». Alvarez-Merino, M.A., Carrasco-Marin, F. and

- Maldonado-Hódar, F.J. (eds), Universidad Internacional de Andalucía (UNIA), Sevilla.
- MATOS, J., LAINE, J. and HERRMANN, J.M. (1998). «Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon», *Applied Catalysis B: Environmental* 18, pp. 281-291.
- MESQUITA, I., MATOS, L.C., DUARTE, F., MALDONADO-HÓDAR, F.J., MENDES, A. and MADEIRA, L.M. (2012). «Treatment of azo dye-containing wastewater by a Fenton-like process in a continuous packed-bed reactor filled with activated carbon», *Journal of Hazardous Materials* 237-238, pp. 30-37.
- MICHAEL, I., RIZZO, L., MCADELL, C.S., MANAIA, C.M., MERLIN, C., SCHWARTZ, T., DAGOT, C. and FATTAKASSINOS, D. (2013). «Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review», *Water Research* 47, pp. 957-995.
- MORALES-TORRES, S., MALDONADO-HÓDAR, F.J., PÉREZ-CADENAS, A.F. and CARRASCO-MARÍN, F. (2010a). «Design of low-temperature Pt-carbon combustion catalysts for VOC's treatments», *Journal of Hazardous Materials* 183, pp. 814-822.
- MORALES-TORRES, S., PASTRANA-MARTÍNEZ, L.M., FIGUEIREDO, J.L., FARIA, J.L. and SILVA, A.M.T. (2012a). «Design of graphene-based TiO₂ photocatalysts-a review», *Environmental Science and Pollution Research* 19, pp. 3676-3687.
- MORALES-TORRES, S., PASTRANA-MARTÍNEZ, L.M., FIGUEIREDO, J.L., FARIA, J.L. and SILVA, A.M.T. (2012b). «Graphene oxide-P25 photocatalysts for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye», *Applied Surface Science* 275, pp. 361-368.
- MORALES-TORRES, S., SILVA, A.M.T., MALDONADO-HÓDAR, F.J., MACHADO, B.F., PÉREZ-CADENAS, A.F., FARIA, J.L.,

- FIGUEIREDO, J.L. and CARRASCO-MARÍN, F. (2011). «Pt-catalysts supported on activated carbons for catalytic wet air oxidation of aniline: Activity and stability», *Applied Catalysis B: Environmental* 105, pp. 86-94.
- MORALES-TORRES, S., SILVA, A.M.T., PÉREZ-CADENAS, A.F., FARIA, J.L., MALDONADO-HÓDAR, F.J., FIGUEIREDO, J.L. and CARRASCO-MARÍN, F. (2010b). «Wet air oxidation of trinitrophenol with activated carbon catalysts: Effect of textural properties on the mechanism of degradation», *Applied Catalysis B: Environmental* 100, pp. 310-317.
- NAIR, R.R., WU, H.A., JAYARAM, P.N., GRIGORIEVA, I.V. and GEIM, A.K. (2012). «Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes», *Science* 335, pp. 442-444.
- NOVOSELOV, K.S., GEIM, A.K., MOROZOV, S.V., JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, S.V., GRIGORIEVA, I.V. and FIRSOV, A.A. (2004). «Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films», *Science* 306, pp. 666-669.
- OLLER, I., MALATO, S. and SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. (2011). «Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review», *Science of The Total Environment* 409, pp. 4141-4166.
- OVEJERO, G., SOTELO, J.L., ROMERO, M.D., RODRÍGUEZ, A., OCAÑA, M.A., RODRÍGUEZ, G. and GARCÍA, J. (2006). «Multiwalled carbon nanotubes for liquid-phase oxidation. Functionalization, characterization, and catalytic activity», *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45, pp. 2206-2212.
- PADILLA-SERRANO, M.N., MALDONADO-HÓDAR, F.J. and MORENO-CASTILLA, C. (2005). «Influence of Pt particle size on catalytic combustion of xylenes on carbon aerogel-supported Pt catalysts», *Applied Catalysis B: Environmental* 61, pp. 253-258.

- PASTRANA-MARTÍNEZ, L.M., MORALES-TORRES, S., CARABINEIRO, S.A.C., BUIJNSTERS, J.G., FARIA, J.L., FIGUEIREDO, J.L. and SILVA, A.M.T. (2013a). «Nanodiamond-TiO₂ composites for heterogeneous photocatalysis», *ChemPlusChem* 78, pp. 801-807.
- PASTRANA-MARTÍNEZ, L.M., MORALES-TORRES, S., KONTOS, A.G., MOUSTAKAS, N.G., FARIA, J.L., DOÑA-RODRÍGUEZ, J.M., FALARAS, P. and SILVA, A.M.T. (2013b). «TiO₂, surface modified TiO₂ and graphene oxide-TiO₂ photocatalysts for degradation of water pollutants under near-UV/Vis and visible light», *Chemical Engineering Journal* 224, pp. 17-23.
- PASTRANA-MARTÍNEZ, L.M., MORALES-TORRES, S., LIKODIMOS, V., FALARAS, P., FIGUEIREDO, J.L., FARIA, J.L. and SILVA, A.M.T. (2014). «Role of oxygen functionalities on the synthesis of photocatalytically active graphene-TiO₂ composites», *Applied Catalysis B: Environmental* 158-159, pp. 329-340.
- PASTRANA-MARTÍNEZ, L.M., MORALES-TORRES, S., LIKODIMOS, V., FIGUEIREDO, J.L., FARIA, J.L., FALARAS, P. and SILVA, A.M.T. (2012). «Advanced nanostructured photocatalysts based on reduced graphene oxide-TiO₂ composites for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye», *Applied Catalysis B: Environmental* 123-124, pp. 241-256.
- PASTRANA-MARTÍNEZ, L.M., MORALES-TORRES, S., PAPAGEORGIOU, S.K., KATSAROS, F.K., ROMANOS, G.E., FIGUEIREDO, J.L., FARIA, J.L., FALARAS, P. and SILVA, A.M.T. (2013c). «Photocatalytic behaviour of nanocarbon-TiO₂ composites and immobilization into hollow fibres», *Applied Catalysis B: Environmental* 142-143, pp. 101-111.
- PASTRANA-MARTÍNEZ, L.M., MORALES-TORRES, S., PAPAGEORGIOU, S.K., KATSAROS, F.K., ROMANOS, G.E., FIGUEIREDO, J.L., FARIA, J.L., FALARAS, P. and SILVA,

- A.M.T. (2013d). «Photocatalytic behaviour of nanocarbon-TiO₂ composites and immobilization into hollow fibres», *Applied Catalysis B: Environmental* 142-143, pp. 101-111.
- PELAEZ, M., NOLAN, N.T., PILLAI, S.C., SEERY, M.K., FALARAS, P., KONTOS, A.G., DUNLOP, P.S.M., HAMILTON, J.W.J., BYRNE, J.A., O'SHEA, K., ENTEZARI, M.H. and DIONYSIOU, D.D. (2012). «A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications», *Applied Catalysis B: Environmental* 125, pp. 331-349.
- PELLEGRIN, M.-L., AGUINALDO, J., ARABI, S., SADLER, M.E., MIN, K., LIU, M., SALAMON, C., GREINER, A.D., DIAMOND, J., MCCANDLESS, R., OWERDIECK, C., WERT, J. and PADHYE, L.P. (2013). «Membrane Processes», *Water Environment Research* 85, pp. 1092-1175.
- PRADO-BURGUETE, C., LINARES-SOLANO, A., RODRIGUEZ-REINOSO, F. and DE LECEA, C.S.-M. (1989). «The effect of oxygen surface groups of the support on platinum dispersion in Pt/carbon catalysts», *Journal of Catalysis* 115, pp. 98-106.
- QUINTANILLA, A., MENÉNDEZ, N., TORNERO, J., CASAS, J.A. and RODRÍGUEZ, J.J. (2008). «Surface modification of carbon-supported iron catalyst during the wet air oxidation of phenol: Influence on activity, selectivity and stability», *Applied Catalysis B: Environmental* 81, pp. 105-114.
- RAMIREZ, J.H., MALDONADO-HÓDAR, F.J., PÉREZ-CADENAS, A.F., MORENO-CASTILLA, C., COSTA, C.A. and MADEIRA, L.M. (2007). «Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts», *Applied Catalysis B: Environmental* 75, pp. 312-323.
- REY, A., ZAZO, J.A., CASAS, J.A., BAHAMONDE, A. and RODRIGUEZ, J.J. (2011). «Influence of the structural and surface characteristics of activated carbon on the catalytic

- decomposition of hydrogen peroxide», *Applied Catalysis A: General* 402, pp. 146-155.
- RIBEIRO, A.R., NUNES, O.C., PEREIRA, M.F.R. and SILVA, A.M.T. (2015). «An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU», *Environment International* 75, pp. 33-51.
- RIVERA-UTRILLA, J. and SÁNCHEZ-POLO, M. (2002). «Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase», *Applied Catalysis B: Environmental* 39, pp. 319-329.
- RIVERA-UTRILLA, J. and SÁNCHEZ-POLO, M. (2004). «Ozonation of naphthalenesulphonic acid in the aqueous phase in the presence of basic activated carbons», *Langmuir* 20, pp. 9217-9222.
- RIVERA-UTRILLA, J., SÁNCHEZ-POLO, M., FERRO-GARCÍA, M.Á., PRADOS-JOYA, G. and OCAMPO-PÉREZ, R. (2013). «Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review», *Chemosphere* 93, pp. 1268-1287.
- ROCHA, R.P., SOUSA, J.P.S., SILVA, A.M.T., PEREIRA, M.F.R. and FIGUEIREDO, J.L. (2011). «Catalytic activity and stability of multiwalled carbon nanotubes in catalytic wet air oxidation of oxalic acid: The role of the basic nature induced by the surface chemistry», *Applied Catalysis B: Environmental* 104, pp. 330-336.
- RODRÍGUEZ-REINOSO, F. (1998). «The role of carbon materials in heterogeneous catalysis», *Carbon* 36, pp. 159-175.
- RODRÍGUEZ-REINOSO, F. and SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A. (2009). «Carbon materials for catalysis». Serp, P. and Figueiredo, J.L. (eds), pp. 131-155, John Wiley & Sons, New Jersey.

- ROMÁN-MARTÍNEZ, M.C., CAZORLA-AMORÓS, D., LINARES-SOLANO, A., DE LECEA, C.S.-M., YAMASHITA, H. and ANPO, M. (1995). «Metal-support interaction in Pt/C catalysts. Influence of the support surface chemistry and the metal precursor», *Carbon* 33, pp. 3-13.
- SÁNCHEZ-POLO, M., VON GUNTEN, U. and RIVERA-UTRILLA, J. (2005). «Efficiency of activated carbon to transform ozone into ·OH radicals: Influence of operational parameters», *Water Research* 39, pp. 3189-3198.
- SEPULVEDA-ESCRIBANO, A., COLOMA, F. and RODRÍGUEZ-REINOSO, F. (1998). «Platinum catalysts supported on carbon blacks with different surface chemical properties», *Applied Catalysis A: General* 173, pp. 247-257.
- SHAFFER, D.L., WERBER, J.R., JARAMILLO, H., LIN, S. and ELIMELECH, M. (2015a). «Forward osmosis: Where are we now?», *Desalination* 356, pp. 271-284.
- SHAFFER, D.L., WERBER, J.R., JARAMILLO, H., LIN, S. and ELIMELECH, M. (2015b). «Forward osmosis: Where are we now?», *Desalination* 356, pp. 271-284.
- SILVA, A.R., FIGUEIREDO, J.L., FREIRE, C. and DE CASTRO, B. (2005). «Copper(II) acetylacetonate anchored onto an activated carbon as a heterogeneous catalyst for the aziridination of styrene», *Catalysis Today* 102-103, pp. 154-159.
- SILVA, A.R., FREIRE, C. and DE CASTRO, B. (2004). «Jacobsen catalyst anchored onto an activated carbon as an enantioselective heterogeneous catalyst for the epoxidation of alkenes», *Carbon* 42, pp. 3027-3030.
- SOUSA, J.P.S., SILVA, A.M.T., PEREIRA, M.F.R. and FIGUEIREDO, J.L. (2010). «Wet air oxidation of aniline using carbon foams and fibers enriched with nitrogen», *Separation Science and Technology* 45, pp. 1546-1554.
- STÜBER, F., FONT, J., FORTUNY, A., BENGOA, C., EFTAXIAS, A. and FABREGAT, A. (2005). «Carbon materials and catalytic

- wet air oxidation of organic pollutants in wastewater», *Topics in Catalysis* 33, pp. 3-50.
- SUBRAMANI, A. and JACANGELO, J.G. (2015). «Emerging desalination technologies for water treatment: A critical review», *Water Research* 75, pp. 164-187.
- SURWADE, S.P., SMIRNOV, S.N., VLASSIOUK, I.V., UNOCIC, R.R., VEITH, G.M., DAI, S. and MAHURIN, S.M. (2015). «Water desalination using nanoporous single-layer graphene», *Nat Nano* 10, pp. 459-464.
- TRYBA, B., PISZCZ, M., GRZMIL, B., PATTEK-JANCZYK, A. and MORAWSKI, A.W. (2009). «Photodecomposition of dyes on Fe-C-TiO₂ photocatalysts under UV radiation supported by photo-Fenton process», *Journal of Hazardous Materials* 162, pp. 111-119.
- TSYDENOVA, O., BATOEV, V. and BATOEVA, A. (2015). «Solar-Enhanced Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Simultaneous Removal of Pathogens and Chemical Pollutants», *International Journal of Environmental Research and Public Health* 12, pp. 9542.
- WANG, P. and CHUNG, T.-S. (2015). «Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring», *Journal of Membrane Science* 474, pp. 39-56.
- YANG, S., LI, X., ZHU, W., WANG, J. and DESCORME, C. (2008). «Catalytic activity, stability and structure of multi-walled carbon nanotubes in the wet air oxidation of phenol», *Carbon* 46, pp. 445-452.
- ZUO, G., GUAN, G. and WANG, R. (2014). «Numerical modeling and optimization of vacuum membrane distillation module for low-cost water production», *Desalination* 339, pp. 1-9.

CAPÍTULO III

Xerogeles silíceos híbridos

*Julián J. Garrido, Asunción Luquin y Jesús C. Echeverría
Universidad Pública de Navarra*

1. Introducción

Existen diversas vías para la obtención de materiales híbridos orgánico-inorgánico nanoestructurados. El proceso sol-gel se sitúa, junto con la síntesis hidrotérmica, en una ruta que incluye un conjunto de vías químicas suaves y versátiles que conducen a redes híbridas amorfas muy versátiles, a partir de alcóxidos y haluros (Sánchez, 2010). Los xerogeles silíceos híbridos (Kickelbick, 2007), obtenidos a partir de alcóxidos de silicio, son materiales sintéticos compuestos por dos fracciones, una orgánica y otra inorgánica, íntimamente relacionadas entre sí a escala molecular (Estella, 2007; Musgo, 2009; Ríos, 2011, 2013). Esta versatilidad, junto con el avance de la química organometálica y polimérica, permiten un alto grado de control sobre la composición y la estructura (nanoestructura) de estos materiales, lo que conlleva el control de las propiedades (mecánicas, ópticas, electrónicas, térmicas, químicas...) y el diseño de sistemas específicos para aplicaciones concretas. Los materiales híbridos se pueden procesar como monolitos, películas delgadas, fibras, partículas o polvos (Brinker, 1990).

Por otra parte, los xerogeles silíceos, preparados por el proceso sol-gel (Loy, 2007), presentan una serie de propiedades que los hace muy adecuados para preparar

elementos sensores de FO: (a) facilidad de adhesión; (b) índice de refracción, similar al de la fibra óptica; (c) versatilidad en su textura porosa (rápida adsorción/desorción del analito); (d) variabilidad en su química superficial (selectividad); y, (e) capacidad para soportar otros compuestos que permitan una mayor selectividad.

Los sensores de fibra óptica (SFO) han focalizado en los últimos años una considerable atención (Elosúa, 2006; McDonagh, 2008; Orellana, 2008; Wang, 2013). El pequeño tamaño de los SFO y su flexibilidad los hace herramientas ideales para análisis *in situ* e *in vivo*, siendo ampliamente utilizados en la monitorización de productos en procesos industriales, análisis químicos, médicos y mediambientales, o en ambientes laborales tóxicos, hostiles o inaccesibles. Las fibras ópticas son relativamente insensibles a campos eléctricos, de ahí que las señales adquiridas con ellas sean poco afectadas por interferencias ambientales siendo canales por los que puede circular información variada (longitud de onda, polarización, fase, etc.)

Un sensor es un dispositivo que detecta o mide un cambio en un estímulo físico y lo convierte en una señal que puede ser medida y/o registrada (McDonagh, 2008). En la Figura 1 se representan los componentes básicos de un sensor: (a) el elemento sensor, zona química o de reconocimiento, capaz de interactuar con el analito y generar un cambio en alguna propiedad física del sistema; (b) el transductor, que transforma el cambio producido en el sistema por la interacción con el analito en una señal analítica medible; y, (c) la unidad electrónica de procesamiento y medida de dichas señales. La zona química de un SFO suele ser una película sensible al analito, capaz de cambiar sus propiedades ópticas en su interacción con él provocando un cambio en la luz reflejada, en el caso de los sensores de fibra óptica de reflectancia (SFOR) (McDonagh, 2008).

El mecanismo de respuesta de un sensor de fibra óptica se basa en la Ley de Snell, que explica el paso de un haz de luz a través de dos medios de diferente índice de refracción, y en la ley de Fresnel que explica el proceso que tiene

lugar cuando un rayo incide en un medio de diferente índice de refracción y una parte se refleja y otra se refracta (también podría haber una parte absorbida por el medio). Ambas sustentan el mecanismo que tiene lugar cuando el elemento sensor interacciona con el analito y éste se adsorbe —o desorbe— provocando una variación en la señal reflejada (Echeverría, 2012; Echeverría, 2015). Variación que se debe a: (a) cambios en el índice de refracción; (b) variaciones en la absorción de la radiación por la membrana; y/o, (c) cambios dimensionales de la película fina del xerogel. La influencia de uno, o varios de estos efectos, dependerá del sistema estudiado y la suma de todos dará lugar a la respuesta final del sensor.

El objetivo de esta comunicación es presentar los resultados obtenidos por nuestro grupo de investigación en la preparación de SFOR de vapores de compuestos orgánicos volátiles (COVs), empleando películas finas obtenidas con xerogeles silíceos híbridos, de textura y química superficial controladas. En concreto se contempla: (a) la síntesis y caracterización de dos series de xerogeles silíceos híbridos, preparados empleando simultáneamente dos precursores tetraetoxisilano (TEOS) y alquil trietoxisilano (RTEOS; R =

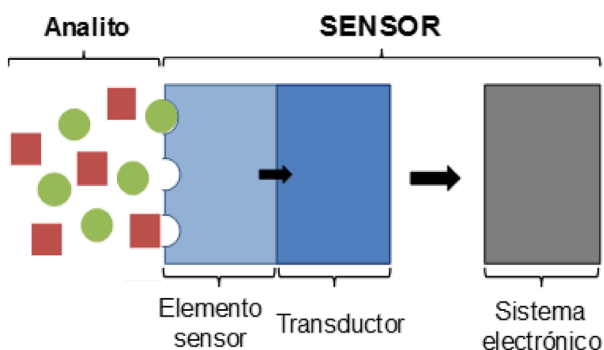


Figura 1. Componentes básicos de un sensor.

metilo (M), etilo (E)); y, (b) la preparación de SFOR para la detección de COVs con películas finas de algunos de los xerogeles.

2. Materiales y métodos

2.1. Preparación y caracterización de xerogeles silíceos híbridos

Se han preparado dos series de xerogeles híbridos empleando simultáneamente dos precursores: tetraetoxisilano (TEOS) y un derivado alquil trietoxisilano (RTEOS). En la primera de ellas se utilizó metiltrietoxisilano (MTEOS) y en la segunda etiltrietoxisilano (ETEOS). Se tomó como referencia un xerogel sintetizado con TEOS a pH 4,5; con una relación molar etanol:precursor de 4,75 y una relación molar agua:precursor de 5,5. En estas condiciones se aumentó progresivamente el porcentaje de RTEOS respecto del TEOS, manteniendo constantes las relaciones molares etanol:precursor y agua:precursor.

La reacción, que se realizó en un recipiente de cristal, consistió en utilizar etanol como disolvente, al que se añadió la proporción adecuada de los precursores. A continuación se adicionó agua gota a gota, con agitación magnética para facilitar la homogeneización de la mezcla. Finalmente, se ajustó el pH a 4,5 utilizando HCl. Una vez ajustado el pH se cerró el frasco y se introdujo en una estufa a 60 °C con agitación de vaivén, hasta obtener el alcogel. Tras la gelificación se añadieron 5 mL de etanol como medio de curado y se mantuvo cerrado el recipiente, a temperatura ambiente, durante una semana. Después el recipiente se destapó y se cubrió con parafilm con unos pequeños orificios, para el secado en condiciones atmosféricas, y la obtención del xerogel.

Las técnicas empleadas para la caracterización estructural, morfológica y textural de los materiales obtenidos fueron: espectroscopía infrarroja; resonancia magnética nuclear de ^{29}Si , ^{13}C y ^1H ; difracción de rayos X; análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido simultáneos; picnometría de helio; microscopía electrónica de barrido, y de transmisión de alta resolución; adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ y CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$ y espectrometría de masas.

2.2. Preparación de los sensores de fibra óptica

En este trabajo se presentan datos de 4 elementos sensores, tres de ellos son xerogeles y el cuarto es un xerogel dopado con un compuesto vapocrómico: (a) XG00: sintetizado exclusivamente con TEOS (pH 4,5) material amorfo, hidrófilo, con grupos silanol y textura micro y mesoporosa; (b) M45-30: xerogel híbrido sintetizado con MTEOS/TEOS (30% MTEOS; pH 4,5), material microporoso amorfo, menos hidrófilo que XG00; (c) E45-30: xerogel híbrido sintetizado con ETEOS/TEOS (30% ETEOS; pH 4,5), material microporoso amorfo con estructuras ordenadas, menos hidrófilo que M45-30; y, (d) XG00+OM: xerogel sintetizado con XG00 que en el punto de gel se adicionó un compuesto organometálico vapocrómico ($[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{bipy})_2]_n$) (Casado-Terrones, 2006).

Para estudiar la respuesta de los elementos sensores se empleó un sistema (Figura 2) que permite medir en vacío estático y dosificar una concentración determinada de vapor en condiciones de presión y temperatura controladas. El sistema corresponde a un diseño propio y consta de un sistema de vacío y dosificación, una celda de medida termostatazada, un sistema óptico, dos espectrofotómetros de fibra óptica, autómatas y un ordenador para controlar la presión y la temperatura.

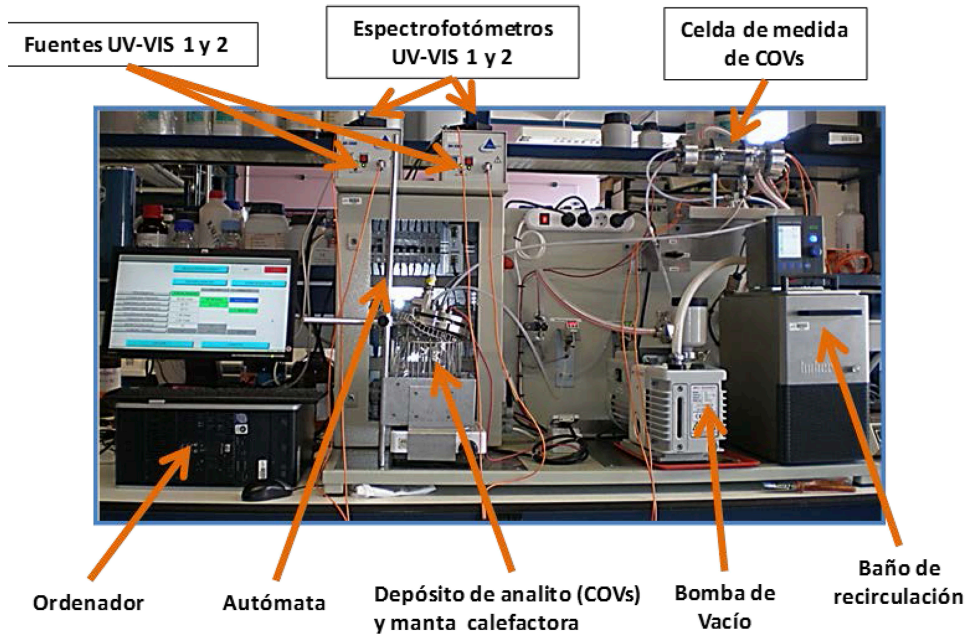


Figura 2. Equipo empleado para estudiar la respuesta de los elementos sensores frente a vapores de COVs.

Los elementos sensores se fijaron al extremo de la fibra óptica utilizando la técnica de inmersión (Figura 3), por tanto se trata de sensores con la geometría de reflexión (Figura 4).



Figura 3. Robot de inmersión empleado en la preparación de elementos SFOR.

Xerogeles silíceos híbridos

Los vapores de compuestos orgánicos volátiles (COVs) utilizados en los experimentos (Tabla 1) fueron compuestos con diferentes propiedades fisicoquímicas, tamaño, forma molecular, polaridad y representativos de moléculas de amplio uso industrial que son potenciales contaminantes: alcoholes (empleados en la industria agroalimentaria, como disolventes, en limpieza y desinfección, en sanidad e higiene e incluso en la industria energética), moléculas orgánicas como aminas, cetonas e hidrocarburos cíclicos y aromáticos (utilizados en la industria química y farmacéutica, en pinturas, barnices, disolventes y en I+D+i), especies halogenadas (utilizadas como gases refrigerantes y aerosoles, en la industria química y en I+D+i). De todos los COVs de la Tabla 1, sólo tres de ellos presentaron una respuesta medible con los elementos sensores preparados: butilamina, acetona y diclorometano.

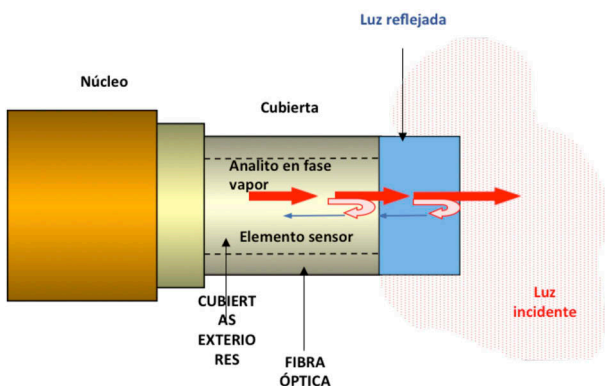


Figura 4. Geometría de un elemento sensor en reflexión.

De todos los COVs de la Tabla 1, sólo tres de ellos presentaron una respuesta medible con los elementos sensores preparados: butilamina, acetona y diclorometano.

Analito	Fórmula	n (-)	ρ / g ml ⁻¹	M/ g mol ⁻¹	P _{vapor} / mbar	ϵ (-)	μ / Debye
Metanol	CH ₃ OH	1,329	0,791	32,04	128	32,63	1,70
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	1,361	0,790	46,07	59	24,30	1,69
Isopropanol	CH ₃ CH(OH)CH ₃	1,377	0,785	60,10	43	18,30	1,58
Butilamina	CH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₂	1,401	0,740	73,14	93	4,62	1,00
Acetona	CH ₃ COCH ₃	1,359	0,791	58,08	233	20,70	2,88
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	1,424	1,326	84,90	475	9,08	1,60
Cloroformo	CHCl ₃	1,446	1,478	119,39	211	4,81	1,04

Analito	Fórmula	n (-)	ρ / g ml ⁻¹	M/ g mol ⁻¹	P _{vapor} / mbar	ϵ (-)	μ / Debye
Tetracloruro de carbono	CCl ₄	1,460	1,594	153,80	120	2,24	0,00
Tolueno	C ₆ H ₅ CH ₃	1,496	0,866	92,13	29	2,38	0,38
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	1,427	0,778	84,16	103	2,02	0,00

Tabla 1. Propiedades físico químicas de los COVs empleados como analitos.

Se llevaron a cabo dos tipos de experimentos con cada uno de los elementos sensores: (a) ensayos escalonados en los cuales se aumenta la presión del vapor en escalones discretos hasta alcanzar la presión de vapor del COV; después se reduce la presión –también de forma escalonada- hasta vacío de bomba; el ciclo se repitió tres veces. Este experimento permite observar si la adsorción va desfasada respecto de la desorción y comprobar la reversibilidad del experimento. (b) Ensayos de reproducibilidad, se hacen grupos de 3 medidas idénticas, subiendo progresivamente la presión hasta llegar a la presión de vapor del vapor del COVs.

3. Resultados y discusión

3.1. Xerogeles silíceos híbridos

3.1.1. Tiempos de gelificación

Los tiempos de gelificación (t_g) constituyen la primera observación que puede dar idea del proceso de formación de los geles. En la Figura 5 se representa la variación de los tiempos de gelificación con el porcentaje molar de RTEOS para las dos series. En la figura se aprecia que los t_g aumentaron con el porcentaje molar y con el tamaño del

grupo alquilo del precursor. En las dos series los tiempos de gelificación ajustan curvas exponenciales ($R^2 > 0,978$), de forma que los t_g aumentan con el porcentaje molar de RTEOS, siendo más marcado el efecto cuanto mayor es el tamaño del sustituyente alquílico, es decir, para el mismo porcentaje de RTEOS, el tiempo de gelificación es mayor para el material sintetizado con mezclas ETEOS/TEOS. Este comportamiento se atribuye a la reducción de los entrecruzamientos entre cadenas (los precursores RTEOS presentan sólo 3 tres grupos etóxido hidrolizables frente a los cuatro del TEOS que después condensan con otros para formar cadenas siloxánicas. Además, las cinéticas son tanto más lentas cuanto mayor es el efecto estérico del sustituyente alquílico. En medio ácido, la primera hidrólisis es la más rápida y el producto hidrolizado sufre la condensación más rápida. La secuencia de condensación sería la siguiente: $(RO)_3SiOH > (RO)_2Si(OH)_2 > (RO)Si(OH)_3$. El resultado es un material con una red abierta, poco ramificada y de poros pequeños. El material sintetizado con mezclas ETEOS/TEOS no forma xerogeles para porcentajes molares de ETEOS mayores del 80%.

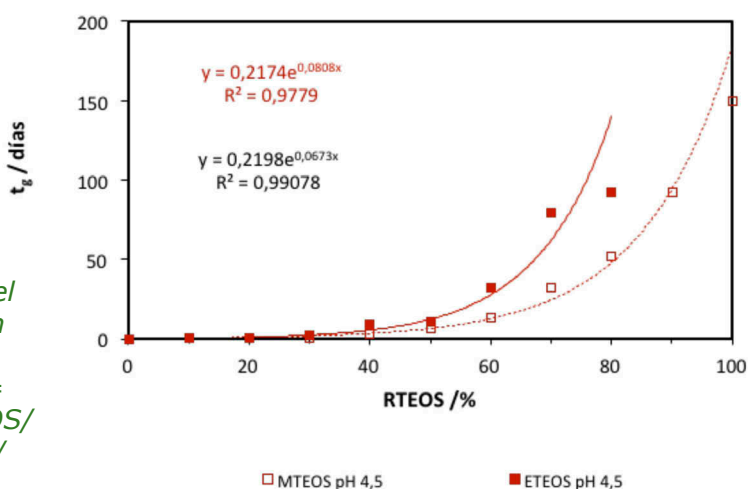


Figura 5. Variación del tiempo de gelificación (t_g) con el porcentaje molar de RTEOS ($R = Me, Et$), \square Serie MTEOS/TEOS; \blacksquare Serie ETEOS/TEOS.

3.1.2. Caracterización de los xerogeles

La espectroscopía infrarroja (Figura 6) pone de manifiesto la presencia de silanoles, grupos OH aislados, enlaces C-Si y el esqueleto siloxánico. En el intervalo de 2750 a 4000 cm^{-1} se encuentran las señales de tensión de estiramiento de los enlaces C-H (entre 2900 y 3000 cm^{-1}), las señales de los grupos silanol a 3100 y 3600 cm^{-1} cuya intensidad relativa disminuye al aumentar la cantidad de RTEOS, y las bandas de los grupos silanoles aislados en 3670 cm^{-1} . El aumento de los enlaces C-H y el descenso de los silanoles indica un incremento del carácter hidrófobo al aumentar la relación molar de RTEOS.

En el intervalo de 400 a 1600 cm^{-1} se encuentran las señales del esqueleto siloxánico, 459, 800 y, sobre todo 1092 cm^{-1} y las señales de los enlaces Si-C (unión de los R con el silicio) con bandas en torno a 570, 696, 972, 1385 y 1431 cm^{-1} .

Las dos series (Figura 6) muestran espectros similares, con las diferencias lógicas consecuencia del radical alquilo presente en cada serie, así, por ejemplo, el número de bandas asociadas a los enlaces C-H aumenta de la serie MTEOS a la ETEOS. También se produce un incremento de la intensidad relativa de la banda a 1000 y 1200 cm^{-1} al aumentar el contenido en grupos alquilo. Quizás esta banda es la más relevante ya que se relaciona con la tensión de estiramiento de los enlaces Si-O-Si y con la aparición de los anillos siloxánicos de 4 átomos de Si.

El pico ancho observado entre 1000 y 1200 cm^{-1} está originado por la vibración de stretching del enlace siloxano en la dirección vertical (-Si-O-Si-R) y horizontal (-Si-O-Si-) del polisilsesquioxano. La evolución de la banda de 1092 hacia 1128 cm^{-1} (Park, 2008) está relacionada con la vibración asimétrica del anillo, con la aparición de anillos siloxánicos

Xerogeles silíceos híbridos

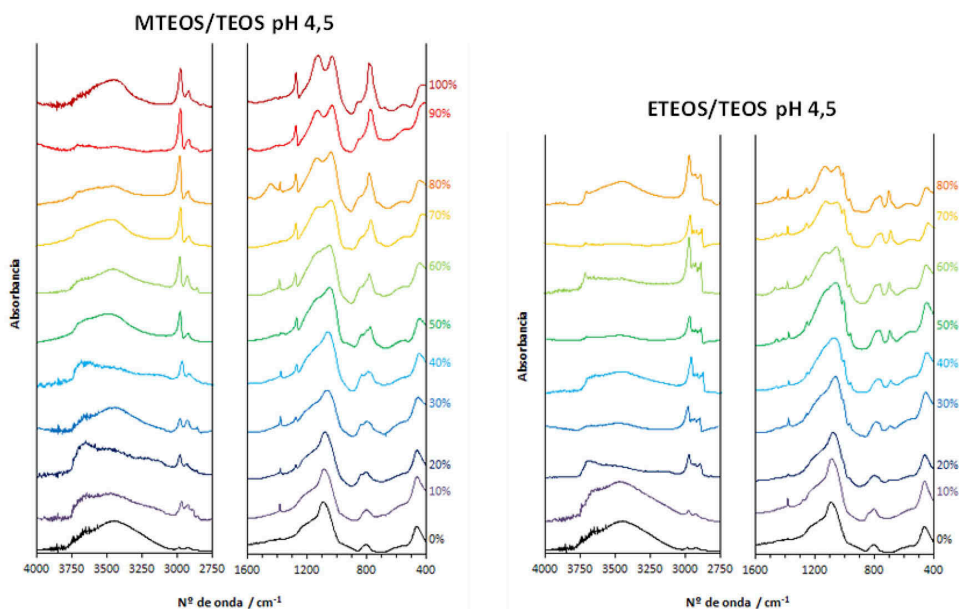


Figura 6. Espectros FTIR de las series RTEOS/TEOS. Intervalos 2750-4000 y 400-1600 cm^{-1} .

de 4 miembros y con la formación de estructuras de alta simetría cúbica octamérica en forma de caja o escalera. El desplazamiento de la banda de 1090 cm^{-1} a menores números de onda (1030 cm^{-1}) se relaciona con la vibración simétrica. En la Figura 6 puede observarse el desplazamiento paulatino de esta señal al aumentar el porcentaje de RTEOS, debido a la elongación de los enlaces Si-O-Si por el efecto inductivo de los grupos alquilo, consecuencia de que las reacciones de hidrólisis y condensación en medio ácido, entre diferentes precursores, ocurren a velocidades similares y se da una buena co-condensación.

Los espectros de FTIR corroboran la incorporación de los grupos alquilo a la matriz del xerogel y soportan que la introducción de grupos alquilo origine estructuras ordenadas formadas a partir de anillos siloxánicos de 4 miembros.

La resonancia magnética nuclear de ^{29}Si aporta información sobre la coordinación de las especies silíceas. En la Figura 7 se recogen los espectros de ^{29}Si RMN de las dos series. En ella se aprecian las especies silíceas cuaternarias, es decir, unidas a cuatro átomos de oxígeno y que, por tanto, proceden del precursor inorgánico TEOS (marcadas en la figura con la letra Q) y las especies silíceas ternarias, unidas a tres átomos de oxígeno y a un radical R y que proceden de los precursores híbridos RTEOS (designadas con la letra T). Las letras Q y T van acompañadas de un superíndice que indica el número de puentes siloxánicos en los que participa (a mayor superíndice, mayor grado de condensación).

Al aumentar el porcentaje molar de RTEOS (Figura 7), la intensidad relativa de las bandas T aumenta respecto a las Q, es decir, aumentan las señales vinculadas a los átomos de silicio del precursor RTEOS respecto a las señales debidas a los átomos de silicio del precursor TEOS. También se observa que aumentan, en proporción, las especies más condensadas de cada tipo, es decir, las intensidades relativas de T^3 y Q^4 respecto a las T^2 , T^1 , Q^3 , Q^2 y Q^1 , menos condensadas.

La aparición de las señales a -56 y -65 ppm respectivamente al ir aumentando la proporción de RTEOS indica que la estructura T^2 [$\text{R-Si}(\text{OSi-})_2(\text{OR})$] y, sobre todo la T^3 [$\text{R-Si}(\text{OSi-})_3$] constituyen la columna vertebral de la estructura siloxánica. En ninguno de los espectros de los xerogeles obtenidos aparecen señales atribuibles a las T^1 y Q^1 lo que significa que los primeros pasos de la condensación no están presentes en los xerogeles finales. Cuando disminuye la proporción de TEOS, las señales de T se desplazan a alto campo (Ríos, 2011; Ríos 2013; Orel, 2005) mientras que las Q no tienen un comportamiento uniforme ya que mientras Q^2 y Q^3 se desplazan a alto campo, las Q^4 se desplazan a bajo campo en la mayor parte de las series.

Xerogeles síliceos híbridos

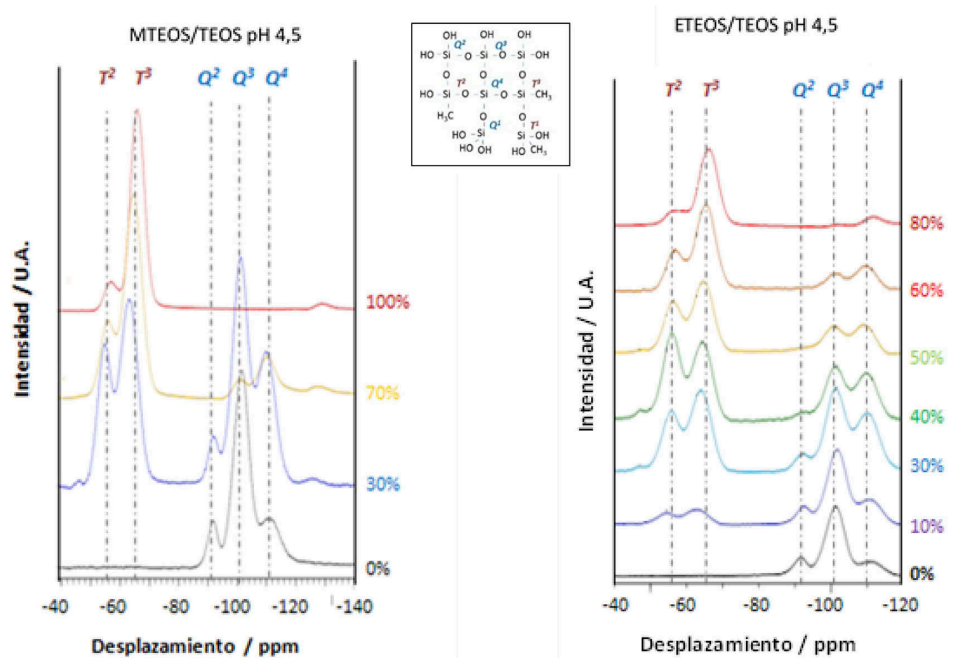


Figura 7. Espectros de ^{29}Si RMN de los xerogeles.

Los difractogramas de rayos X de los xerogeles sintetizados (Figura 8) muestran, en todos los casos, una banda ancha centrada en $\sim 22^\circ$, característica de la sílice amorfa y que corresponde con el espaciado entre silicios separados por puentes siloxánicos. Se observa que al ir aumentando el porcentaje de RTEOS aparece, y aumenta en intensidad relativa, una banda alrededor de 8° , que está relacionada, según Choi (2011), con la distancia entre los radicales alquilo y con la presencia de anillos siloxánicos de 4 miembros que pueden formar estructuras tipo caja o escalera.

A partir de los ángulos obtenidos por difracción de rayos X se calcularon las distancias entre las cadenas alquílicas y entre los puentes siloxano, observándose que para un mismo porcentaje molar de RTEOS, las distancias entre las cadenas alquílicas (Figura 9) de la serie del etilo ($d_1 = 1,3-$

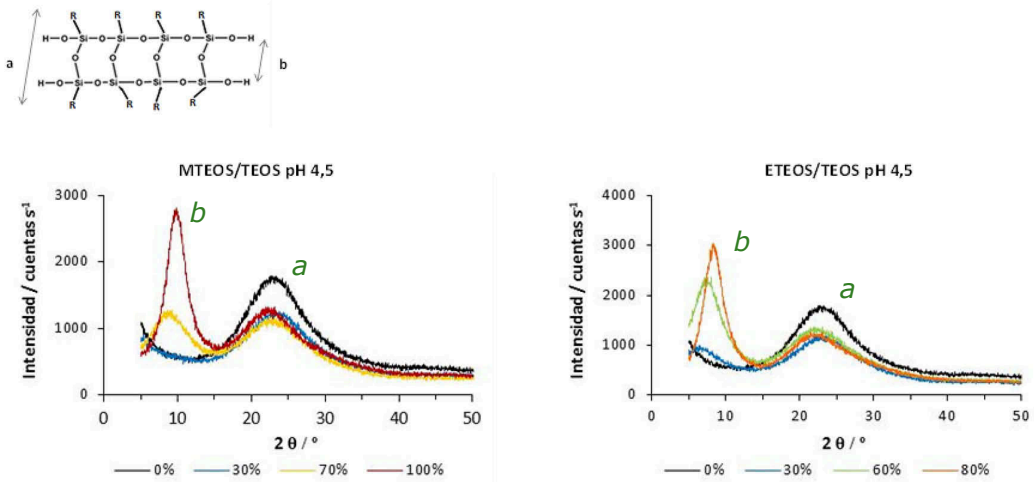


Figura 8. Difractogramas de rayos X.

1,1 nm) son mayores que las de la serie del metilo ($d_1 = 1,11-0,9$). Se constata también que la distancia entre grupos alquilo disminuye con la proporción de RTEOS debido a la mayor proporción de anillos siloxánicos de 4 miembros y de estructuras ordenadas, lo que se resume en una compactación.

Se observa también (Figuras 8 y 9) que la distancia asociada a la separación entre los silicios aumenta ligeramente ($\theta \approx 8^\circ$), debido a que está asociada a los puentes entre las estructuras ordenadas que, independientemente del radical, se ajustan a una recta de pendiente positiva ($d_2 \approx 0,39$ nm).

Por tanto los datos de difracción de rayos X completan y confirman los resultados obtenidos por FTIR y RMN, la introducción de radicales orgánicos en los xerogeles induce la aparición de dominios ordenados en forma de anillos que contienen 4 átomos de silicio, escaleras y jaulas, y que el etilo induce su aparición a porcentajes menores que el metilo, debido a su mayor tamaño y a su efecto inductivo.

Los análisis térmicos (TGA-DSC) muestran un comportamiento similar en las dos series (Figura 10): (a) todos los ma-

Xerogeles silíceos híbridos

teriales son estables, como mínimo, hasta los 300 °C, incluso sometidos a calentamiento durante prolongados periodos de tiempo; (b) una pérdida de masa hasta los 200 °C, ocasionada por la pérdida de agua fisorbida (flujo de calor endotérmico) por aumento de la hidrofobicidad; y, (c) otra pérdida de masa entre los 400 y los 800 °C, debida a la pérdida de materia orgánica (flujo de calor exotérmico asociado al proceso de oxidación de los grupos alquilo). Al aumentar el porcentaje molar de MTEOS (o de ETEOS), la pérdida de agua disminuye dado que la hidrofobicidad del material aumenta; mientras que la pérdida de materia orgánica aumenta, porque hay mayor proporción de materia orgánica (radicales alquílicos) formando parte del xerogel.

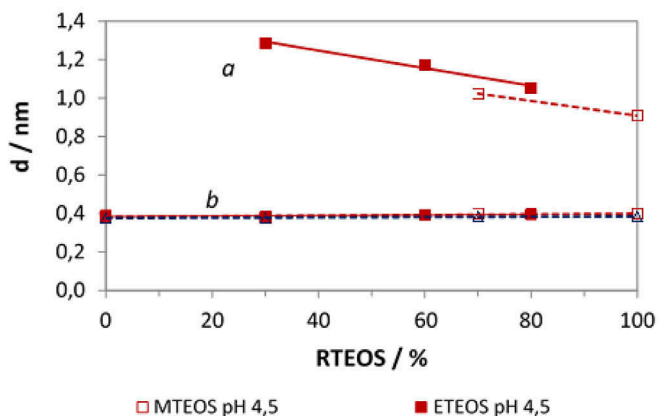


Figura 9. Distancias calculadas a partir de los ángulos obtenido por DRX para los picos a $2\theta < 10^\circ$ (a) y a $2\theta \approx 22^\circ$ (b).

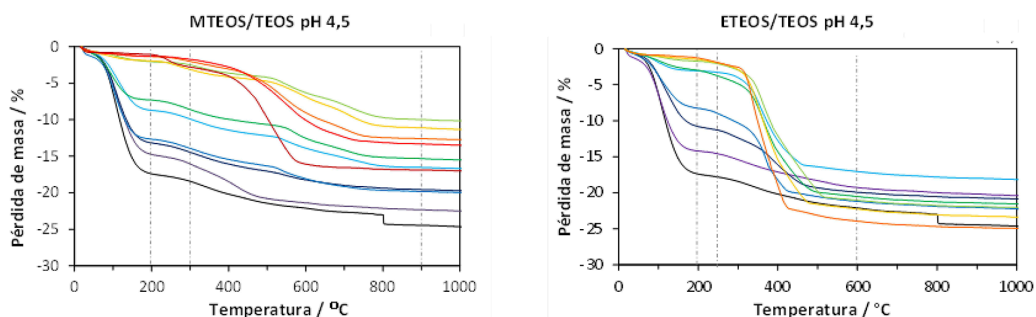


Figura 10. Curvas TGA (izda) y DSC (dcha), de los xerogeles sintetizados con mezclas de TEOS: MTEOS a pH 4,5.

Los estudios de microscopía TEM muestran que los xerogeles sintetizados con TEOS presentan aglomerados primarios poco definidos (Figura 11). A medida que aumenta el porcentaje de MTEOS, estos aglomerados pierden definición apareciendo superficies más continuas y estructuras laminares. Para el xerogel 100% MTEOS, las estructuras laminares son perfectamente visibles. Ocurre lo mismo con los xerogeles sintetizados con ETEOS, pero a porcentajes menores. Las estructuras laminares están relacionadas con los cambios estructurales observados también mediante las otras técnicas (FTIR, RMN y DRX)

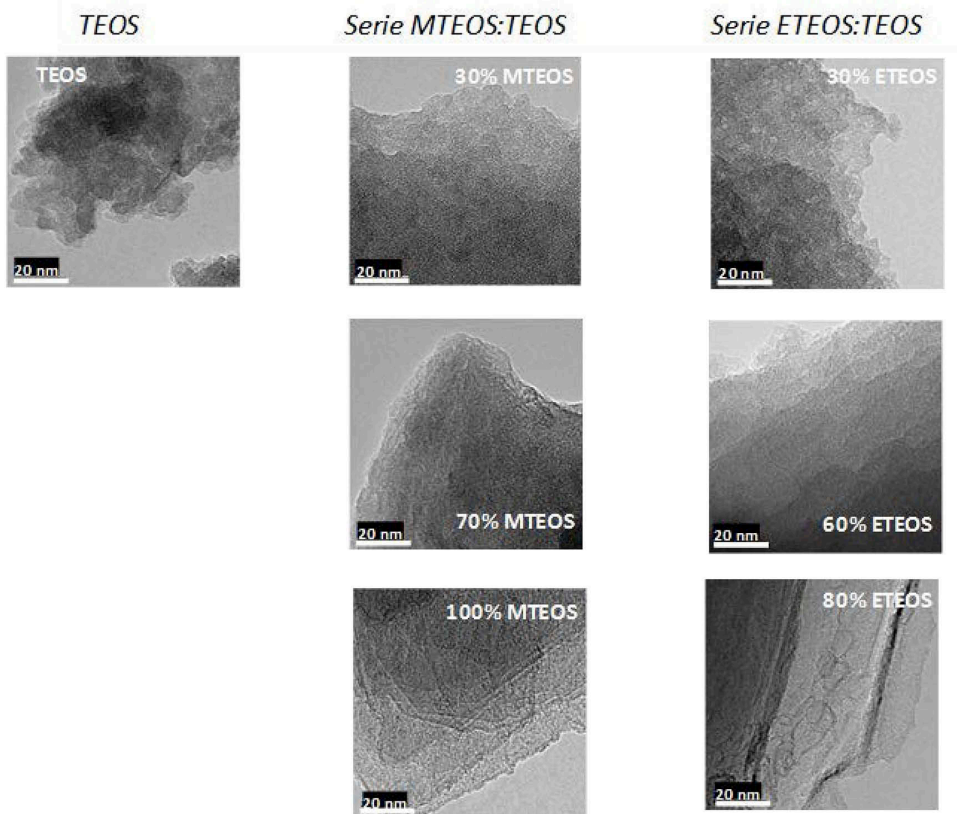


Figura 11. Micrográficas TEM de algunos de los xerogeles sintetizados.

Para caracterizar la textura porosa de los xerogeles se realizaron las isotermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. La Figura 12 muestra la representación de la cantidad de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ adsorbida, frente a la presión relativa. El xerogel sintetizado con TEOS a pH 4,5 (Tipo I, ciclo histéresis H-4), muestra la mayor parte de la adsorción a presiones relativas por debajo de 0,1, típico de muestras microporosas, aunque la adsorción no se estabiliza hasta presiones relativas de 0,7, y presenta un ciclo de histéresis, característico de condensación capilar en mesoporos. Por lo tanto se trata de un xerogel con textura micro, mesoporosa entre micro y mesoporosidad estrecha. A medida que aumenta el porcentaje molar de MTEOS, disminuye la cantidad de N_2 adsorbida, se cierra el codo y presentan una meseta a partir de 0,1 de presión relativa. Ello indica un cierre de la porosidad. Serían por tanto xerogeles microporosos. Los xerogeles con cantidades iguales o superiores a 40% de MTEOS presentan histéresis a baja presión, lo que está relacionado con el secuestro de parte del N_2 en las cajas que se forman al aumentar el porcentaje molar de MTEOS. A partir del 60% de MTEOS, no se adsorbe

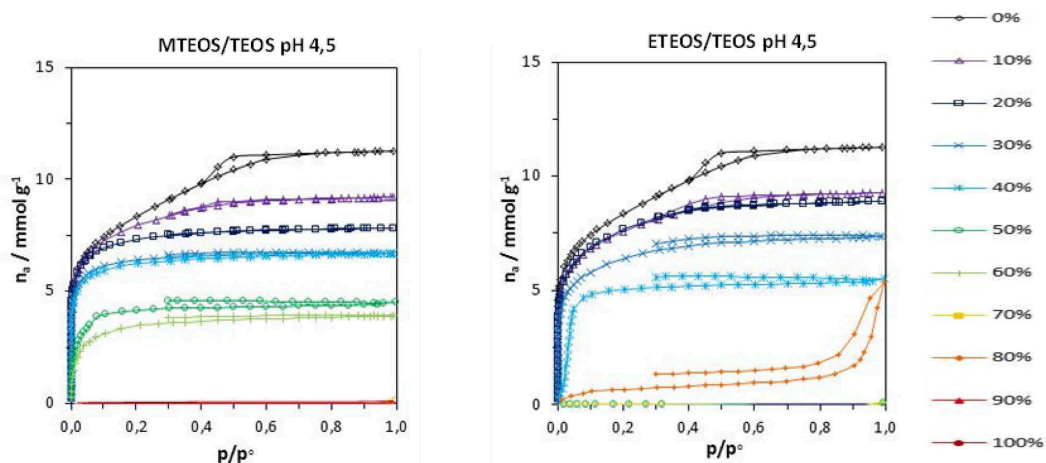


Figura 12. Isotermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$.

N₂. El comportamiento de los xerogeles sintetizados con ETEOS es similar, con un cierre de la porosidad, histéresis a baja presión y no adsorción a partir del 40% de ETEOS. La muestra sintetizada con 80% de ETEOS muestra una textura diferente, probablemente por separación de fases durante la síntesis.

La histéresis a baja presión podría deberse a una mala praxis experimental, la isoterma no ha alcanzado el equilibrio. Para descartarla las isotermas se repitieron con tiempos de equilibrio más largos, observándose que los ciclos seguían sin cerrar. Tras desgasificar, se repetía la isoterma y aparecía de nuevo una rama de adsorción prácticamente idéntica y una desorción que tampoco cerraba.

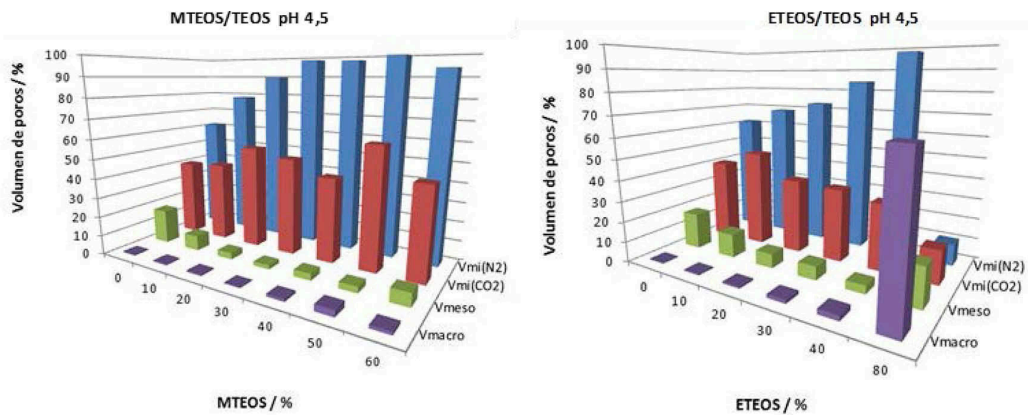


Figura 13. Histogramas que muestran el porcentaje de volumen de poros, referido al volumen total adsorbido en las isotermas de nitrógeno (-196 °C).

En la Figura 13 se recoge el porcentaje de volumen de poros referido al volumen total adsorbido en las isotermas de nitrógeno. En azul claro se muestra el porcentaje de volumen de microporos, en rojo el de microporos calculado a partir de la isoterma de CO₂, el verde el de mesoporos y en púrpura el

de macroporos. Las series TEOS:MTEOS y TEOS:ETEOS son predominantemente microporosas.

Resumiendo podemos concluir que (a) los t_g aumentan exponencialmente con el porcentaje molar de RTEOS; (b) al aumentar la cantidad de grupos alquilo en el xerogel, la coordinación de las especies silíceas disminuye de 4 a 3 y aumenta el grado de condensación; (c) la hidrofobicidad de los xerogeles, aumenta con el porcentaje de RTEOS (ETEOS>MTEOS); (d) los grupos alquilos se mantienen en los xerogeles finales e inducen la formación de dominios ordenado que conducen a una morfología continua, lisa y laminar; (e) los materiales son predominantemente microporosos. La introducción de los grupos alquilo provoca un cierre de la porosidad.

3.2. Elementos sensores de fibra óptica de vapores de COVs

Al exponer el elemento sensor al vapor se inicia la interacción vapor-film, las moléculas de vapor se adsorben (igual en un sensor electrónico o fotónico). La cinética del proceso de adsorción gobierna el tiempo de respuesta/recuperación del sensor. Las moléculas del vapor son atrapadas en la superficie de la película de xerogel, acumulándose en la interfase xerogel-medio.

Durante la adsorción, el elemento sensor sufre cambios que modifican la señal óptica. Es complejo determinar cuál es su contribución individual a la respuesta del sensor a la variación del índice de refracción, a la estructura química, y a las alteraciones en el color o en el espesor del film. A veces, el parámetro dominante se identifica con facilidad, aunque no es lo usual. Considerando la morfología del film, la naturaleza del material sensible y el camino de la reacción con el VOC, alguno de esos efectos puede asumirse que predomina más

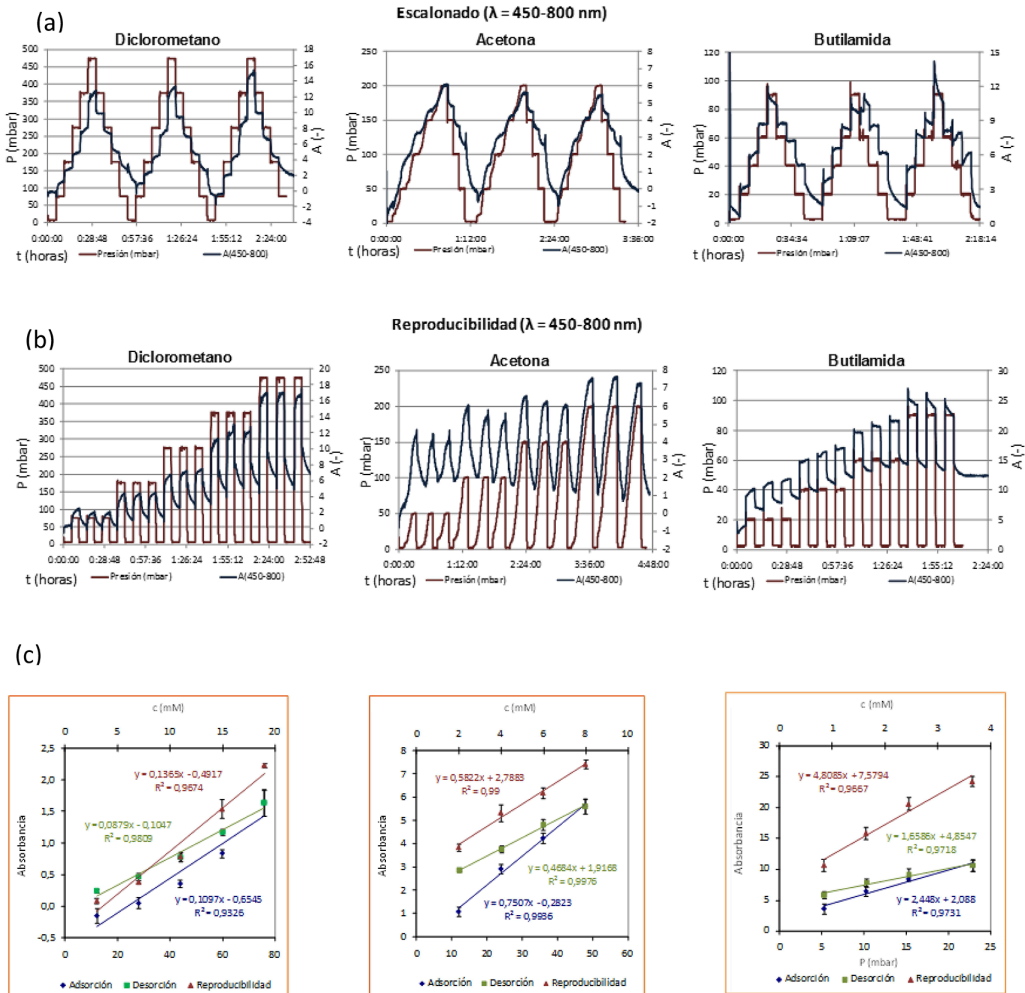


Figura 14. Xerogel E45-30 como elemento sensor y vapores de diclorometano, acetona y butanoamina o butanamina (a) Ensayos escalonados; (b) reproducibilidad; y (c) rectas de calibrado.

que otros. La variación de la intensidad de luz reflejada suele ser reversible, al disminuir la concentración del vapor, tiene lugar un proceso de desorción que determina el tiempo de recuperación del sensor y la recuperación de la línea base. En otros casos, el nivel de referencia es la deriva ocasionada

por un cambio irreversible en el material sensible, esa deriva puede estudiarse matemáticamente.

A partir de los ensayos escalonados y secuenciales, se obtuvieron las rectas de calibrado y a partir de ellas la sensibilidad y el límite de detección. Las pendientes de las rectas indican la sensibilidad del sensor, y son éstas las que se han representado para los distintos analitos (Figura 14). En el caso en que se utilizaron vapores de diclorometano como analito, el elemento sensor más

sensible fue el preparado con XG00 y el menos sensible el que tenía el derivado organometálico. Cuando los vapores a detectar fueron de acetona, el elemento sensor más sensible, sin embargo, fue el preparado con el xerogel que contenía el derivado organometálico, al igual que en el caso de utilizar como analito la butanoamina (Figura 15).

Podemos concluir que los xerogeles híbridos son materiales aptos para la preparación de elementos sensores de fibra óptica. La adsorción del analito en el xerogel (interfase 1) debe ser específica y reversible, con una cinética de adsorción y desorción rápida (baja energía de adsorción). Se produce una rápida difusión a través del xerogel hasta la interfase 2. El equilibrio termodinámico rápido (concentración de analito en la película de xerogel constante). La modificación del índice de refracción de la película de xerogel supone un cambio de la intensidad de luz reflejada. Con todo lo que se ha explicado

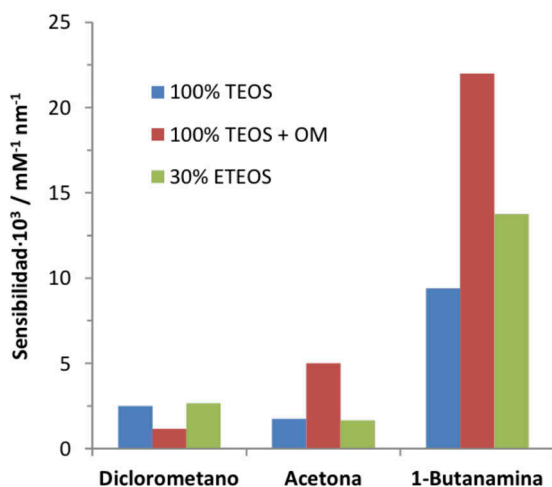


Figura 15. Respuesta de tres de los elementos sensores frente a 3 analitos: diclorometano, acetona y butanoamina.

se puede concluir que es posible preparar elementos sensores más específicos y selectivos, controlando su textural y su química superficial.

4. Bibliografía

- Brinker, C. J., Scherer, G. W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, New York, 1990.
- Casado-Terrones, S., Elosua, C., Bariain, C., Segura-Carretero, A., Matias, I. R., Fernández-Gutierrez, A., Luquin, A., Garrido, J. J., Laguna, M. (2006). Volatile-organic-compound optic fiber sensor using a gold-silver vapo-chromic complex. *Optical Engineering* 45, 0444011-0444017.
- Choi, S. S., Lee, A., Lee, H., Baek, K-Y., Choi, D., Hwang, S. (2011). Synthesis and Characterization of Ladder-like Structured Polysilsesquioxane with Carbazole Group. *Macromolecular Research*, 19, 261-265
- Echeverria, J. C., de Vicente, P., Estella, J., Garrido, J. J. (2012). A fiber-optic sensor to detect volatile organic compounds based on a porous silica xerogel film. *Talanta* 99, 433-440J., Garrido, J. J.)
- Echeverria, J. C., Faustini, M., Garrido, J. J. (2015). Effects of the porous texture and surface chemistry of silica xerogels on the sensitivity of fiber-optic sensors toward VOCs. *Sensor and actuators B*. In press: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.08.010>
- Elosua, C., Matias, I. R., Bariain, C., Arregui, F. J. (2006). Volatile organic compound optical fiber sensors: A review. *Sensors*, 6, 1440-1465.
- Estella, J., Echeverria, J. C., Laguna, M., Garrido, J. J. (2007). Effects of aging and drying conditions on the structural

- and textural properties of silica gels. *Micropor. Mesopor. Mater.* **102**, 274-282.
- Kickelbick, G. (2007). Introduction to Hybrid Materials, in: G. Kickelbick (Ed.) Hybrid Materials. Synthesis, characterization and applications, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- Loy, D. A. Sol-Gel processing of hybrid organic-inorganic materials based on polysilsesquioxanes, in: G. Kickelbick (Ed.) Hybrid Materials, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2007.
- McDonagh, C., Burke, C. S., MacCraith, B. D. (2008). Optical Chemical Sensors. *Chem. Rev.*, **108**, 400-422.
- Musgo, J., Echeverría, J. C., Estella, J., Laguna, M., Garrido J. J. (2009). Ammonia-catalyzed silica xerogels: Simultaneous effects of pH, synthesis temperature, and ethanol:TEOS and water:TEOS molar ratios on textural and structural properties. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **118**, 280-287.
- Orel, B., Jese, R., Vilcnik, A., Stangar, U.L. (2005). Hydrolysis and Solvolysis of Methyltriethoxysilane Catalyzed with HCl or Trifluoroacetic Acid: IR Spectroscopic and Surface Energy Studies. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **34**, 251-265.
- Orellana, G., Haigh, D. (2008). New Trends in Fiber-Optic Chemical and Biological Sensors. *Curr. Anal. Chem.*, **4**, 273-295.
- Park, E. S., Ro, H. W., Nguyen, C. V., Jaffe, R. L., Yoon, D. Y. (2008). Infrared Spectroscopy Study of Microstructures of Poly(silsesquioxane)s. *Chem. Mater.*, **20**, 1548-1554.
- Rios, X., Moriones, P., Echeverría, J.C., Luquin, A., Laguna, M., Garrido, J. J. (2011). Characterisation of hybrid xerogels synthesised in acid media using methyltriethoxysilane (MTEOS) and tetraethoxysilane (TEOS) as precursors. *Adsorption* **17**, 583-593.
- Rios, X., Moriones, P., Echeverría, J.C., Luquin, A., Laguna, M., Garrido, J. J. (2013). Ethyl group as matrix modifier and inducer of ordered domains in hybrid xerogels synthesised

in acidic media using ethyltriethoxysilane (ETEOS) and tetraethoxysilane (TEOS) as precursors. *Materials Chemistry and Physics*, 141, 166-174.

Sanchez, C., Rozes, L., Ribot, F., Laberty-Robert, C., Grosso, D., Sassoie, C., Boissiere, C., Nicole, L. (2010) "Chimie douce": A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials. *C. R. Chimie*, 13, 3-39.

Wang, X-D., Wolfbeis, O. S. (2013). Fiber-Optic Chemical Sensors and Biosensors (2008-2012). *Anal. Chem.*, 85, 487-508.

CAPÍTULO IV

Monolitos de carbón en adsorción y catálisis

N. Briceño Gamba,¹ H. García Rosero,² F. Carrasco Marín² y M. A. Álvarez Merino³

1. Introducción

La creciente demanda de energía alrededor del mundo ha evidenciado la necesidad de formular nuevas políticas que permitan cumplir con los requerimientos energéticos actuales y que garanticen un crecimiento sostenible de dicha oferta. Para alcanzar este propósito es necesario disminuir la dependencia de los combustibles fósiles, incrementar el uso de otras fuentes de energía (solar, eólica, biomasa) y controlar la emisión de contaminantes al medioambiente (Rostrup-Nielsen, 2004).

Uno de los problemas, producto del alto consumo energético, es el cambio climático. En la Figura 1 se presenta la variación de la concentración de dióxido de carbono (CO_2) en la atmósfera en función del tiempo. Se observa como la concentración ha fluctuado naturalmente, pero en la actualidad presenta niveles nunca antes registrados.

-
1. Facultad de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad de los Llanos.
 2. Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada.
 3. Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Universidad de Jaén.

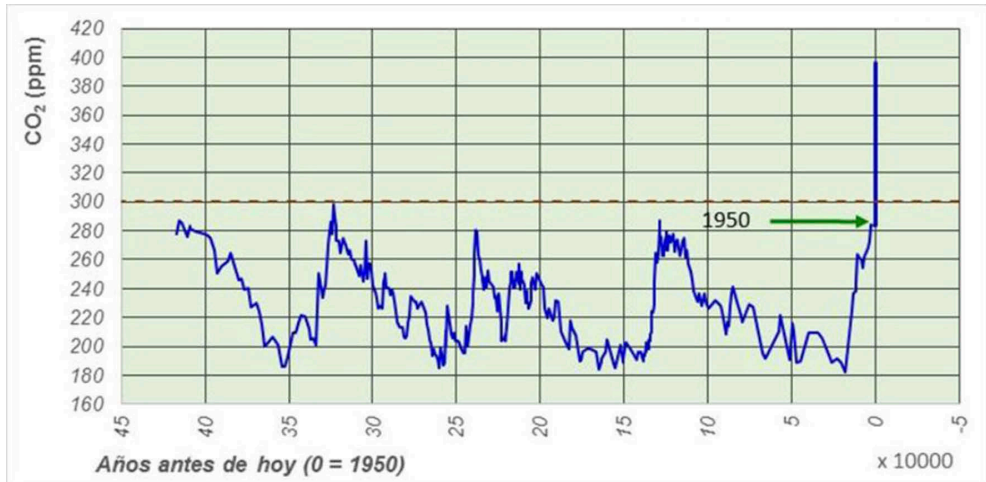


Figura 1. Concentración de dióxido de carbono en la atmósfera de la Tierra, determinada a partir de muestras atmosféricas contenidas en núcleos de hielo y medidas directas recientes. (Vostok ice core data; NOAA Mauna Loa CO₂ record)(Petit et al., 1999; Dlugokencky y Tans, 2014) .

Tras la revolución industrial, el uso de combustibles fósiles ha ido creciendo constantemente, originando un aumento en la concentración de CO₂ atmosférico. Este gas contribuye al efecto invernadero y trae como consecuencia un incremento de la temperatura, que afecta drásticamente a las condiciones climáticas del planeta (Vitousek, 1997; Parmesan y Yohe, 2003; Uppala et al., 2005). Una alternativa para la reducción del CO₂ atmosférico es su captura y almacenamiento en las grandes fuentes de emisión (industria, plantas de energía, etc.) [Hardie et al., 2005; D’Alessandro et al., 2010; Sumida et al., 2012]. De igual manera, el desarrollo de tecnologías que permitan un almacenamiento más eficiente del hidrógeno y/o el metano, los cuales pueden sustituir a la gasolina como combustible, también contribuiría a la reducción de las emisiones de CO₂, ya que éstos pueden ser producidos de fuentes de energía renovables (Liu et al., 1999; Eddaoudi et al., 2002; Lozano-Castelló et al., 2002a). Otra alternativa

es el uso de catalizadores para la transformación del CO_2 en productos de interés para la industria química. En la Figura 2 se presentan las posibles rutas para esta transformación.

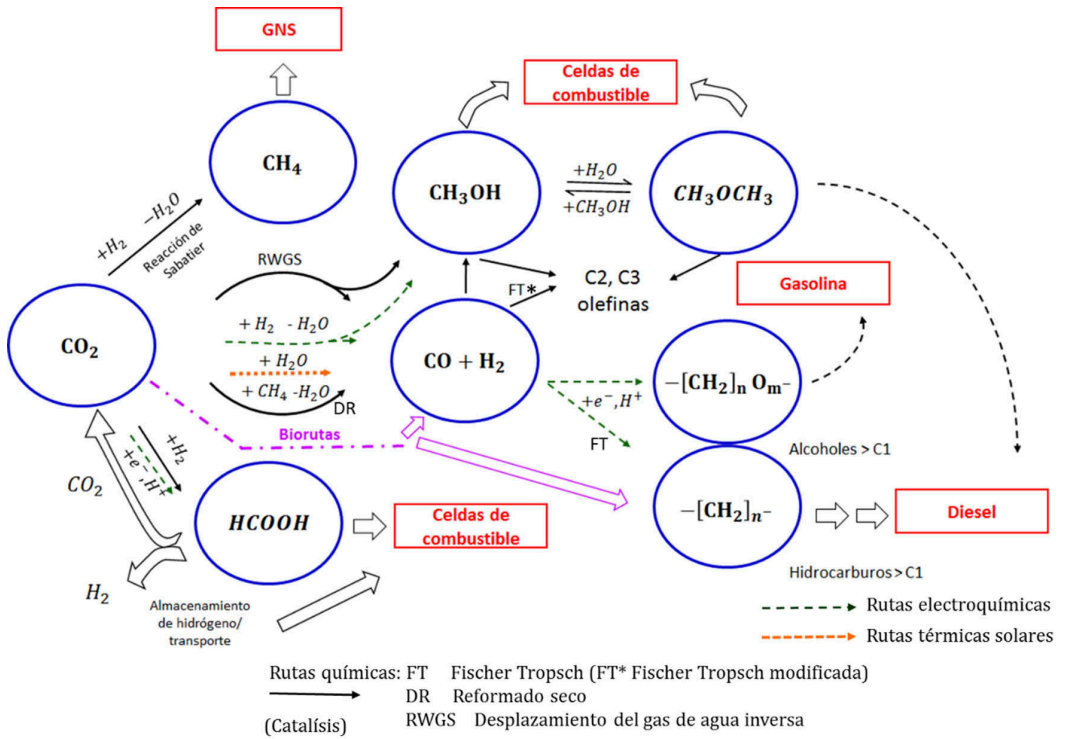


Figura 2. Vista esquemática de las rutas de conversión de CO_2 para incorporar energía renovable en las cadenas química y energética (Centi et al., 2013).

Otra problemática ambiental de interés, es el control de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV), los cuales además son liposolubles, tóxicos e inflamables. Los COV están presentes en el humo del tabaco, los gases de combustión de los automóviles, los disolventes orgánicos empleados en la industria, en la producción y uso de tintas y barnices entre otras.

El sistema catalítico más ampliamente utilizado en aplicaciones ambientales es el reactor monolítico, el cual ofrece grandes ventajas sobre los catalizadores en pellet, siendo la más importante la baja caída de presión asociada con las altas velocidades de flujo comunes en éste tipo de aplicaciones (Avila et al., 2005). La aplicación más trascendente de este tipo de reactores ha sido como soporte de catalizadores de tres vías usados para el tratamiento de los gases de combustión de los vehículos, también se han empleado en la reducción selectiva de NOx y en la disminución de la concentración de monóxido de carbono e hidrocarburos gaseosos en el gasóleo, entre otras aplicaciones. En este capítulo se hace una recopilación de las características de las estructuras monolíticas, principalmente las estructuras monolíticas de carbón, su preparación y aplicación en adsorción y catálisis.

2. Estructuras monolíticas

Los monolitos son materiales estructurados caracterizados por tener canales longitudinales paralelos separados por paredes delgadas. Estos canales pueden tener forma circular, hexagonal, cuadrada, triangular o sinusoidal, como se muestra en la Figura 3.

Las estructuras monolíticas presentan una serie de características importantes como: elevada área superficial geométrica, baja caída de presión, durabilidad a alta temperatura, elevada resistencia mecánica, fácil orientación, efectividad como soporte catalítico y facilidad de diseño (Cybulski y Moulijn, 1994; Heck et al., 2001). Las condiciones de flujo y transferencia de masa y calor se mantienen a lo largo del monolito debido a la alta reproducibilidad del tamaño y demás características de superficie de los pasajes monolíticos individuales;

en éstos predomina la operación adiabática (Cybulski y Moulijn, 1994).

Gracias a los canales de los monolitos, se minimiza la alta caída de presión característica de los reactores heterogéneos de lecho fijo tradicionales, en los que el catalizador se dispone como un relleno particulado o en pastillas de formas variadas. Esto es de especial importancia para el flujo en los tubos de escape. Además, puesto que la alta caída de presión es un factor desfavorable, que en los procesos químicos industriales se tra-

duce en sobrecostos y en pérdida de eficiencia, los monolitos van ganando espacio en el campo de la catálisis química, donde se alude con bastante frecuencia, al reactor monolítico (Heck et al., 2001; Williams, 2001) (Vivo-Vilches et al., 2014)

Las condiciones de flujo y la transferencia de masa y calor se mantienen a lo largo del monolito debido a la alta reproducibilidad del tamaño y demás características de superficie de los pasajes monolíticos individuales. Esto reduce la mala distribución, tan comunes en los lechos catalíticos empaquetados, y es especialmente válido para monolitos cerámicos, pues en ellos predomina la operación adiabática (DeLuca y Campbell, 1977; Tomašić y Jović, 2006).

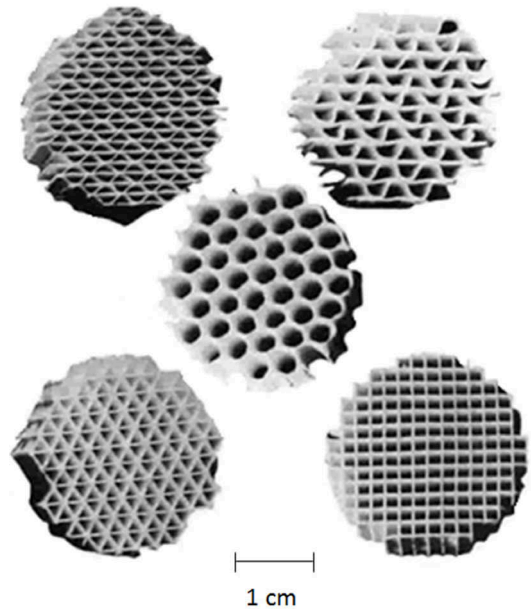


Figura 3. Vista de la sección transversal de celdas de geometría típica de estructuras monolíticas (DeLuca y Campbell, 1977).

2.1. Materiales y fabricación

En la preparación de monolitos se utilizan diversos materiales que puedan responder a los requerimientos particulares de cada aplicación. En la Tabla 1 se presentan los materiales más utilizados en la fabricación de estructuras monolíticas (Zwinkels *et al.*, 1993; Blanco *et al.*, 1997).

Material	Composición	Proporción
Cordierita	MgO : Al ₂ O ₃ : SiO ₂	2:2:5
Sepiolita	SiO ₂ : MgO	3:2
Mullita	Al ₂ O ₃ : SiO ₂	3:1
Espinela	MgO : Al ₂ O ₃	1:1
Cordierita - Mullita	MgO : Al ₂ O ₃ : SiO ₂ - Al ₂ O ₃ : SiO ₂	2:2:5 - 3:1
α- o γ-alúmina	Al ₂ O ₃	-
Óxido de circonio	ZrO ₂	-
Óxido de titanio	TiO ₂	-
Zeolitas	Al ₂ O ₃ -SiO ₂	-
Carburo de silicio	SiC	-
Nitruro de silicio	Si ₃ N ₄	-
Materiales carbonosos	C	-

Tabla 1. *Materiales comúnmente utilizados en la fabricación de estructuras monolíticas.*

Los monolitos metálicos se fabrican de acero inoxidable (camet) o aleaciones de acero tales como kanthal (5,5% Al, 22% Cr, 0,5% Co) y fecralloy (0,5-12% Al, 20% Cr, 0,1-3% Y).

Como se muestra en la Figura 3, la estructura del monolito cerámico tiene, por lo general, muchos canales rectos y paralelos, obtenidos por extrusión, generalmente en equipos diseñados para este propósito. En la bibliografía se describe el proceso de preparación de monolitos en cinco

etapas: (a) preparación de la mezcla de los precursores cerámicos, aditivos y aglomerantes; (b) mezclado y ajuste de las condiciones apropiadas para dar forma a la mezcla; (c) conformado por extrusión; (d) secado y (e) tratamiento térmico (secado, calcinación y sinterización) a temperaturas comprendidas entre 1473 y 1773 K.

Las propiedades del monolito cerámico dependen: (a) tipo y propiedades de los materiales de partida, (b) aditivos, (c) pH, (d) contenido de agua y (e) presión utilizados en la extrusión (Cybulski y Moulijn, 1994; Heck et al., 2001; Tomašić y Jović, 2006). Los aditivos más utilizados son celulosas, etilenglicol, alcoholes, dietilen-parafinas, fibras inorgánicas resistentes al calor, CaCl_2 , etc. Estos aditivos se utilizan para mejorar la resistencia a los cambios de temperatura, la porosidad y capacidad de adsorción, y las propiedades mecánicas (Nijhuis et al., 2001; Tomašić y Jović, 2006). Además de agua se pueden utilizar otros disolventes como cetonas, alcoholes y éteres (Vukcevic et al., 2013).

2.2. Geometría

La longitud del borde interno de los canales (d_{ch}) y el espesor de pared (δ_w) pueden controlarse durante el proceso de fabricación de los monolitos, al igual que la geometría de la celda. Estos factores determinan la densidad de la celda (n) y la fracción de vacíos (ϵ_m), al igual que el área superficial geométrica (a_m) y el diámetro hidráulico (D_H) de los monolitos.

En la Tabla 2 se presentan las ecuaciones empleadas para el cálculo de las propiedades geométricas de monolitos con diferente forma de celda. Para el cálculo del diámetro hidráulico se recurre a la ecuación:

$$D_H = \sqrt{\epsilon_m} \delta_w / (1 - \sqrt{\epsilon_m}).$$

Geometría de la celda	n	ϵ_m
Cuadrado	$1/(d_{ch} + \delta_w)^2$	$d_{ch}^2/(d_{ch} + \delta_w)^2$
Triángulo equilátero	$2.3/(d_{ch} + \delta_w)^2$	$(d_{ch} - 0.73\delta_w)^2 / (d_{ch} + \delta_w)^2$
Diamante	$1.15/(d_{ch} + \delta_w)^2$	$(d_{ch} - 0.15\delta_w)^2 / (d_{ch} + \delta_w)^2$
Hexágono	$0.38/(d_{ch} + \delta_w)^2$	$(d_{ch} - 0.42\delta_w)^2 / (d_{ch} + \delta_w)^2$

Tabla 2. Propiedades geométricas de monolitos con diferentes formas de celda en función de la longitud del borde interior d_{ch} y del espesor de pared δ_w (DeLuca y Campbell, 1977).

Los monolitos comúnmente utilizados tienen densidades entre 1-100 celdas/cm², con espesores de pared que varían entre 0,2-1,4 mm. Sin embargo, dependiendo del proceso en el que se vayan a emplear, la densidad se pueda modificar a valores de 140 celdas/cm² de sección transversal con monolitos de cordierita. Recientemente, se han comercializado catalizadores soportados en monolitos metálicos con una densidad de 155 celdas/cm², preparados a partir de placas de acero corrugado sobre las que se deposita el recubrimiento y la fase activa, antes de enrollarlas sobre sí mismas para preparar el monolito. Una de las desventajas de utilizar densidades de celda grande se presenta cuando el gas a tratar contiene una alta concentración de partículas en suspensión, donde se puede presentar obstrucción por las mismas.

En la Tabla 3 se presentan las propiedades geométricas para monolitos con canales cuadrados y diferente densidad de celda.

Densidad de la celda $n = 1/d_{ch}^2$		Diámetro del canal d_{ch}	Espesor de la pared δ_w	Área superficial geométrica $a_m = 4n(d_{ch} - \delta_w)$	Fracción de vacíos $\epsilon_m = n(d_{ch} - \delta_w)^2$
psi	cm ⁻²	(mm)	(μ m)	(m ² /m ³)	
200	31	1,80	270	1890	0,72
400	62	1,27	165	2740	0,76
600	93	1,04	112	3440	0,80
1100	170	0,77	64	4790	0,84

Tabla 3. *Propiedades geométricas de las estructuras monolíticas de cordierita con canales cuadrados (Vergunst et al., 2001a).*

3. Preparación de catalizadores monolíticos

Generalmente un catalizador monolítico se prepara al aplicar sobre las paredes del monolito una capa del componente catalíticamente activo o un soporte apropiado (por ejemplo γ -Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, carbón, zeolitas, etc.) que contenga uno o más de estos componentes (Pt, Pd, Rh, etc.). Este proceso es conocido como recubrimiento o revestimiento. En la Figura 4 se muestra una representación de un catalizador monolítico tipo panel.

Si la estructura monolítica está disponible en el material de soporte apropiado, la fase activa puede depositarse directamente sobre el monolito, sin embargo, si la estructura no está disponible en el material de soporte apropiado, éste debe depositarse sobre el sustrato monolítico. Las capas del soporte pueden aplicarse sobre la estructura del monolito cerámico por diferentes métodos: (a) con una solución coloidal del soporte (el soporte está en forma de partículas en suspensión), (b) por el método sol-gel (el soporte está en fase líquida) y (c) con una suspensión adecuada y otros procedimientos. En pasos posteriores, el componente catalíticamente activo es

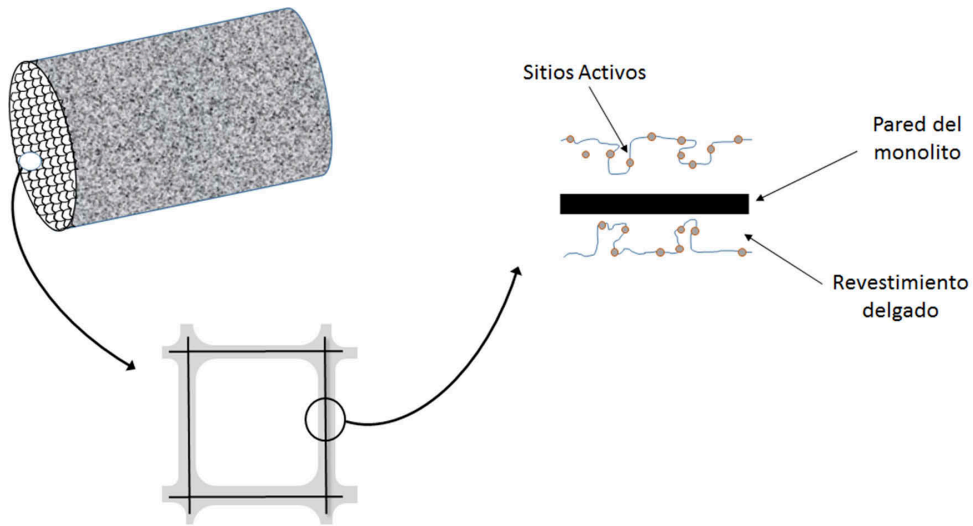


Figura 4. Representación esquemática de un catalizador monolítico tipo panal (Thevenin et al., 2003).

depositado sobre el soporte mediante los procedimientos convencionales para la preparación de catalizadores (impregnación, intercambio iónico, coprecipitación, etc.), la cristalización "in situ" de zeolitas u otros métodos (Williams, 2001; Tomašić y Jović, 2006; Morales-Torres et al., 2012). En la Figura 5 se presenta un diagrama con las diferentes rutas de preparación de catalizadores monolíticos extruidos.

Para ser utilizados como transportadores, los monolitos deben tener: (a) muy bajo coeficiente de expansión térmica (CET) ($\leq 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) que le permita tener una elevada resistencia al choque térmico; (b) elevado punto de fusión, estabilidad térmica y propiedades mecánicas apropiadas que le permitan soportar las condiciones a las que va a ser sometido; (c) plasticidad adecuada para permitir su extrusión y conformación entre las estructuras rígidas de forma monolítica; (d) cierta rugosidad con porosidad apropiada para una aplicación efectiva del recubrimiento (DeLuca y Campbell, 1977; Nijhuis et al., 2001; Avila et al., 2005).

Monolitos de carbón en adsorción y catálisis

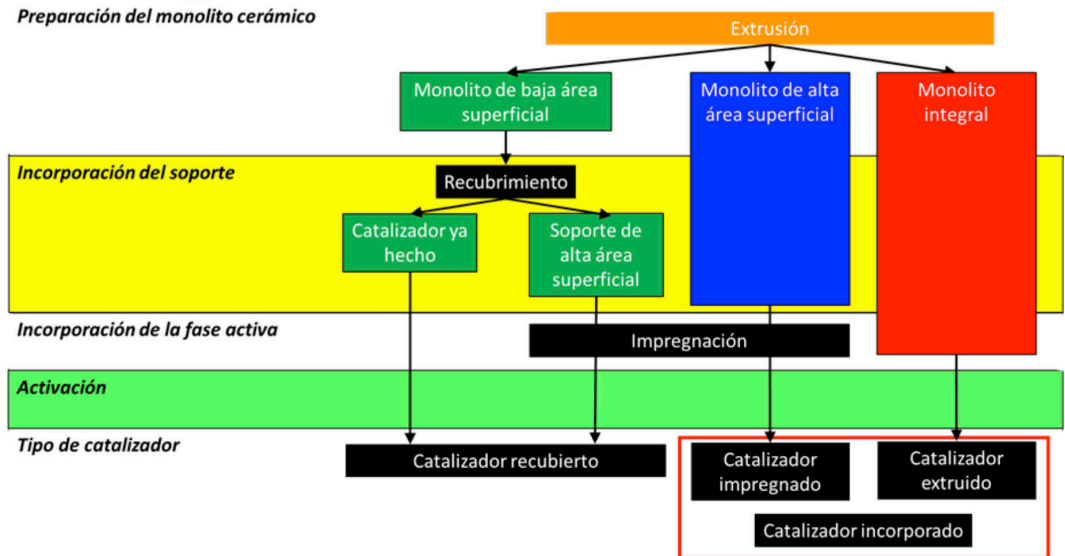


Figura 5. Diagrama de las diferentes rutas de preparación de catalizadores monolíticos extruidos (Avila et al., 2005).

4. Preparación de las estructuras monolíticas de carbón

4.1. Materiales carbonosos

El carbono es un elemento químico capaz de combinarse consigo mismo y con otros elementos para formar una gran variedad de compuestos; esta versatilidad química también da lugar a una rica diversidad de formas estructurales de carbono sólido, entre las que podemos encontrar: (i) formas cristalinas de carbono como diamante, grafito, fullerenos y carbinos; (ii) películas de carbono amorfo y películas de diamante; (iii) nanopartículas de carbono, incluyendo nanotubos de carbono; (iv) carbones desarrollados con

microestructuras más o menos desordenadas basada en la del grafito (McEnaney, 1999).

La versatilidad de los materiales carbonosos se debe a sus características texturales (alta área superficial, amplia distribución de tamaño de poro) y químicas, lo cual les permite interactuar con un amplio espectro de sustancias, al igual que combinarse con otros elementos (principalmente oxígeno) para formar una variedad de complejos superficiales, logrando obtener sitios en su superficie con características ácidas, básicas y óxido-reductoras (Leon y Leon y R. Radovic, 1991; Figueiredo et al., 1999). Su textura porosa es quizás su propiedad más relevante y conocida, ésta es producto de las capas de anillos aromáticos fusionados, las cuales se entrecruzan formando planos basales unidos por fuerzas de Van der Waals, donde se pueden producir sitios activos como dislocaciones, vacantes atómicas, enlaces no aromáticos y aristas, entre otro tipo de defectos de la superficie, que son altamente reactivos (Rodríguez-Reinoso y Molina-Sabio, 1998). Estas características influyen en la dispersión de la fase activa cuando son usados como soportes de catalizadores (Jüntgen, 1986).

Los materiales carbonosos son obtenidos de materias primas con un contenido en carbono elevado y preferiblemente bajos contenidos de materia mineral. En este grupo de sustancias se encuentran los carbonizados, carbones activados, negros de humo, grafitos, fibras de carbono y algunos composites o materiales compuestos. Son materias primas: el carbón, hidrocarburos, sustancias lignocelulósicas, precursores poliméricos con alto contenido de carbono u otro tipo de materiales asociados. Los materiales carbonosos comúnmente utilizados en catálisis incluyen a los carbones activados, fullerenos, nanotubos de carbón y más recientemente los aerogeles de carbono (de Lecea et al., 1990; Maldonado-Hódar et al., 2000; Bahome et al., 2005, 2007; Tavasoli et al., 2008).

En la actualidad los materiales carbonosos se utilizan en una amplia gama de aplicaciones industriales y tecnológicas. Estos materiales se emplean como adsorbentes (Ono et al., 1998; Lozano-Castelló et al., 2002b; Moreno-Castilla, 2004; Johnson y Cole, 2008; D'Alessandro et al., 2010; Rivera-Utrilla et al., 2011), electrodos (Saliger et al., 1998; Frackowiak y Béguin, 2001; Ruiz et al., 2009; Weiss et al., 2012), materiales compuestos (Stankovich et al., 2006; Wong et al., 2013), fibras (Li et al., 2007; Yu et al., 2013), nanotubos (Frackowiak y Béguin, 2001; Amadou et al., 2006; Bryning et al., 2007; Abbaslou et al., 2010), catalizadores y/o soportes catalíticos (Rodríguez-Reinoso, 1998; Moreno-Castilla and Maldonado-Hódar, 2005; Keyser and Prinsloo, 2007; Smirnova et al., 2009), entre otros.

El empleo de materiales carbonosos en catálisis heterogénea ayuda a mejorar la velocidad y control de la selectividad de muchas reacciones químicas y su uso se ha incrementado durante los últimos años debido al mejor conocimiento de sus características fisicoquímicas (Jüntgen, 1986; Rodríguez-Reinoso, 1998; Inagaki et al., 2004; Kung and Kung, 2004; Yang et al., 2013). Los materiales carbonosos satisfacen muchos de los requerimientos deseados para un soporte adecuado: carácter inerte, estabilidad (especialmente en la ausencia oxígeno molecular), resistencia mecánica, área superficial elevada y porosidad óptima (Rodríguez-Reinoso, 1998; Maldonado-Hódar et al., 2000). En la actualidad, los carbones activados son soportes de catalizadores comerciales, especialmente para metales preciosos, los cuales se emplean en la síntesis de productos químicos de alto valor añadido (Radovic and Rodríguez-Reinoso, 1997; Rodríguez-Reinoso, 1998).

El proceso catalítico puede describirse en cinco etapas:

- 1) Difusión de los reactivos sobre el catalizador.
- 2) Adsorción de los reactivos sobre el catalizador.

- 3) Interacción en superficie de los reactivos adsorbidos.
- 4) Desorción de los productos de la superficie del catalizador.
- 5) Difusión de los productos desde la superficie al medio que rodea al catalizador.

Las etapas 1 y 5 corresponden a procesos físicos de transferencia de materia, para lo cual se requiere de una porosidad de dimensiones adecuadas que permita la entrada de los reactivos y la salida de los productos. Además, dependiendo de la reacción, la forma de la porosidad puede ejercer un efecto de selección en el tipo de productos a formarse (Bao et al., 2008). Las etapas 2, 3 y 4 corresponden a fenómenos químicos donde ocurre la reacción propiamente dicha.

La selección del soporte se basa en una serie de características como inactividad (baja reactividad), estabilidad bajo condiciones de reacción y regeneración, propiedades mecánicas adecuadas, forma física apropiada para el reactor a utilizar, área superficial, porosidad y naturaleza química (Neimark et al., 1981; Rodríguez-Reinoso, 1998). De todos los posibles soportes a utilizar, solo la alúmina, la sílica y los materiales carbonosos cumplen con las características descritas de forma óptima y son los más empleados para soportar catalizadores industriales (Jüntgen, 1986; Rodríguez-Reinoso, 1998).

4.2. Monolitos recubiertos de carbón

En la bibliografía se recogen tres métodos diferentes para la preparación de monolitos recubiertos de carbón.

En el primer método, conocido como método de fusión, se aplica un precursor carbonoso fundido, brea o alquitrán, a una estructura monolítica cerámica y posteriormente la estructura

recubierta se calienta para fundir el precursor y lograr la penetración de éste en los poros del monolito. Finalmente el monolito es carbonizado en atmósfera inerte a temperaturas entre 1073 y 1273 K. En el segundo método la estructura cerámica es recubierta, por inmersión, con una solución de un precursor polimérico. Una vez que el monolito está completamente mojado, se retira el exceso de solución y se permite la solidificación y el curado del polímero. Finalmente, el monolito es carbonizado en atmósfera inerte a temperaturas entre 823 y 1273 K. El tercer método utiliza la deposición química de vapores (CVD) de hidrocarburos sobre un monolito recubierto con alúmina, para lo cual dicho monolito recubierto es calentado en un horno a temperaturas entre 873 y 973 K, en atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, el flujo de gas es cambiado a un flujo de ciclohexano, de tal forma que éste se descompone y el carbono se deposita sobre el revestimiento de alúmina de la estructura monolítica.

En los dos primeros métodos el recubrimiento está anclado a la estructura por la penetración del precursor de carbono en la red porosa de la estructura monolítica, de tal manera que se forma un revestimiento continuo. Para todos los métodos de recubrimiento, los precursores carbonosos presentan un alto rendimiento a carbono tras la carbonización, lo cual evita la realización de numerosos ciclos de recubrimiento/ carbonización a fin de obtener un espesor de revestimiento apropiado.

Los métodos de recubrimiento difieren marcadamente entre sí. El método de recubrimiento por inmersión asegura el contacto completo del precursor de carbono y la estructura cerámica, mientras que en el método de fusión el precursor de carbono primero tiene que fundirse antes de que pueda ser distribuido por la superficie de la estructura. El método de fusión tiene la ventaja de sólo necesitar un paso para producir un revestimiento de carbono, mientras que el recubrimiento

por inmersión utiliza varios pasos, por lo que requiere un tiempo de procesamiento más largo. El método CVD requiere un soporte de alta área superficial como material de partida, debido a que el carbono formado no muestra ninguna porosidad por sí mismo. Además, la reactividad del hidrocarburo utilizado y la cinética de la deposición de carbono pueden causar diferencias en el grado de cobertura del material de soporte en la dirección longitudinal de los canales.

4.3. Monolitos integrales de carbón

Las estructuras monolíticas integrales son producidas exclusivamente por extrusión, en un proceso similar al utilizado para la obtención de las estructuras cerámicas. La mezcla de extrusión usualmente está compuesta por un material carbonoso (carbón activado, grafito, etc.) o un precursor (resina fenólica); un aglutinante (resina fenólica, hidroxilcelulosa o alcohol poli-furfurílico), y coadyuvantes de extrusión/plastificantes tales como agua u otros polímeros. El proceso de preparación de los monolitos integrales incluye el mezclado de los componentes, la extrusión de la mezcla precursora, el secado/solidificación de la estructura extruida y la carbonización del monolito.

4.4. Monolitos nanoestructurados de carbono

Los aerogeles de carbono son materiales nanoestructurados obtenidos de la carbonización de aerogeles orgánicos, sintetizados mediante policondensación sol-gel de monómeros y secados en condiciones supercríticas (Pierre y Pajonk, 2002). La primera síntesis de estos materiales fue realizada por Pekala y colaboradores a partir de resorcinol y formaldehído (Pekala, 1989; Pekala et al., 1992), utilizando dióxido de carbono para el secado en condiciones supercríticas

y pirolizando los aerogeles orgánicos a 1323 K en atmósfera inerte. El proceso sol-gel permite regular las características texturales del material sintetizado mediante la modificación de las condiciones de reacción, obteniéndose sólidos versátiles, con porosidad controlada y bien desarrollada, y de formas diversas (monolitos, esferas, polvos, películas delgadas, entre otras). Los aerogeles de carbono se emplean principalmente como electrodos de condensadores de doble capa eléctrica (Pekala et al., 1998; Frackowiak y Béguin, 2001) y electrodos para celdas de combustibles (Petričević et al., 2001; Marie et al., 2004; Smirnova et al., 2005), pero dadas sus características pueden tener una aplicación potencial en la catálisis heterogénea como soporte o catalizador por sí mismo (Moreno-Castilla y Maldonado-Hódar, 2005), o como soportes con modificaciones en su química superficial para mejorar los sitios de anclaje de la fase activa (Machado et al., 2012; Maldonado-Hódar, 2012).

Los aerogeles de carbono están formados por una red de partículas primarias, generalmente con forma de esferas, con tamaño entre 3 y 25 nm, interconectadas por fuerzas de van der Waals; la textura intraparticular se asocia con la microporosidad y la interparticular con la meso y macroporosidad (Hanzawa et al., 1998, 2002), características que se pueden controlar durante el proceso de síntesis. La preparación de monolitos de aerogeles de carbono se divide en tres etapas principales, la primera es la síntesis del gel orgánico, la segunda es su secado y la tercera es la carbonización del aerogel seco para la obtención del aerogel de carbono. La preparación del gel orgánico involucra la polimerización sol-gel de monómeros orgánicos multifuncionales, generalmente un compuesto fenólico y un aldehído, en presencia de un catalizador básico. En condiciones alcalinas, los monómeros reaccionan formando derivados hidroximetílicos del compuesto fenólico, los cuales se condensan formando puentes metileno o metileno-éter,

obteniéndose agregados de dimensiones nanométricas en solución, cuyo tamaño depende de la concentración de catalizador en la mezcla de precursores (Pekala et al., 1992; Pekala y Fricke, 2001).

Los reactivos más usados para la preparación de los aerogeles de carbono son el 1,3-dihidroxibenceno (Resorcinol (R)) y el metanal (formaldehído (F)) en disolución acuosa (Hanzawa et al., 1996; Saliger et al., 1997; Al-Muhtaseb y Ritter, 2003). También se han usado cresol (Li y Guo, 2000; Li et al., 2002; Zhu et al., 2006), pirocatecol (Moreno-Castilla et al., 2011), floroglucinol (Jirglova et al., 2009) o melamina (Nguyen y Dao, 1998; Zhang et al., 2003) en sustitución del resorcinol, obteniéndose aerogeles de carbono con propiedades similares a los de resorcinol-formaldehído. Igualmente, se han preparado aerogeles de carbono a partir de geles obtenidos por mezclas de resorcinol y furfural, utilizando disolventes alcohólicos a temperatura ambiente (Lee et al., 2000; Albert et al., 2001; Wu y Fu, 2006; Tian et al., 2011), lo cual tiene como ventaja un ahorro en el tiempo de secado, pero como desventaja la formación de cadenas poliméricas lineales con bajo grado de entrecruzamiento, lo que deriva en el colapso de la porosidad durante el proceso de secado (Albert et al., 2001). La relación molar $R/F = 1/2$ es la más empleada, ya que con ella se obtienen las mejores características texturales (Pekala, 1989); la relación molar $R/F = 1/1$ produce geles más densos pero con menor contenido de microporos, en tanto que para la relación $R/F = 1/3$ se produce un incremento en el volumen de microporos (Maldonado-Hódar et al., 1999).

Otro factor importante para la síntesis de los aerogeles orgánicos es el catalizador de polimerización (C). La mayoría de aerogeles son obtenidos por catálisis básica usando principalmente carbonatos alcalinos (Pekala et al., 1990, 1992; Hanzawa et al., 1996; Al-Muhtaseb y Ritter, 2003; Yamashita et al., 2003), aunque también se han empleado

como catalizadores carbonatos alcalinotérreos (Job et al., 2008), bicarbonatos (Fairén-Jiménez et al., 2006), hidróxidos (Job et al., 2008) y los ácidos oxálico (Fairén-Jiménez et al., 2006; Moreno-Castilla et al., 2011), bórico (Moreno-Castilla et al., 2011), p-toluensulfónico (Fairén-Jiménez et al., 2006), acético (Brandt et al., 2003; Tian et al., 2011), nítrico (Merzbacher et al., 2001) y perclórico disuelto en acetona (Barbieri et al., 2001).

La función del catalizador básico, para el caso de la polimerización del resorcinol con el formaldehído, es facilitar la eliminación de un hidrógeno de las posiciones 2 o 4 del anillo para la siguiente adición del formaldehído, tal como se muestra en el mecanismo propuesto en la Figura 6. El uso de carbonatos a relaciones molares R/C bajas, donde hay mayor concentración de catalizador, produce partículas primarias pequeñas interconectadas entre sí, formando un gel denso, de aspecto fibroso; en tanto que a relaciones molares R/C altas, las partículas formadas son de mayor tamaño y se encuentran conectadas por cuellos estrechos (Tamon, 1997; Shen et al., 2005). El carbonato de sodio (Na_2CO_3) utilizado en la síntesis original propuesta por Pekala (Pekala, 1989), es el más utilizado según la bibliografía con una relación molar R/C entre 50 y 300 (Al-Muhtaseb and Ritter, 2003; Fairén-Jiménez et al., 2006), aunque se han encontrado trabajos con relaciones hasta de 1500 (Petričević et al., 1998; Horikawa et al., 2004a).

Las características texturales del aerogel resultante también se ven afectadas por el catión que acompaña al ion carbonato. Morales-Torres y colaboradores (Morales-Torres et al., 2010b) encontraron que con el aumento del tamaño del catión se incrementa el tiempo de gelificación y se producen aerogeles con poros más anchos y volúmenes de poro más grandes, al igual que se mejoran las propiedades mecánicas de éstos. Fairén-Jiménez y colaboradores (Fairén-Jiménez et

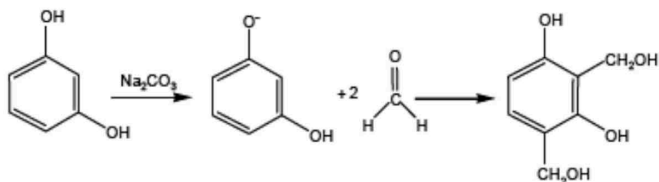
al., 2006) indicaron que el uso de cationes sodio produce geles más densos, con volúmenes de poro menores y anchuras de poro más estrechas a los obtenidos cuando el catión utilizado es potasio. Job y colaboradores (Job et al., 2008) no indican influencia del tamaño del catión en la textura porosa del aerogel, pero si grandes diferencias entre los geles preparados con los cationes M^+ o M^{2+} , debido a que la concentración del ion carbonato se duplica para los cationes M^{2+} .

El disolvente más empleado en la preparación de los aerogeles orgánicos es el agua (W), pero también se encuentra el uso de disolventes orgánicos como acetona, metanol, etanol, etc. (Lin and Ritter, 1997; Jirglova et al., 2009). La polimerización se lleva a cabo de forma más rápida en agua, sin embargo, para el secado se requiere intercambiar este disolvente por otro con menor tensión superficial, adicionando un paso más en el proceso de preparación del aerogel.

El pH inicial de la disolución de los precursores afecta de forma apreciable al proceso de polimerización y a las características texturales de los aerogeles. Para la síntesis de xerogeles (aquellos secados por evaporación del disolvente) a partir de resorcinol y formaldehído, Lin y Ritter (Lin and Ritter, 1997) encontraron que a valores de pH superiores a 7 no hay desarrollo del área superficial o volumen de poro, en tanto que a medida que disminuye el pH, el área superficial y el volumen de poro aumentan, lo cual se debe al incremento de la velocidad de reacción causada por la catálisis ácida, lo que produce una estructura altamente entrecruzada. El intervalo de pH más utilizado para la preparación de los geles orgánicos está comprendido entre 5,4 y 7,6 (Pierre y Pajonk, 2002; Zanto et al., 2002).

En el proceso de gelación se produce la polimerización de los precursores y la formación de la estructura de los aerogeles por el entrecruzamiento de los agregados, dando lugar a la porosidad del gel. Durante este proceso la temperatura

1. Reacción de adición



2. Reacción de condensación

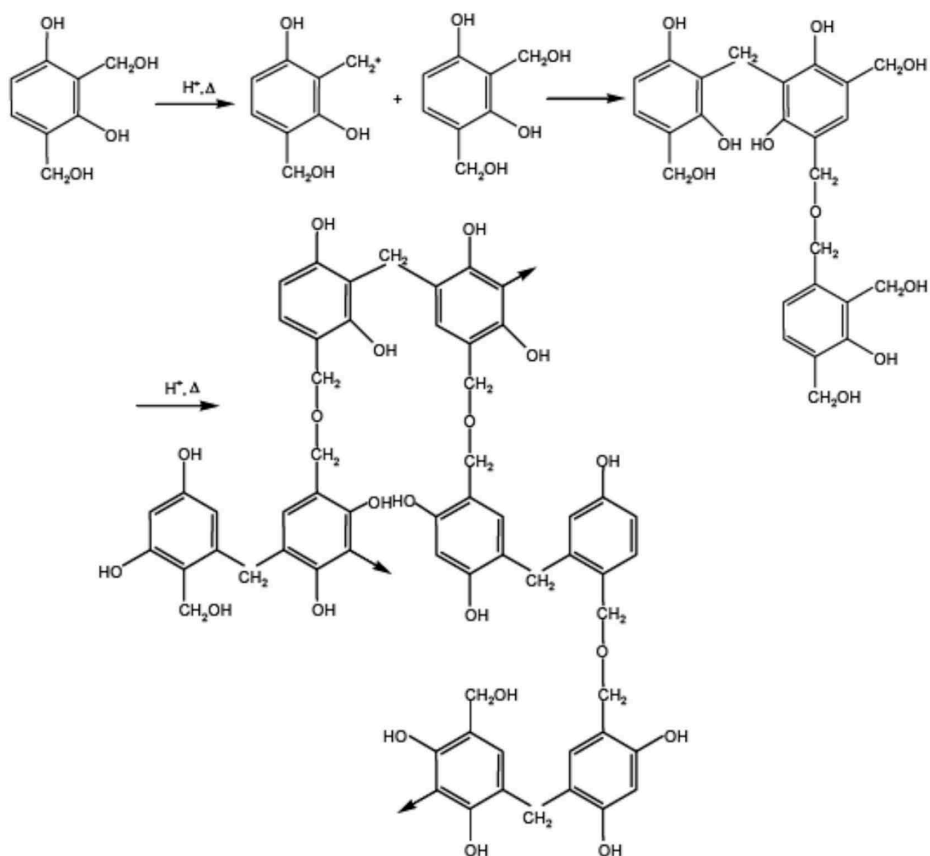


Figura 6. Mecanismo de la reacción de polimerización sol-gel de resorcinol con formaldehído (Lin y Ritter, 1997).

juega un papel significativo en la velocidad de formación del gel, por lo cual la mezcla se somete a un programa de temperatura adecuado: generalmente un día a 298 K, uno a 323 K y cinco a 353 K (Fairén Jiménez et al., 2006). La gelación de la mezcla suele darse durante el segundo día si el pH es mayor que 7 y en cuestión de horas si es menor de 6,8 (Lin y Ritter, 1997). De igual forma, el tiempo de gelación se reduce con un aumento de la relación R/F, un aumento de las concentraciones de los reactivos o con el aumento de la temperatura (Tamon y Ishizaka, 1998, 2000). El curado se lleva a cabo al introducir los geles formados en disoluciones con bajas concentraciones de ácido para aumentar la densidad de entrecruzamiento, produciendo una ligera disminución del área superficial, así como, una mejora de las propiedades mecánicas y aumento de la capacidad eléctrica del aerogel carbonoso (Reynolds et al., 1995).

El secado del gel orgánico puede realizarse de tres formas: secado subcrítico, secado en frío y secado supercrítico.

Secado subcrítico

El secado en condiciones subcríticas es un procedimiento convencional realizado a 373 K y, por tanto, el más sencillo y económico. Este proceso favorece la eliminación del disolvente del interior de la estructura del gel orgánico por un proceso de evaporación. Sin embargo, debido a la alta tensión superficial que presenta el disolvente en la interfase líquido-vapor, puede producirse el colapso de la estructura porosa, conduciendo a la formación de los denominados xerogeles (Pierre y Pajonk, 2002; Horikawa et al., 2004b; Maldonado-Hódar, 2004; Moreno-Castilla y Maldonado-Hódar, 2005). Este efecto puede disminuirse en gran medida si se trabajan a relaciones R/C altas.

Secado en frío

Este método también denominado liofilización, consiste en la congelación del disolvente que se encuentra al interior del gel y su posterior eliminación mediante sublimación; aunque durante este proceso no se espera la formación de una interfase líquido-vapor, si se presenta una ligera reducción en el tamaño del gel. Los materiales obtenidos por esta vía se denominan criogeles (Pierre y Pajonk, 2002; Horikawa et al., 2004b; Maldonado-Hódar, 2004; Moreno-Castilla y Maldonado-Hódar, 2005), los cuales presentan un carácter mayoritariamente mesoporoso. Para efectuar este procedimiento es necesario utilizar un disolvente que no sufra cambios importantes en su densidad cuando cambia al estado sólido.

Secado supercrítico

El secado en condiciones supercríticas se desarrolla en tres etapas: la primera consiste en el intercambio del disolvente usado en la síntesis por acetona, la segunda, es el intercambio de la acetona por CO₂ líquido y la tercera, es la eliminación del disolvente en condiciones supercríticas (para el CO₂ 11 MPa y 308 K), con el fin de evitar el colapso de la estructura porosa, obteniendo materiales denominados aerogeles (Pierre y Pajonk, 2002; Horikawa et al., 2004b; Maldonado-Hódar, 2004; Moreno-Castilla y Maldonado-Hódar, 2005).

La carbonización de los aerogeles orgánicos se realiza en atmósfera inerte (nitrógeno, helio o argón) entre 873 y 1373 K, a una velocidad de calentamiento entre 0,5 y 2 K/min, para evitar el colapso de la estructura porosa por una eliminación muy rápida de gases producidos durante la pirolisis. Este proceso causa una pérdida de masa de aproximadamente el 50 %, acompañada de un incremento en la cantidad de micro y mesoporos, obteniéndose un material con alta área

superficial denominado aerogel de carbono (AGC) (Lin y Ritter, 2000; Morales-Torres et al., 2010b).

5. Aplicaciones de los monolitos de carbono en adsorción y catálisis

Actualmente, los materiales carbonosos tienen una participación modesta en los procesos catalíticos industriales y su potencial no ha sido explotado. Durante la última década los nanomateriales de carbono emergentes han recibido mucha atención, pero sus aplicaciones en catálisis son todavía muy limitadas. En adición a su elevado costo y falta de disponibilidad a gran escala, algunos aspectos fundamentales relacionados con el área superficial, la química superficial y la estructura deben abordarse para allanar el camino para sus aplicaciones a gran escala. En general, los soportes de carbono son atractivos para la catálisis heterogénea debido a que la superficie de carbono es más inerte que en los soportes comunes de óxido. Los materiales de carbono ofrecen una flexibilidad sin precedentes en la adaptación de sus propiedades (físicas y químicas) a las necesidades específicas, ilustrando así la amplia gama de aplicaciones potenciales. También son excelentes anfitriones para las nanopartículas metálicas, los materiales híbridos sirven como catalizadores multifuncionales en muchas reacciones de transformación de la biomasa. Los factores para mejorar la actividad del catalizador se pueden vincular a las propiedades físicas (alta área superficial, estructura porosa) y a las propiedades químicas (grupos oxigenados, grupos ácido sulfónico) de los materiales carbonosos (Lam y Luong, 2014). En la Tabla 4 se presentan las aplicaciones de los monolitos de carbón en adsorción y en la Tabla 5 las aplicaciones de los monolitos de carbón en catálisis.

Monolitos de carbón en adsorción y catálisis

Tipo	Componentes	Condiciones	Monolito	Referencia
G	CO ₂ , N ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄	313 – 343 K 0.1 MPa	Integral	(Tennison, 1998; Lozano- Castelló et al., 2002a)
G	Butano, tolueno, isopropanol, formaldehido, acetaldehido	n. r.	Recubierto	(Gadkaree, 1998)
G	1,2 -Diclorobenceno	298 – 393 K 0.1 MPa	Integral	(Yates et al., 2000)
G	Butano, formaldehido, tolueno, SO ₂	293 K 0.1 MPa	Recubierto	(Valdés-Solís et al., 2004)
G	Butano, tolueno, metiletilcetona, isopropanol	n. r.	Integral	(Yu et al., 2002)

Tabla 4. *Aplicaciones de los monolitos de carbono en adsorción.*

Tipo	Reacción	Condiciones	Monolito	Referencia
G/L	Oxidación selectiva de ciclohexanol a ácido adípico catalizada con Pt.	413 K 5.0 MPa	Recubierto	(Kapteijn et al., 1999)
G/L	Hidrogenación selectiva de cinmaldehído a alcohol cinamílico catalizada con Pt/Ir.	303 K 5 MPa	Recubierto	(Vergunst et al., 2001b)
G/L	Hidrogenación selectiva de metil-ésteres de ácidos grasos catalizada por Pd.	373 K 2.0 MPa	Recubierto	(Smidovnik et al., 1994)
G/L	Hidrogenación de D-glucosa a D-sorbitol catalizada por Ru.	373 – 403 K 4.0 MPa	Recubierto	(Aho et al., 2015)
L	Acilación catalizada por Lipasa de n-butanol con acetato de vinilo.	283 – 323 K 0.1 MPa	Recubierto / CVD	
G	Reducción selectiva $6NO + 4NH_3 \xrightarrow{Mn/CF_2/C} 5N_2 + 6H_2O$ $2SO_2 + O_2 \xrightarrow{V_2O_5/C} 2SO_3$	353 – 473 K 0.1 MPa	Integral	(Trawczyński y Kułazyński, 1995) (Kułazyński et al., 1995)
G	Combustión de xilenos a baja temperatura catalizada por Pd/Pt	393 – 453 K 0.1 MPa	Recubierto	(Pérez-Cadenas et al., 2006; Morales-Torres et al., 2010a)

Tabla 5. Aplicaciones de los monolitos de carbono en catálisis.

6. Bibliografía

- Abbaslou, R. M. M.; Soltan, J.; Dalai, A. K. Effects of nanotubes pore size on the catalytic performances of iron catalysts supported on carbon nanotubes for Fischer–Tropsch synthesis. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *379* (1-2), 129–134.
- Aho, A.; Roggan, S.; Simakova, O. A.; Salmi, T.; Murzin, D. Y. Structure sensitivity in catalytic hydrogenation of glucose over ruthenium. *Catal. Today* **2015**, *241*, 195–199.
- Albert, D. F.; Andrews, G. R.; Mendenhall, R. S.; Bruno, J. W. Supercritical methanol drying as a convenient route to phenolic–furfural aerogels. *J. Non. Cryst. Solids* **2001**, *296* (1-2), 1-9.
- Al-Muhtaseb, S. A.; Ritter, J. A. Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (2), 101-114.
- Amadou, J.; Begin, D.; Nguyen, P.; Tessonier, J. P.; Dintzer, T.; Vanhaecke, E.; Ledoux, M. J.; Pham-Huu, C. Synthesis of a carbon nanotube monolith with controlled macroscopic shape. *Carbon* **2006**, *44* (12), 2587–2589.
- Avila, P.; Montes, M.; Miró, E. E. Monolithic reactors for environmental applications. *Chem. Eng. J.* **2005**, *109* (1-3), 11-36.
- Bahome, M. C.; Jewell, L. L.; Hildebrandt, D.; Glasser, D.; Coville, N. J. Fischer–Tropsch synthesis over iron catalysts supported on carbon nanotubes. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *287* (1), 60-67.
- Bahome, M. C.; Jewell, L. L.; Padayachy, K.; Hildebrandt, D.; Glasser, D.; Dartye, A. K.; Coville, N. J. Fe-Ru small particle bimetallic catalysts supported on carbon nanotubes for use in Fischer–Tröpsch synthesis. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *328* (2), 243-251.
- Bao, J.; He, J.; Zhang, Y.; Yoneyama, Y.; Tsubaki, N. A core/shell catalyst produces a spatially confined effect and

- shape selectivity in a consecutive reaction. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, 47 (2), 353-356.
- Barbieri, O.; Ehrburger-Dolle, F.; Rieker, T. P.; Pajonk, G. M.; Pinto, N.; Venkateswara Rao, a. Small-angle X-ray scattering of a new series of organic aerogels. *J. Non. Cryst. Solids* **2001**, 285 (1-3), 109-115.
- Blanco, J.; Avila García, P.; Álvarez, E.; Bahamonde Santos, A. M.; Yates, M.; Blas, J. M. R.; Knapp, C. W. Diseño de monolitos cerámicos de porosidad controlada. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 1997, pp 195-197.
- Brandt, R.; Petricevic, R.; Pröbstle, H.; Fricke, J. Acetic acid catalyzed carbon aerogels. *J. Porous Mater.* **2003**, 171-178.
- Bryning, M. B.; Milkie, D. E.; Islam, M. F.; Hough, L. A.; Kikkawa, J. M.; Yodh, A. G. Carbon Nanotube Aerogels. *Adv. Mater.* **2007**, 19 (5), 661-664.
- Centi, G.; Quadrelli, E. A.; Perathoner, S. Catalysis for CO₂ Conversion: A Key Technology for Rapid Introduction of Renewable Energy in the Value Chain of Chemical Industries. *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6 (6), 1711.
- Cybulski, A.; Moulijn, J. A. Monoliths in Heterogeneous Catalysis. *Catal. Rev.* **1994**, 36 (2), 179-270.
- D'Alessandro, D. M. M.; Smit, B.; Long, J. R. R. Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, 49 (35), 6058-6082.
- DeLuca, J. P.; Campbell, L. E. Advanced Materials in Catalysis. En *Advanced Materials in Catalysis*; Elsevier, 1977; pp 293-324.
- Dlugokencky, E.; Tans, P. (www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends).
- Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Systematic design of pore size

- and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. *Science* **2002**, 295 (5554), 469–472.
- Fairén-Jiménez, D.; Carrasco-Marín, F.; Moreno-Castilla, C. Porosity and surface area of monolithic carbon aerogels prepared using alkaline carbonates and organic acids as polymerization catalysts. *Carbon* **2006**, 44 (11), 2301–2307.
- Figueiredo, J. L.; Pereira, M. F. R.; Freitas, M. M. A.; Órfão, J. J. M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* **1999**, 37, 1379–1389.
- Frackowiak, E.; Béguin, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon* **2001**, 39 (6), 937–950.
- Gadkaree, K. P. Carbon honeycomb structures for adsorption applications. *Carbon* **1998**, 36 (7-8), 981–989.
- Hanzawa, Y.; Kaneko, K.; Pekala, R. W.; Dresselhaus, M. S. Activated Carbon Aerogels. *Langmuir* **1996**, 12 (26), 6167–6169.
- Hanzawa, Y.; Kaneko, K.; Yoshizawa, N.; Pekala, R. W.; Dresselhaus, M. S. The Pore Structure Determination of Carbon Aerogels. *Adsorption* **1998**, 4, 187–195.
- Hanzawa, Y.; Hatori, H.; Yoshizawa, N.; Yamada, Y. Structural changes in carbon aerogels with high temperature treatment. *Carbon* **2002**, 40 (4), 575–581.
- Hardie, S. M. L.; Garnett, M. H.; Fallick, A. E.; Rowland, A. P.; Ostle, N. J. Carbon dioxide capture using a zeolite molecular sieve sampling system for isotopic studies (¹³C and ¹⁴C) of respiration. *Radiocarbon* **2005**, 47 (3), 441–451.
- Heck, R. M.; Gulati, S.; Farrauto, R. J. The application of monoliths for gas phase catalytic reactions. *Chem. Eng. J.* **2001**, 82 (1-3), 149–156.

- Horikawa, T.; Hayashi, J. J.; Muroyama, K. Controllability of pore characteristics of resorcinol–formaldehyde carbon aerogel. *Carbon* **2004a**, 42 (8-9), 1625-1633.
- Horikawa, T.; Hayashi, J.; Muroyama, K. Size control and characterization of spherical carbon aerogel particles from resorcinol–formaldehyde resin. *Carbon* **2004b**, 42 (1), 169-175.
- Inagaki, M.; Kaneko, K.; Nishizawa, T. Nanocarbons–recent research in Japan. *Carbon* **2004**, 42 (8-9), 1401–1417.
- Jirglova, H.; Pérez-Cadenas, A. F.; Maldonado-Hódar, F. J. Synthesis and Properties of Phloroglucinol-Phenol-Formaldehyde Carbon Aerogels and Xerogels. *Langmuir* **2009**, 25, 2461-2466.
- Job, N.; Gommès, C. J.; Pirard, R.; Pirard, J. P. Effect of the counter-ion of the basification agent on the pore texture of organic and carbon xerogels. *J. Non. Cryst. Solids* **2008**, 354 (40-41), 4698-4701.
- Johnson, J. K.; Cole, M. W. Hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes. En *Adsorption by Carbons*; Elsevier Ltd., 2008; pp 369-401.
- Jüntgen, H. Activated carbon as catalyst support: A review of new research results. *Fuel* **1986**, 65 (10), 1436–1446.
- Kapteijn, F.; Heiszwolf, J. J.; Nijhuis, T. A.; Moulijn, J. A. Monoliths in multiphase catalytic processes - Aspects and prospects. *Cattech* **1999**, 3 (1), 24-41.
- Kułażyński, M.; Trawczyński, J.; Radomyski, B. *Coal Science, Proceedings of the Eighth International Conference on Coal Science*; Coal Science and Technology; Elsevier, 1995; Vol. 24.
- Kung, H. H.; Kung, M. C. Nanotechnology: applications and potentials for heterogeneous catalysis. *Catal. Today* **2004**, 97 (4), 219-224.

- Lam, E.; Luong, J. H. T. Carbon Materials as Catalyst Supports and Catalysts in the Transformation of Biomass to Fuels and Chemicals. *ACS Catal.* **2014**, *4* (10), 3393-3410.
- Lecea, C. S.-M. de; Linares-Solano, A.; Vannice, M. A. Carbon black and activated carbon as supports in catalysts prepared from $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ and $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ clusters. *Carbon* **1990**, *28* (4), 467-476.
- Lee, K.-N.; Lee, H.-J.; Kim, J.-H. Synthesis of phenolic/furfural gel microspheres in supercritical CO_2 . *J. Supercrit. Fluids* **2000**, *17* (1), 73-80.
- Leon y Leon, C. A.; R. Radovic, L. Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces. En *Chemistry and physics of Carbon Vol 24*; Thrower, P. A. T., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1991; p 50.
- Li, D.; Wang, H.; He, F.; Wang, X. Structure and properties of T300 and T700 carbon fibers. *Carbon* **2007**, *45* (6), 1379.
- Li, W.; Guo, S. Preparation of low-density carbon aerogels from a cresol/formaldehyde mixture. *Carbon* **2000**, *38* (10), 1520-1523.
- Li, W.-C.; Lu, A.-H.; Guo, S.-C. Control of Mesoporous Structure of Aerogels Derived from Cresol-Formaldehyde. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *254* (1), 153-157.
- Lin, C.; Ritter, J. A. Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels. *Carbon* **1997**, *35* (9), 1271-1278.
- Lin, C.; Ritter, J. A. Carbonization and activation of sol - gel derived carbon xerogels. *Carbon* **2000**, *38* (6), 849-861.
- Liu, C.; Fan, Y.; Liu, M.; Cong, H. T.; Cheng, H. M. Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature. *Science (80-.)*. **1999**, *286* (Nov), 1127-1129.
- Lozano-Castelló, D.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; Quinn, D. .; Lozano-Castello, D. Activated carbon monoliths for methane storage: influence of binder. *Carbon* **2002a**, *40* (15), 2817-2825.

- Lozano-Castelló, D.; Alcañiz-Monge, J.; de la Casa-Lillo, M. .; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials. *Fuel* **2002b**, *81* (14), 1777-1803.
- Machado, B. F.; Morales-Torres, S.; Pérez-Cadenas, A. F.; Maldonado-Hódar, F. J.; Carrasco-Marín, F.; Silva, A. M. T.; Figueiredo, J. L.; Faria, J. L. Preparation of carbon aerogel supported platinum catalysts for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *425-426*, 161-169.
- Maldonado-Hódar, F. J. Platinum supported on carbon aerogels as catalysts for the n-hexane aromatization. *Catal. Commun.* **2012**, *17*, 89-94.
- Maldonado-Hódar, F. J.; Ferro-García, M. A.; Rivera-Utrilla, J.; Moreno-Castilla, C. Synthesis and textural characteristics of organic aerogels, transition-metal-containing organic aerogels and their carbonized derivatives. *Carbon* **1999**, *37* (8), 1199-1205.
- Maldonado-Hódar, F. J.; Moreno-Castilla, C.; Rivera-Utrilla, J.; Ferro-García, M. A. Metal-carbon aerogels as catalysts and catalyst supports. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *130*, 1007-1012.
- Maldonado-Hódar, F. Surface morphology, metal dispersion, and pore texture of transition metal-doped monolithic carbon aerogels and steam-activated derivatives. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *69* (1-2), 119-125.
- Marie, J.; Berthon-Fabry, S.; Achard, P.; Chatenet, M.; Pradourat, A.; Chainet, E. Highly dispersed platinum on carbon aerogels as supported catalysts for PEM fuel cell-electrodes: comparison of two different synthesis paths. *J. Non. Cryst. Solids* **2004**, *350*, 88-96.
- McEnaney, B. Structure and Bonding in Carbon Materials. En *Carbon Materials for Advanced Technologies*; Elsevier, 1999; pp 1-33.

- Merzbacher, C. I.; Meier, S. R.; Pierce, J. R.; Korwin, M. L. Carbon aerogels as broadband non-reflective materials. **2001**, *285*, 210-215.
- Morales-Torres, S.; Maldonado-Hódar, F. J.; Pérez-Cadenas, A. F.; Carrasco-Marín, F. Design of low-temperature Pt-carbon combustion catalysts for VOC's treatments. *J. Hazard. Mater.* **2010a**, *183* (1-3), 814-822.
- Morales-Torres, S.; Maldonado-Hódar, F. J.; Pérez-Cadenas, A. F.; Carrasco-Marín, F. Textural and mechanical characteristics of carbon aerogels synthesized by polymerization of resorcinol and formaldehyde using alkali carbonates as basification agents. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010b**, *12* (35), 10365-10372.
- Morales-Torres, S.; Maldonado-Hódar, F. J.; Pérez-Cadenas, A. F.; Carrasco-Marín, F. Structural characterization of carbon xerogels: From film to monolith. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *153*, 24-29.
- Moreno-Castilla, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* **2004**, *42* (1), 83-94.
- Moreno-Castilla, C.; Maldonado-Hódar, F. J. Carbon aerogels for catalysis applications: An overview. *Carbon* **2005**, *43* (3), 455-465.
- Moreno-Castilla, C.; Dawidziuk, M. B.; Carrasco-Marín, F.; Zapata-Benabithé, Z. Surface characteristics and electrochemical capacitances of carbon aerogels obtained from resorcinol and pyrocatechol using boric and oxalic acids as polymerization catalysts. *Carbon* **2011**, *49* (12), 3808-3819.
- Neimark, A. V.; Kheifets, L. I.; Fenelonov, V. B. Theory of preparation of supported catalysts. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1981**, *20* (3), 439-450.

- Nguyen, M. H.; Dao, L. H. Effects of processing variable on melamine–formaldehyde aerogel formation. *J. Non. Cryst. Solids* **1998**, 225 (0), 51-57.
- Nijhuis, T. A.; Beers, A. E. W.; Vergunst, T.; Hoek, I.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. a. Preparation of monolithic catalysts. *Catal. Rev.* **2001**, 43 (4), 345–380.
- Ono, H.; Kawabe, M.; Nezuka, M.; Tsuji, M.; Tamaura, Y. *Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide, Proceedings of the Fourth International Conference on Carbon Dioxide Utilization*; Studies in Surface Science and Catalysis; Elsevier, 1998; Vol. 114.
- Parmesan, C.; Yohe, G. A globally coherent fingerprint of climate change impacts across natural systems. *Nature* **2003**, 421 (6918), 37-42.
- Pekala, R. W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *J. Mater. Sci.* **1989**, 24 (9), 3221-3227.
- Pekala, R. W.; Fricke, J. Organic Aerogels. En *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*; Buschow, K. H. J., Robert, W. C., Merton, C. F., Bernard, I., Edward, J. K., Subhash, M., Patrick, V., Eds.; Elsevier: Oxford, 2001; pp 6502-6506.
- Pekala, R. W.; Alviso, C. T.; LeMay, J. D. Organic aerogels: microstructural dependence of mechanical properties in compression. *J. Non. Cryst. Solids* **1990**, 125 (1-2), 67-75.
- Pekala, R. W.; Alviso, C. T.; Kong, F. M.; Hulsey, S. S. Aerogels Derived from Multifunctional Organic Monomers. *J. Non. Cryst. Solids* **1992**, 37 (1), 199-205.
- Pekala, R. W.; Farmer, J. C.; Alviso, C. T.; Tran, T. D.; Mayer, S. T.; Miller, J. M.; Dunn, B. Carbon aerogels for electrochemical applications. *J. Non. Cryst. Solids* **1998**, 225, 74-80.

- Pérez-Cadenas, A. F.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A.; Maldonado-Hódar, F. J.; Carrasco-Marín, F.; Moreno-Castilla, C. Pd and Pt catalysts supported on carbon-coated monoliths for low-temperature combustion of xylenes. *Carbon* **2006**, *44* (12), 2463-2468.
- Petit, R. J.; Raynaud, D.; Basile, I.; Chappellaz, J.; Ritz, C.; Delmotte, M.; Legrand, M.; Lorius, C.; Pe, L. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature* **1999**, *399* (6735), 429-413.
- Petričević, R.; Reichenauer, G.; Bock, V.; Emmerling, A.; Fricke, J. Structure of carbon aerogels near the gelation limit of the resorcinol-formaldehyde precursor. *J. Non. Cryst. Solids* **1998**, *225*, 41-45.
- Petričević, R.; Gloor, M.; Fricke, J. Planar fibre reinforced carbon aerogels for application in PEM fuel cells. *Carbon* **2001**, *39* (6), 857-867.
- Pierre, A. C.; Pajonk, G. M. Chemistry of aerogels and their applications. *Chem. Rev.* **2002**, *102* (11), 4243-4265.
- Radovic, L.; Rodriguez-Reinoso, F. Carbon materials in catalysis. En *Chemistry and physics of carbon*; Thrower, P. A., Ed.; Taylor and Francis: New York, 1997; pp 243-362.
- Reynolds, G. A. M.; Fung, A. W. P.; Wang, Z. H.; Dresselhaus, M. S.; Pekala, R. W. The effects of external conditions on the internal structure of carbon aerogels. *J. Non. Cryst. Solids* **1995**, *188* (1-2), 27-33.
- Rivera-Utrilla, J.; Sánchez-Polo, M.; Gómez-Serrano, V.; Alvarez, P. M.; Alvim-Ferraz, M. C. M.; Dias, J. M. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *187* (1-3), 1-123.
- Rodriguez-Reinoso, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon* **1998**, *36* (3), 159-175.

- Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, 76-77, 271-294.
- Rodríguez-Reinoso, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon* **1998**, 36 (3), 159-175.
- Rostrup-Nielsen, J. Fuels and energy for the future: the role of catalysis. *Catal. Rev.* **2004**, 46 (3-4), 247-270.
- Ruiz, V.; Blanco, C.; Santamaría, R.; Ramos-Fernández, J. M.; Martínez-Escandell, M.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. An activated carbon monolith as an electrode material for supercapacitors. *Carbon* **2009**, 47 (1), 195-200.
- Saliger, R.; Bock, V.; Petricevic, R.; Tillotson, T.; Geis, S.; Fricke, J. Carbon aerogels from dilute catalysis of resorcinol with formaldehyde. *J. Non. Cryst. Solids*, 1997, 221, 144-150.
- Saliger, R.; Fischer, U.; Herta, C.; Fricke, J. High surface area carbon aerogels for supercapacitors. *J. Non. Cryst. Solids* **1998**, 225, 81-85.
- Shen, J.; Hou, J.; Guo, Y.; Xue, H.; Wu, G.; Zhou, B. Microstructure Control of RF and Carbon Aerogels Prepared by Sol-Gel Process. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2005**, 36 (2), 131-136.
- Smidovnik, A.; Kobe, J.; Leskovsek, S.; Koloini, T. Kinetics of catalytic transfer hydrogenation of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1994**, 71 (5), 507-511.
- Smirnova, A.; Wender, T.; Goberman, D.; Hu, Y.-L.; Aindow, M.; Rhine, W.; Sammes, N. M. Modification of carbon aerogel supports for PEMFC catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, 34 (21), 8992-8997.
- Smirnova, A.; Dong, X.; Hara, H.; Vasiliev, A.; Sammes, N. Novel carbon aerogel-supported catalysts for PEM fuel cell application. *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, 30 (2), 149-158.

- Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. Graphene-based composite materials. *Nature* **2006**, *442* (7100), 282-286.
- Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T.-H.; Long, J. R. Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 724-781.
- Synthesis, F.; Davis, B. H. Loading of Cobalt on Carbon Nanofibers. **2007**, 45-73.
- Tamon, H. Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Carbon* **1997**, *35* (6), 791-796.
- Tamon, H.; Ishizaka, H. SAXS Study on Gelation Process in Preparation of Resorcinol-Formaldehyde Aerogel. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *206* (2), 577-582.
- Tamon, H.; Ishizaka, H. Influence of Gelation Temperature and Catalysts on the Mesoporous Structure of Resorcinol-Formaldehyde Aerogels. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *223* (2), 305-307.
- Tavasoli, A.; Abbaslou, R. M. M.; Trepanier, M.; Dalai, A. K. Fischer-Tropsch synthesis over cobalt catalyst supported on carbon nanotubes in a slurry reactor. *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, *345* (2), 134-142.
- Tennison, S. R. Phenolic-resin-derived activated carbons. *Appl. Catal. A Gen.* **1998**, *173* (2), 289-311.
- Thevenin, P. O.; Menon, P. G.; Järås, S. G. Catalytic Total Oxidation of Methane. Part II. Catalytic Processes to Convert Methane: Partial or Total Oxidation. *CATTECH* **2003**, *7* (1), 10-22.
- Tian, H. Y.; Buckley, C. E.; Paskevicius, M.; Sheppard, D. A. Acetic acid catalysed carbon xerogels derived from resorcinol-furfural for hydrogen storage. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36* (1), 671-679.

- Tomašić, V.; Jović, F. State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors. *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *311*, 112-121.
- Trawczyński, J.; Kułczyński, M. *Coal Science, Proceedings of the Eighth International Conference on Coal Science; Coal Science and Technology; Elsevier, 1995; Vol. 24.*
- Uppala, S. M.; Källberg, P. W.; Simmons, A. J.; Andrae, U.; Bechtold, V. D. C.; Fiorino, M.; Gibson, J. K.; Haseler, J.; Hernandez, A.; Kelly, G. A.; et al. The ERA-40 re-analysis. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* **2005**, *131* (612), 2961-3012.
- Valdés-Sofis, T.; Linders, M. J. G.; Kapteijn, F.; Marbán, G.; Fuertes, a. B. Adsorption and breakthrough performance of carbon-coated ceramic monoliths at low concentration of n-butane. *Chem. Eng. Sci.* **2004**, *59* (13), 2791-2800.
- Vergunst, T.; Linders, M. J. G.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. a. Carbon-Based Monolithic Structures. *Catal. Rev.* **2001a**, *43* (3), 291-314.
- Vergunst, T.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. . Kinetics of cinnamaldehyde hydrogenation–concentration dependent selectivity. *Catal. Today* **2001b**, *66* (2-4), 381-387.
- Vitousek, P. M. Human Domination of Earth's Ecosystems. *Science* (80-.). **1997**, *277* (5325), 494-499.
- Vivo-Vilches, J. F.; Bailón-García, E.; Pérez-Cadenas, A. F.; Carrasco-Marín, F.; Maldonado-Hódar, F. J. Tailoring the surface chemistry and porosity of activated carbons: Evidence of reorganization and mobility of oxygenated surface groups. *Carbon* **2014**, *68*, 520-530.
- Vukcevic, M.; Kalijadis, A.; Babic, B.; Lausevic, Z.; Lausevic, M. Influence of different carbon monolith preparation parameters on pesticide adsorption. *J. Serbian Chem. Soc.* **2013**, *78* (10), 1617-1632.
- Weiss, N. O.; Zhou, H.; Liao, L.; Liu, Y.; Jiang, S.; Huang, Y.; Duan, X. Graphene: an emerging electronic material. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (43), 5782-5825.

- Williams, J. L. Monolith structures, materials, properties and uses. *Catal. Today* **2001**, 69 (1-4), 3-9.
- Wong, W. Y.; Daud, W. R. W.; Mohamad, A. B.; Kadhum, A. A. H.; Loh, K. S.; Majlan, E. H. Recent progress in nitrogen-doped carbon and its composites as electrocatalysts for fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, 1-17.
- Wu, D.; Fu, R. Synthesis of organic and carbon aerogels from phenol-furfural by two-step polymerization. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 96 (1-3), 115-120.
- Yamashita, J.; Ojima, T.; Shioya, M.; Hatori, H.; Yamada, Y. Organic and carbon aerogels derived from poly(vinyl chloride). *Carbon* **2003**, 41 (2), 285-294.
- Yang, Z.; Nie, H.; Chen, X.; Chen, X.; Huang, S. Recent progress in doped carbon nanomaterials as effective cathode catalysts for fuel cell oxygen reduction reaction. *J. Power Sources* **2013**, 236, 238-249.
- Yates, M.; Blanco, J.; Avila, P.; Martin, M. P. Honeycomb monoliths of activated carbons for effluent gas purification. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, 37 (1-2), 201-208.
- Yu, F. D.; Luo, L. A.; Grevillot, G. Adsorption isotherms of VOCs onto an activated carbon monolith: Experimental measurement and correlation with different models. *J. Chem. Eng. Data* **2002**, 47 (3), 467-473.
- Yu, J.; Yu, B.; Li, Y. Electrochemical oxidation of catalytic grown carbon fiber in a direct carbon fuel cell using $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ -carbonate electrolyte. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, 38 (36), 16615-16622.
- Zanto, E. J.; Al-Muhtaseb, S. a.; Ritter, J. a. Sol-Gel-Derived Carbon Aerogels and Xerogels: Design of Experiments Approach to Materials Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41 (13), 3151-3162.
- Zhang, R.; Lu, Y.; Zhan, L.; Liang, X.; Wu, G.; Ling, L. Monolithic carbon aerogels from sol-gel polymerization

of phenolic resoles and methylolated melamine. *Carbon*. 2003, pp 16601663.

Zhu, Y.; Hu, H.; Li, W.-C.; Zhang, X. Cresol-formaldehyde based carbon aerogel as electrode material for electrochemical capacitor. *J. Power Sources* **2006**, 162 (1), 738742.

Zwinkels, M. F. M.; Järås, S. G.; Menon, P. G.; Griffin, T. A. Catalytic Materials for High-Temperature Combustion. *Catal. Rev.* **1993**, 35 (3), 319358.

CAPÍTULO V

Diseño arquitectónico de Metal-Organic Frameworks

Antonio Rodríguez Diéguez
Universidad de Granada

1. Introducción

Un compuesto de coordinación se podría definir como un material formado por iones centrales que normalmente son centros metálicos, y que poseen orbitales libres capaces de aceptar pares de electrones proporcionados por ligandos orgánicos gracias a enlaces coordinados. La carga neta del complejo de coordinación dependerá fundamentalmente de la cargas del centro metálico y de los iones o moléculas de ligando que lo rodean generando, de tal forma, materiales catiónicos, aniónicos o neutros. Estos materiales pueden ser moléculas discretas (bien sea mononucleares, dinucleares, etc) o pueden extenderse en el espacio en distintas direcciones pasando a llamarse polímeros de coordinación. Estos últimos compuestos pueden propagarse en una, dos o tres direcciones en el espacio, considerándose cadenas (1D), capas (2D) o polímeros de coordinación tridimensionales.

El diseño y síntesis de estas redes extensas formadas por centros metálicos y ligandos orgánicos (Figura 1) han sido estudiados y analizados desde hace varias décadas, debido al gran interés (desde el punto de vista de su aplicación) que presentaban los materiales sintetizados. Sin embargo, fue a partir de los años 90 cuando se empezaron a utilizar

más denominándose Redes Metal-Orgánicas o como se dice en inglés Metal-Organic Frameworks (MOFs). El crecimiento en este campo vino propiciado por los estudios realizados por algunos investigadores, como por ejemplo el profesor Omar M. Yaghi,¹ en los que demostraron mediante técnicas de adsorción de gases, que estos materiales presentaban porosidad permanente, aumentando el interés de muchos grupos de investigación por estos sistemas.

Llegados a este punto debemos plantearnos la siguiente pregunta: entonces, ¿qué es un MOF?

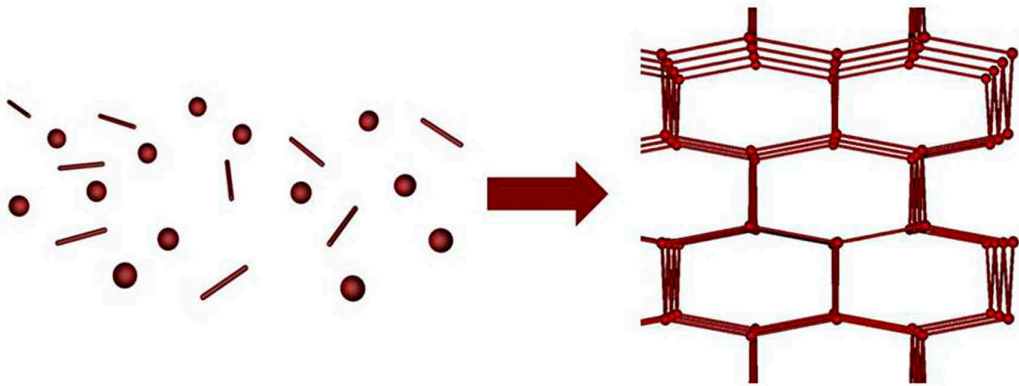


Figura 1. Esquema de formación de un Metal-Organic Framework tridimensional a partir de iones metálicos y ligandos orgánicos.

1.1. Definición de Metal-Organic Framework. ¿Qué se considera una red metal-orgánica?

Un MOF es un polímero de coordinación. Hay muchos autores que consideran que para que un material sea un MOF, debe poseer canales con porosidad permanente, otros citan que simplemente ha de ser necesario que el material tenga canales, los hay quienes consideran un material como un MOF si adsorbe gases independientemente de que sean

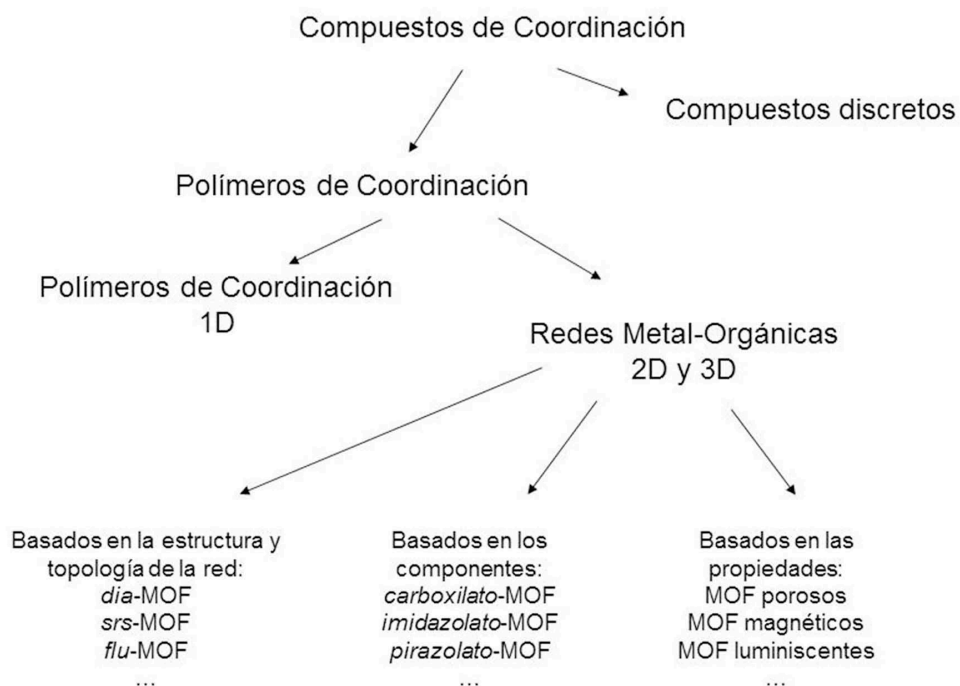


Figura 2. Subdivisión de los compuestos de coordinación propuesta por la IUPAC.

bi- o tridimensionales, otros autores no consideran que la propiedad de adsorber gases deba ser inherente a este tipo de materiales, etc, y así podemos encontrar múltiples opiniones sobre la definición estricta de estos materiales. Por otra parte, la IUPAC ha publicado algunos trabajos en los que subdividen los compuestos de coordinación básicamente en unidades discretas, polímeros 1D y MOFs bi- y tridimensionales (Figura 2). Por lo tanto, en vista de la gran diversidad de opiniones que existe al respecto, creo que lo más coherente sea tener en mente que, absolutamente todos los MOF que se conocen, son polímeros de coordinación. Teniendo en cuenta todo lo anterior, podríamos definir metal-organic framework como:

Los MOFs son polímeros de coordinación que están formados por la unión de centros metálicos a través de ligandos orgánicos para generar estructuras que se extienden en el espacio en varias dimensiones.

2. Síntesis de estos materiales

Una vez que el investigador decide sintetizar este tipo de materiales, en primer lugar ha de conocer las distintas posibilidades que existen y sus repercusiones ya que, en función del tipo de metodología sintética empleada, el material final aislado puede tener distintas propiedades. Para sintetizar estos sistemas se pueden emplear rutas sintéticas convencionales, síntesis solvotermales, digestiones en microondas, métodos sonoquímicos,² etc. Un bonito ejemplo de la amplia variedad de síntesis posibles así como de sus ventajas se puede ver en un reciente artículo en el que se sintetiza por distintos métodos el ZIF-8.



Figura 3. *Distintos métodos sintéticos para la obtención de estos polímeros de coordinación.*

2.1. Síntesis convencional

Hasta hace una década, la gran mayoría de polímeros de coordinación se habían preparado por rutas convencionales a presión atmosférica, bien mediante el autoensamblaje de varios componentes (ión metálico, ligandos polidentados, aniones, etc.) o bien mediante la unión de dos bloques precursores que son compuestos de coordinación; uno con grupos dadores que pueden hacer de puente (complejo como ligando) y otro con posiciones de coordinación vacantes o accesibles a los átomos dadores que van a hacer de puente (complejo como metal). En general, esta metodología sintética se basa en la mezcla, a temperatura ambiente, de los distintos reactivos que van a formar el polímero de coordinación. Sin embargo, cada vez más se están utilizando técnicas solvotermales para preparar este tipo de compuestos. De hecho, el grupo del profesor J. Zubietta³ fue uno de los pioneros en preparar, por vía hidrotermal y a partir de CuCN y ligandos politípicos, una gran variedad de sistemas homometálicos extendidos de dimensionalidad variable con grupos cianuro puente.

2.2. Síntesis solvotermal

Con el nombre "síntesis hidrotermal" se agrupan una serie de técnicas en la que un líquido, en un recipiente cerrado (Figura 4), es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica. El líquido habitual es el agua, de ahí el nombre de síntesis hidrotermal, sin embargo, cada vez se usan con mayor frecuencia otros medios líquidos (metanol, DMF, etc).⁴

El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así lograr disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales. Se ha estimado que el agua calentada a gran



Figura 4. *Autoclaves utilizadas en síntesis solvotermal.*

temperatura experimenta una disociación mucho mayor que a presión ordinaria. Por lo tanto, el agua, como anfótero que es, se comportará a la vez como un ácido y una base bastante fuertes capaz de generar ataques ácido-base mucho más agresivos. Se puede potenciar la capacidad de disolución del agua añadiendo mineralizadores (básicos o ácidos), oxidantes, reductores, etc. Además, en estas condiciones el agua suele actuar como agente reductor (liberando oxígeno), por lo que cabe esperar pequeñas variaciones en los estados de oxidación de los elementos.

Un aspecto importante a tener en cuenta es si la temperatura excede o no el denominado punto crítico del disolvente ya que, por encima de dicho punto tan especial del diagrama de fases, el comportamiento del disolvente será muy distinto (fluido supercrítico) y el aumento de la presión con la temperatura será exponencial. En general, la síntesis solvotermal en condiciones subcríticas dará lugar a sólidos con estructuras más abiertas (tipo zeolitas), mientras que en condiciones supercríticas, el gran aumento de la presión producirá estructuras mucho más compactas (tipo perovskitas).

En España, uno de los primeros grupos de investigación que utilizó la síntesis solvotermal aplicada a polímeros de coordinación fue el grupo del profesor Enrique Colacio,⁵ de la Universidad de Granada, obteniendo los primeros polímeros de coordinación bimetálicos con grupo cianuro puente sintetizados por vía hidrotermal.

2.3. Métodos de síntesis por microondas

Un método que se está empleando cada vez más para la obtención de distintos materiales, incluidos los MOFs, es la síntesis mediante el uso de un microondas. Este método es rápido y relativamente barato. En él, se utiliza radiación electromagnética de microondas como fuente de energía. La principal ventaja de esta técnica es la rapidez con que se alcanzan elevadas temperaturas, favoreciendo las reacciones químicas y consiguiendo menores tiempos de reacción. Además, presenta otras ventajas como la rápida cristalización de los materiales obtenidos y la formación de fases cristalinas de mayor pureza. Los primeros MOFs sintetizados con esta técnica fueron los IRMOF-1, IRMOF-2 y IRMOF-3 que se aislaron en forma de nanocristales.⁶

2.4. Métodos sonoquímicos

La sonoquímica es una rama científica que estudia la capacidad de la energía transportada por las ondas sonoras para provocar y acelerar reacciones químicas. La idea en la que se basa este tipo de síntesis consiste en que, cuando las ondas de ultrasonido actúan sobre un líquido se generan en él miles de pequeñas burbujas que producen alteraciones de presión y temperatura. Las pocas millonésimas de segundo que dura la "vida" de estas burbujas son suficientes para que en su interior se produzcan multitud de reacciones químicas,

y pueden llegar a cambiar radicalmente la estructura química del líquido. Los métodos sonoquímicos favorecen una nucleación homogénea y una reducción sustancial en el tiempo de cristalización si se compara con un calentamiento convencional. Para estas técnicas se emplean disolventes que no sean muy volátiles, ya que su elevada presión de vapor reduce la intensidad del colapso de las burbujas formadas por el proceso de cavitación, reduciendo las temperaturas y presiones obtenidas.

3. Diseño Racional de MOFs

Obviamente, cuando un investigador se plantea sintetizar un material nuevo y que presente unas propiedades óptimas dentro de su campo de aplicación, normalmente trata de diseñar sobre papel el compuesto deseado centrándose, fundamentalmente, en las propiedades de los centros metálicos y ligandos orgánicos empleados. No sólo tenemos que plantearnos analizar las propiedades físicas de ellos, sino también las disposiciones geométricas que adoptan en el espacio. Por ejemplo, un ligando orgánico plano tenderá a dar compuestos bidimensionales, al igual que un centro metálico con una esfera de coordinación octaédrica, tenderá a dar materiales cúbicos, siempre y cuando la geometría de los linkers no modifique estas premisas. Por lo tanto, en función de los centros metálicos y de los ligandos, podremos predecir posibles estructuras con distintas topologías. Algunos científicos, como el investigador Hong-Cai Zhou,⁷ ha realizado estudios y revisiones sobre las posibilidades sintéticas basadas en la geometría de los centros metálicos y linkers utilizados, aportando grandes trabajos científicos sobre la modificación controlada de los metal-organic frameworks.

Otra posibilidad sintética es, a partir del conocimiento de una estructura cristalina deseada, obtener varios materiales con las mismas topologías pero distintos tamaños de poro o bien distintos grupos funcionales dentro de los mismos con el objetivo de mejorar las propiedades de estos materiales, ya sean propiedades de adsorción u otras tales como magnetismo, catálisis, ópticas, etc. Un claro ejemplo de esta reproducibilidad sintética son los MOFs isoreticulares al MOF-5,⁸ sintetizados por el prestigioso investigador Omar M. Yaghi. En la Figura 5 se puede observar la isoreticularidad existente entre todos estos materiales IRMOF1 - IRMOF16 en los que, no sólo se ha modificado la longitud de los ligandos orgánicos entre los dos grupos carboxilato sino que, además, se han funcionalizado algunos de estos linkers manteniendo la topología buscada.

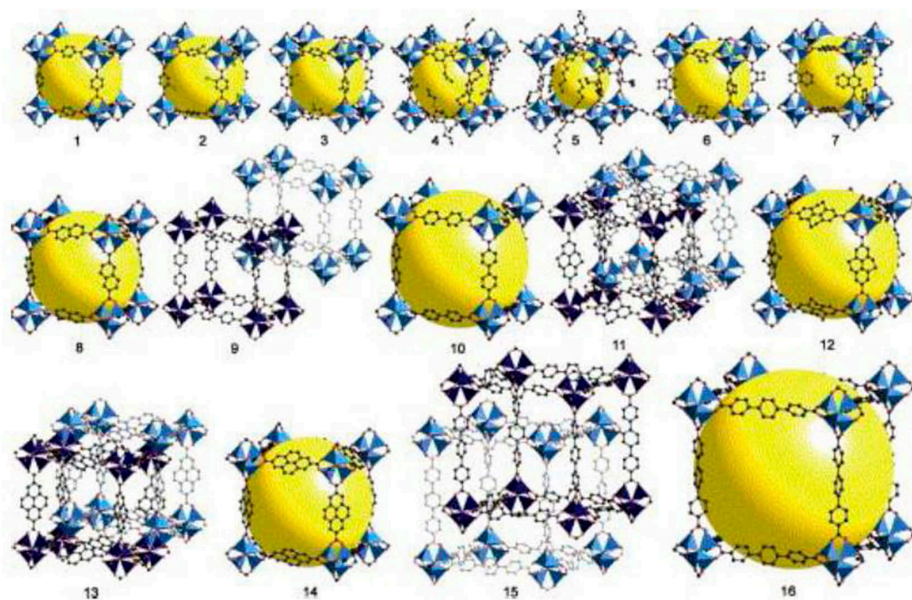


Figura 5. *Redes isoreticulares al MOF-5.*

3.1. Posibles topologías en función de los centros metálicos empleados y de los ligandos orgánicos utilizados o diseñados

La geometría y la conectividad de un ligando orgánico o linker dicta, en gran medida, la estructura final del material MOF resultante. Algunos ajustes precisos como la geometría, longitud, estequiometría y presencia o no de grupos funcionales, pueden influir de forma decisiva en la forma y propiedades físicas de estos materiales.

Si dejamos en segundo plano la geometría de los centros metálicos, o clústeres que se pueden formar *in situ* a partir de los anteriores en los senos de las distintas reacciones, los ligandos orgánicos que van a ser usados como espaciadores se podrán clasificar, fundamentalmente, en ligandos ditópicos (con dos grupos funcionales,

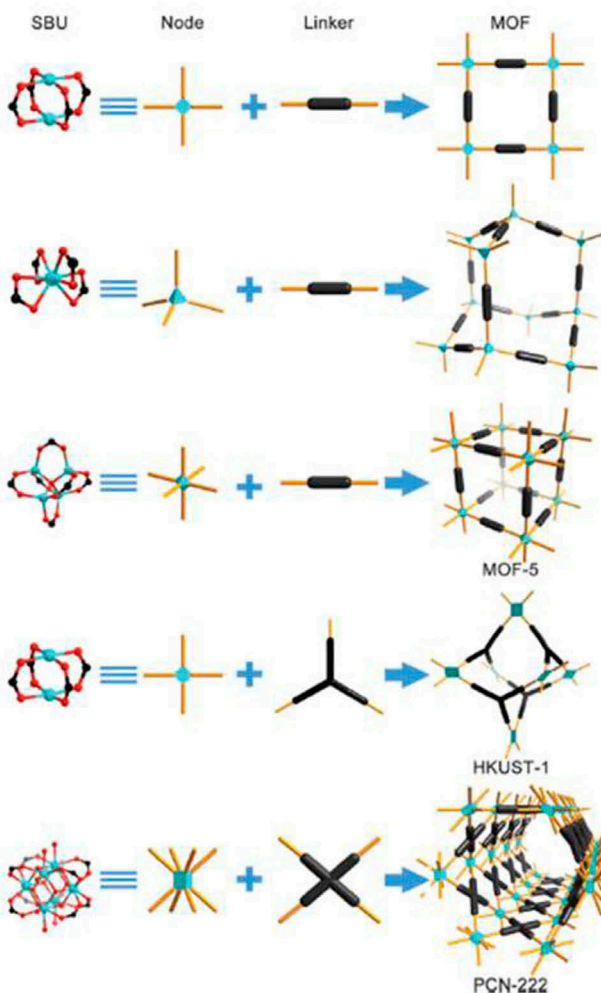


Figura 6. Algunas topologías favorecidas sintéticamente por la presencia de determinados iones y ligandos espaciadores.

les que se podrán coordinar a átomos/clústeres metálicos), tritópicos (con tres grupos), tetratópicos, hexatópicos, octatópicos y mixtos (presentes dos tipos de ligandos distintos) (Figura 6).

3.2. Ligandos orgánicos empleados

A continuación veremos algunos ejemplos de metal-organic frameworks característicos en función de las características estructurales del ligando orgánico utilizado.

3.2.1. Ligandos ditópicos carboxílicos con SBU-cuadrados

Los ligandos puente dicarboxílicos han sido muy empleados en la química de la coordinación y dentro de ella, principalmente, en la obtención de MOFs debido a su fácil accesibilidad a los distintos centros metálicos y a su predictibilidad estructural en los materiales sintetizados.

La reacción entre el nitrato de zinc $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ y ácido tereftálico (BDC) da lugar al material MOF-5 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3]$ en condiciones solvotermales⁹ mientras que, bajo difusión lenta a temperatura ambiente de trietilamina-tolueno en una disolución de dimetilformamida-tolueno que contiene una mezcla de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{bdc}$ produce cristales incoloros del material $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]$.¹ A veces, en el seno de las reacciones se pueden formar agregados metal-carboxilato denominados unidades de construcción secundarias en los MOFs (SBUs en inglés) actuando como nodos de las redes estudiadas comportándose de forma similar a como lo hacen los centros metálicos con sus distintos entornos de coordinación generando, de tal forma, distintas características topológicas.

Un claro ejemplo de las distintas topologías estudiadas en MOFs resultantes de la misma reacción es la dada en la Figura 7. En este caso, dos átomos de cobre unidos por 4

grupos carboxilato generan una SBU-cuadrada que da lugar a dos topologías muy distintas debido al ángulo de torsión existente entre los dos grupos carboxilato para cada uno de los materiales, el MOF-118 bidimensional (izquierda) y la red 3D MOF-601 (derecha).⁹

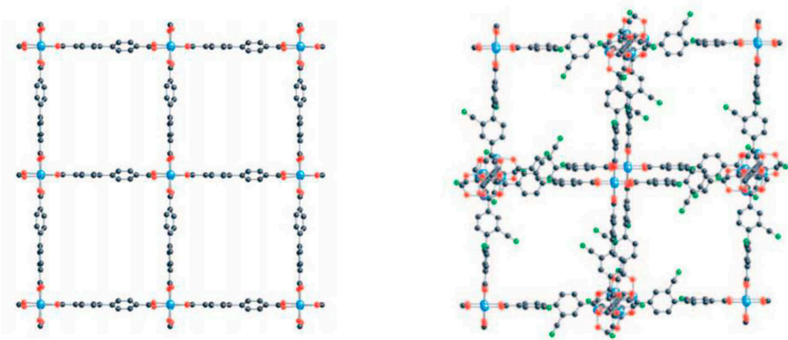


Figura 7. *Diferentes topologías para los materiales MOF-118 (izquierda) y MOF-601 (derecha).*

3.2.2. Ligandos ditópicos carboxílicos con SBU-octaédricos

La unidad SBU formada por 4 átomos de zinc en coordinación tetraédrica unidos a través de 6 grupos carboxílicos tiene una geometría simplificada igual a la de un octaedro regular. Esta unidad se puede obtener fácilmente si en la reacción se utiliza acetato de zinc empleando rutas hidrotermales. Gracias a esta metodología, se obtuvo inicialmente el anteriormente mencionado y famoso MOF-5 (debido a su inusual área superficial, porosidad y estabilidad) y, posteriormente toda la serie de materiales isoreticulares al anterior, variando la longitud del linker espaciador utilizado.

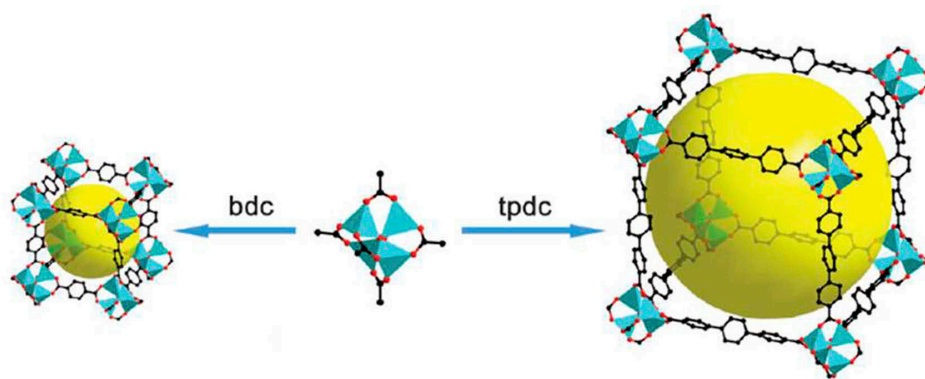


Figura 8. Formación de distintas redes isorecticulares mediante la sustitución del linker dicarboxílico por otro de mayor longitud y/o funcionalizado.

3.2.3. Ligandos ditópicos carboxílicos con SBU consistentes en clústeres trigonales

El mejor ejemplo de un material sintetizado con estos parámetros geométricos es el MIL-101.¹⁰ Este sistema supuso una gran novedad ya que, al emplear un ión trivalente, el MOF es más estable y no tan sensible al agua como los materiales isorecticulares al MOF-5 anteriormente vistos. Este polímero de coordinación se obtuvo al llevar a cabo la reacción hidrotérmal entre el ligando ácido tereftálico (BDC), nitrato

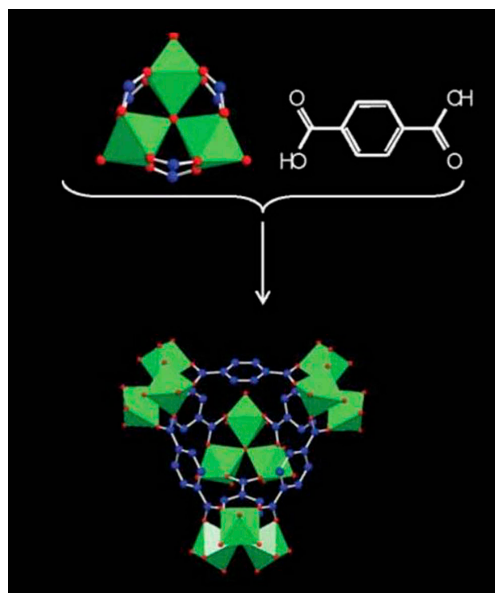


Figura 9. Reacción y perspectiva del material MIL-101 sintetizado a partir de un linker dicarboxílico.

de cromo, ácido fluorhídrico y H_2O a $220\text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 horas. Este MOF consiste en la unión de los linkers BDC con clústeres de trímeros formados por tres átomos de cromo en un entorno octaédrico, cuatro átomos de oxígeno pertenecientes a los grupos carboxilato, un oxígeno en el centro del clúster entre los 3 centros metálicos, y un átomo de oxígeno terminal. El MIL-101 (MIL significa Materials from the Institute Lavoisier) posee una ventana hexagonal de 16 \AA de apertura y un hueco de 34 \AA de diámetro interior (Figura 9).

3.2.4. Ligandos ditópicos carboxílicos con SBU consistentes en clústeres de 12 conectores

La unidad SBU $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CO}_2)_{12}]$ empezó a utilizarse en 2008 siendo uno de los clústeres de índice de coordinación más alto publicado hasta el momento.¹¹ Con este SBU, se sintetizó el material UiO-66 (UIO = University of Oslo) que consiste en una estructura cúbica con huecos octaédricos que pueden hacerse más grandes de forma muy sencilla

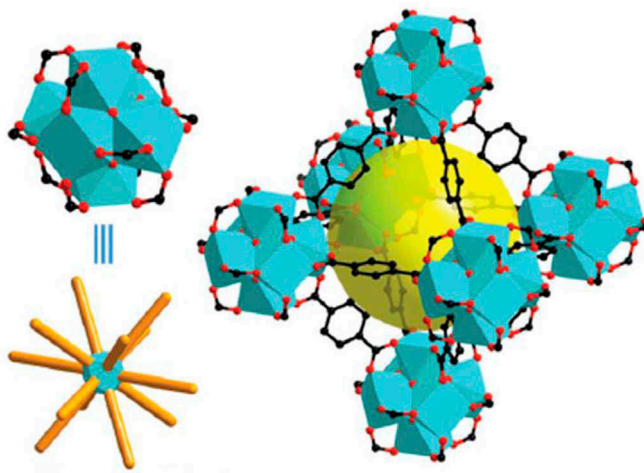


Figura 10. Índice de coordinación 12 del SBU que conforma el UiO-66.

empleando ligandos espaciadores más largos generando redes isoreticulares. El área superficial de Langmuir del sistema UiO-66 es de $1187 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Si se sintetiza este material aumentando el ligando espaciador en tres anillos de benceno, el área superficial aumenta a $4170 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

3.2.5. Ligandos tritópicos carboxílicos con SBU-cuadrados

En general, cuando empleamos ligandos tritópicos carboxílicos con SBU-cuadrados se van a obtener materiales que posean topologías de tipo *pto* o *tbo* (Figura 11). Uno de los MOFs más representativos de la topología *tbo* es el HKUST-1,¹² que está construido con cobre y el ligando 1,3,5-bencenotricarboxilato (BTC). Este polímero altamente poroso está formado por unidades $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ (donde R es un anillo aromático), que generan un sistema tridimensional de canales con un tamaño de poro de 1 nanómetro y una porosidad accesible de aproximadamente 40 por ciento en el sólido. A diferencia de las zeolitas, el interior de los canales se puede funcionalizar químicamente y, además, es estable hasta unos $240 \text{ }^\circ\text{C}$.

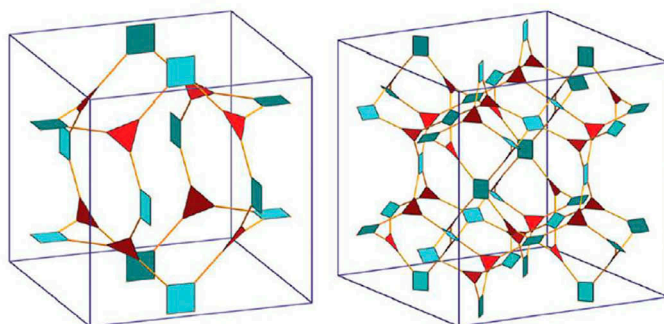


Figura 11. Representación de las topologías *pto* (izquierda) y *tbo* (derecha).

3.2.6. Ligandos tritópicos carboxílicos con SBU-octaédricos

Cuando se hacen reaccionar clústeres octaédricos, como los mencionados anteriormente de $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6]$, junto con ligando tritópicos puede llegar a obtenerse un material que tenga una topología de tipo *qom*. Algunos ejemplos claros de este tipo de MOFs son los polímeros de coordinación isoreticulares al MOF-177.¹³ Este material (Figura 12), de fórmula $[\text{Zn}_4\text{O}(1,3,5\text{-bencenotribenzoato})]$, posee un área de superficie de aproximadamente $4.500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y combina esta área excepcional con una estructura ordenada que tiene poros muy grandes capaces de albergar moléculas de forma sencilla.

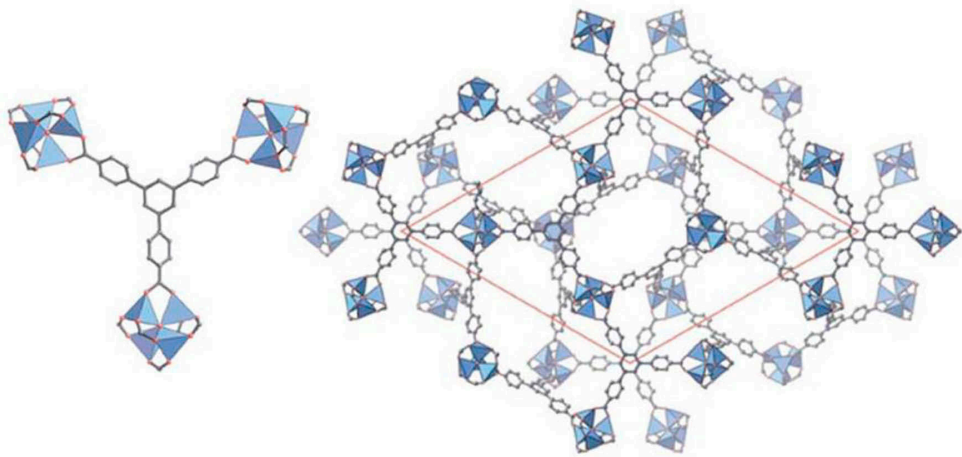


Figura 12. Unión de clústeres octaédricos con ligandos tritópicos y perspectiva del MOF-177.

3.2.7. Ligandos tritópicos carboxílicos con SBU consistentes en clústeres trigonales

Uno de los materiales más representativos de esta sección es el MIL-100 sintetizado con cromo.¹⁴ Esta red está formada por clústeres de tipo $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CO}_2)_6]$ y el ligando tritópico BTC mencionado anteriormente. En su estructura, 4 trímeros de cromo están interconectados por los 4 ligandos tritópicos que actúan como caras formando lo que se llama un supertetraedro. Esta red tridimensional contiene dos tipos de huecos mesoporosos con diámetros accesibles de 25 y 29 Å (Figura 13). Los huecos más pequeños consisten en ventanas pentagonales, mientras que los más grandes están

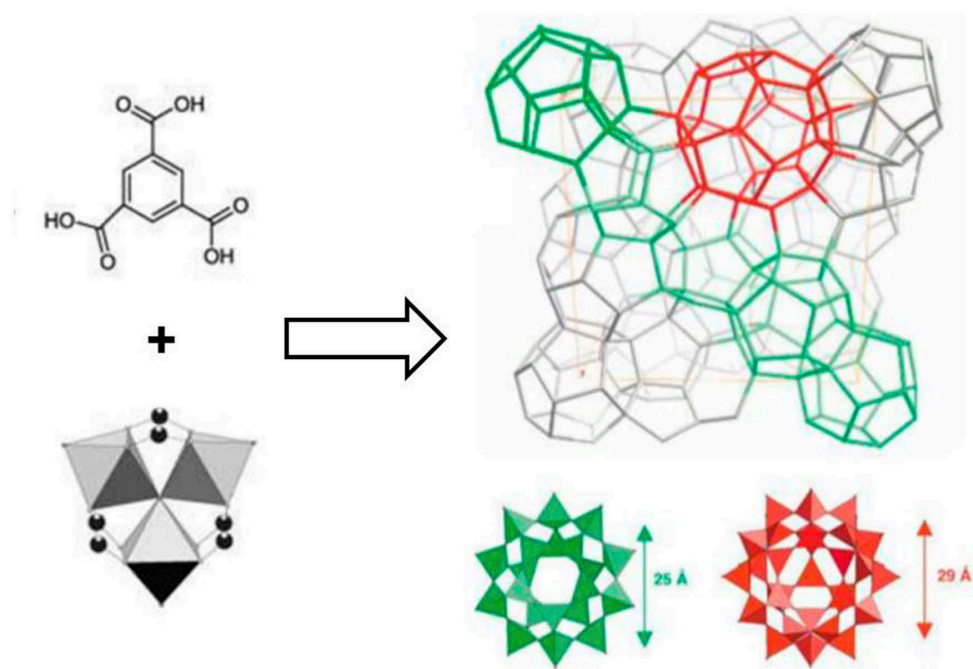


Figura 13. Huecos mesoporosos en el metal-organic framework MIL-100.

formados por ventanas pentagonales y hexagonales. Además de estos mesoporos (25-30 Å), el material exhibe microporos (diámetro aproximado de 6.5 Å) y una capacidad de adsorción de 3100 m²g⁻¹.

3.2.8. Ligandos tetratópicos carboxílicos

Las topologías de tipo fluorita *flu*, sulfuro de platino *pts* y *alb/P* son ejemplos representativos de topologías que, generalmente, suelen poseer alta porosidad. Una representación gráfica de estas topologías se ilustra en la Figura 14. En particular, la topología *flu* representa una estructura que combina ligandos tetraédricos conectados a clústeres cúbicos de 8 enlaces generando una red en una proporción 2 a 1. Del mismo modo, la topología *pts* combina linkers tetraédricos conectados con clústeres plano-cuadrados. Por último, la topología *alb/P* combina linkers tetraédricos con clústeres con forma de bipirámide hexagonal con 8 enlaces.

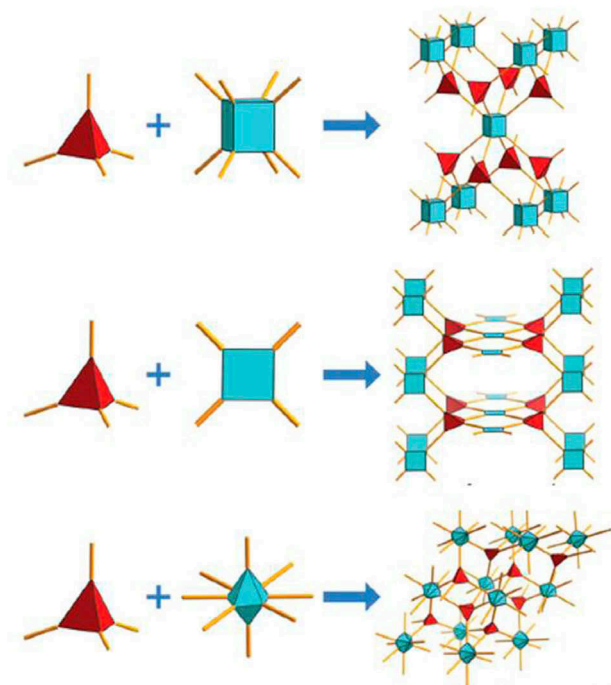


Figura 14. Topologías *flu*, *pts* y *alb/P*.

Un claro ejemplo de un material con topología *flu* es el polímero de coordinación PCN-521.¹⁵ Este material se obtuvo al llevar a cabo la reacción solvotermal del ligando

"4',4'',4''',4'''' -methanetetrayltetrabiphenyl-4-carboxylate" (MTBC) y la sal $ZrCl_4$ empleando para ello como disolvente dimetilformamida (DMF) en presencia de ácido benzoico a 120 °C durante 24 horas. La cavidad octaédrica generada en la estructura de fluorita tiene un tamaño de 20.5, 20.5 y 37.4 Å, siendo éste el tamaño de poro más grande encontrado en MOFs con ligandos tetraédricos. El volumen accesible calculado para el PCN-521 es de 78.50%, y su superficie BET es de 3411 m²g⁻¹.

3.2.9. Ligandos hexatópicos carboxílicos

Uno de los ejemplos más representativos de polímeros de coordinación que contienen este tipo de ligandos hexatópicos es el del material NU-11016 (Northwestern University) sintetizado por el grupo del profesor Randall Q. Snurr uno de los principales expertos en cálculos computacionales sobre adsorción del mundo. En este caso, cuando hicieron reaccionar

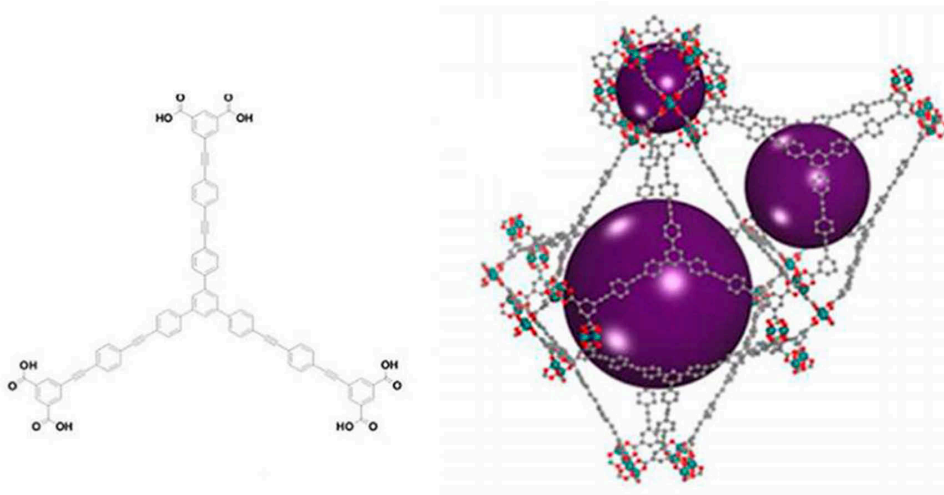


Figura 15. Ligando empleado en la formación del NU-110. Vista de los huecos generados en la estructura cristalina de dicho material.

el ligando "1,3,5-tris[(((1,3-carboxylic acid-5-(4-(ethynyl) phenyl))ethynyl)phenyl)]-benzene" con nitrato de cobre en DMF-EtOH-HCl a 75 °C, dio lugar a este impresionante MOF (Figura 15) de topología *rht*. Este material muestra el área superficial experimental BET más grande publicada hasta la fecha ($7140 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Los autores también demostraron computacionalmente que sustituyendo los grupos fenilo por linkers derivados de unidades de acetileno, el área superficial máxima sería, hipotéticamente, aún superior alcanzando valores de $14600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

3.2.10. Ligandos octatónicos carboxílicos

Es lógico pensar que conforme vamos aumentando el número de grupos carboxílicos presentes en los ligandos orgánicos, será más difícil predecir la estructura cristalina inicial que analizaremos una vez obtenidos los materiales aislados y estudiados mediante difracción de RX. En principio cabe pensar que si los linkers poseen ramificaciones largas, tenderán a interpenetrarse. Sin embargo hay muchos ejemplos en bibliografía que demuestran que esto no es así en la gran mayoría de los casos cuando se utilizan ligandos octatónicos. Uno de los principales MOF sintetizados con un ligando octadentado es el NOTT-140.¹⁷ Este material (Figura

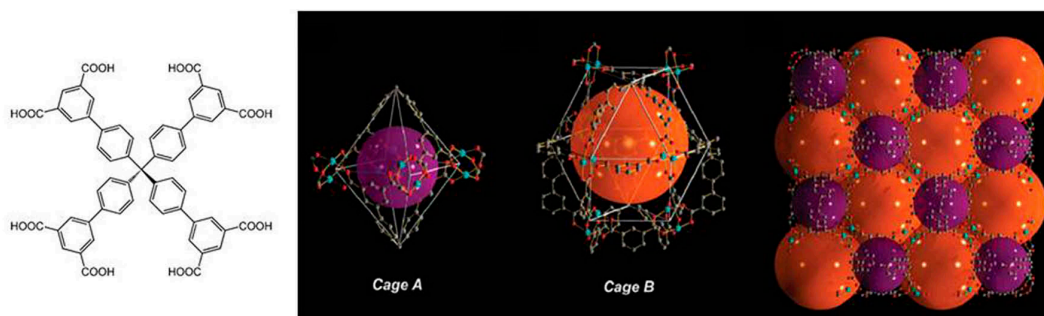


Figura 16. Ejemplo de MOF con ligando octatónico, NOTT-140.

16) presenta un complejo poliedro de tipo $[\text{Cu}_4\text{L}(\text{H}_2\text{O})]$ con una estructura que presenta una topología de tipo *scu* bastante inusual. Para el H_2 , este material presenta una isoterma de adsorción con un máximo del 6,0% en peso a 20 bares y 77 K, mientras que para el CO_2 , alcanza valores de 10.64 mmol/g a 283K.

3.2.11. Ligandos mixtos

Hasta el momento hemos hablado de diseñar y sintetizar MOFs partiendo de iones metálicos y ligandos orgánicos que tengan como linkers de las estructuras arquitectónicas, un mismo tipo de ligando orgánico, concretamente, especies orgánicas con grupos carboxílicos. Sin embargo, podemos construir edificios moleculares en los que se utilicen, para sintetizar un mismo material, distintos tipos de ligandos, ya sean con distintos grupos funcionales o bien, ligandos que sean totalmente diferentes desde un punto de vista geométrico. Los ejemplos más claros y típicos de este tipo de sistemas son aquellos en los que se utilizan ligandos con grupos carboxílicos y, además, ligandos piridínicos. El hecho de que estos ligandos

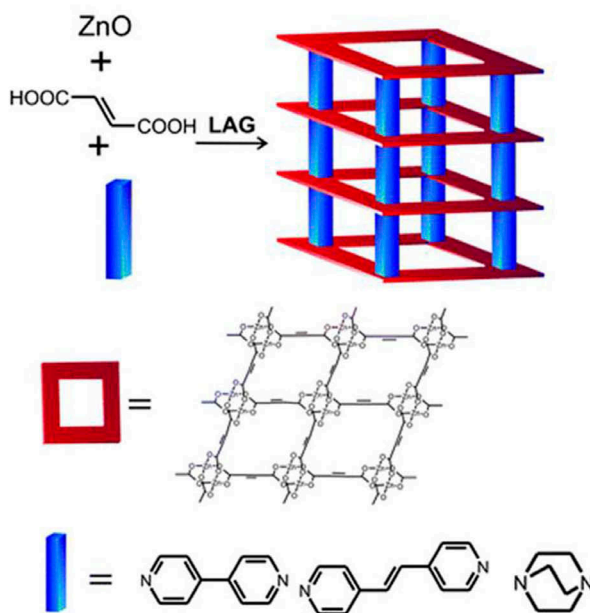


Figura 17. Ejemplo de construcción de metal-organic frameworks con dos ligandos orgánicos distintos, carboxílico y piridínico.

sean tan distintos hace que, normalmente, se obtengan estructuras muy ordenadas en las que, por ejemplo, el ligando carboxílico construirá la estructura basal de los distintos "pisos" de nuestra "obra arquitectónica", mientras que el ligando piridínico formará los pilares de la misma. En la Figura 17, se puede observar la facilidad de algunos autores para sintetizar este tipo de MOFs con distintas estructuras utilizando para ello, óxido de zinc, ácido fumárico y diversos ligandos orgánicos piridínicos de distinta longitud y propiedades físicas.¹⁸

Algunos ejemplos sobre este tipo de sistemas han sido sintetizados por el científico Kitagawa que, empleando los ligandos piracina-2,3-dicarboxilato y el 1,2-di-(4-piridil)-glicol,¹⁹ sintetizó unos materiales de cobre muy interesantes en los que el uso de estos motivos de repetición de sistemas de capas apiladas genera un material capaz de presentar isoterms con histéresis, basadas en la flexibilidad y estructura dinámica frente a moléculas huésped, abriendo un nuevo campo dentro de los materiales de coordinación porosos.

La construcción de estos sistemas es relativamente sencilla y muy repetitiva. El químico sintético simplemente ha de diseñar estos materiales teniendo en cuenta que, en general, un ligando (dicarboxílico) propagará la estructura como en una capa mientras que el otro ligando (dipiridínico) lo hará en la dirección perpendicular generando, de esta forma, el "edificio molecular" deseado. Pongamos varios ejemplos.²⁰ Si llevamos a cabo la reacción solvotermal entre el nitrato de cadmio, el 1,3,5-benceno-tricarboxílico y la 3,6-dipiridiniltetrazina utilizando dimetilformamida como disolvente a 95°C, se obtendrá la estructura que se puede ver en la Figura 18, izquierda. Se puede observar perfectamente que, mientras el ión cadmio genera capas con el ligando piridínico formando el "suelo" en estas "plantas", el ligando tricarboxílico forma las columnas dando lugar al edificio molecular.

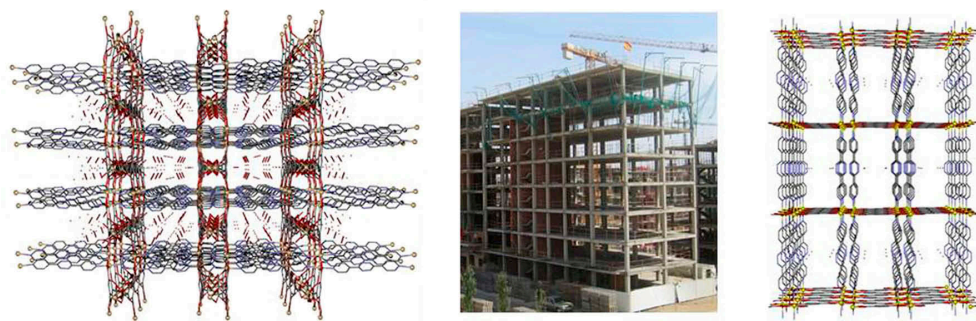


Figura 18. MOFs generados con ligandos mixtos en los que se puede observar perfectamente su estructura arquitectónica.

Por otra parte, si llevamos a cabo la reacción solvotermal entre nitrato de cadmio, el 1,4-tereftálico y la 3,6-dipiridíntetrazina en dimetilformamida a 110 °C durante 24 horas, se obtiene el compuesto de la Figura 18, derecha. En este caso, se puede observar que el cadmio y el ligando dicarboxílico son los que forman la base de las “plantas” del edificio, mientras que el ligando piridínico actúa como columnas generando esta red bastante simétrica con grandes huecos en los que se pueden albergar incluso moléculas de otros materiales convirtiendo este MOF en un interesante transportador molecular multifuncional.

3.3. Conclusiones sintéticas

Por lo tanto, con una adecuada elección de los centros metálicos y de los ligandos orgánicos, podemos generar polímeros de coordinación tridimensionales a la carta. Normalmente se “tacha” a la síntesis solvotermal de ser una técnica poco repetitiva, sin embargo, diversos autores han demostrado que, al igual que sucede con las rutas convencionales, mientras que los primeros resultados que un químico sintético obtiene por esta metodología son un poco

casuales, cuando se optimizan los reactivos, condiciones de reacción y los parámetros variables, se pueden obtener los materiales deseados en grandes rendimientos y de forma muy sencilla. Cada investigador debe diseñar sus materiales en función de sus necesidades y previendo las propiedades que estos MOFs han de tener. En función del interés que se le desee dar a los materiales que se van a sintetizar se utilizarán unos centros metálicos u otros, y de igual forma sucederá con los linkers orgánicos. Veamos a continuación algunos ejemplos de aplicaciones que pueden tener estos polímeros de coordinación.

4. Principales aplicaciones de las redes metal-orgánicas

4.1. Adsorción

En este caso vamos a poner como ejemplo a uno de los investigadores más importantes en el campo de los metal-organic frameworks, el profesor Susumo Kitagawa. Recientemente ha publicado un polímero de coordinación de Fe(II) que muestra un interesante comportamiento magnético de spin crossover cuando se adsorbe en la estructura SO_2 .²¹ El material, $(\text{SCO-PCP})\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$, ha sido analizado a temperatura ambiente. El análisis térmico junto con las isothermas de adsorción y desorción mostró que se retiene en los poros 1 mol de SO_2 por cada mol de $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$. El SO_2 se une libremente a las paredes de la estructura y se libera completamente a temperatura ambiente cuando transcurren 24 horas. Además, se hicieron crecer cristales del material $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot n\text{SO}_2$ ($n \approx 0.25$) en una disolución acuosa saturada con SO_2 y se analizaron estos cristales a 120 grados kelvin mediante difracción de rayos X de monocristal.

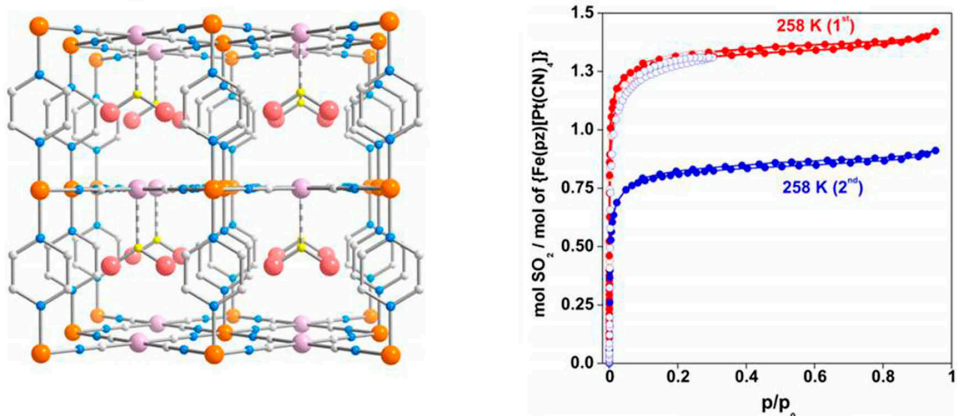


Figura 19. Estructura del MOF (SCO-PCP){Fe(pz)[Pt(CN)₄]} en el que se puede observar perfectamente la unión del SO₂ al centro metálico de platino.

La molécula de SO₂ se coordina al Pt(II) a través del átomo de azufre con una distancia de enlace Pt–S = 2.585(4) Å. Esta coordinación estabiliza el estado de bajo spin del Fe(II) modificando las temperaturas críticas de la transición de spin en 8-12 K. Además, se corroboraron todos los datos experimentales con cálculos de tipo DFT.

4.2. Separación de gases

Una de las aplicaciones más interesantes para las que se suelen usar este tipo de materiales es la discriminación selectiva de determinados gases. Existen muchos ejemplos de materiales que presentan esta propiedad. Uno de los ejemplos más interesantes es el material [Cu₂(glu)₂(bpp)]·2H₂O.²² Cuando se lleva a cabo la reacción entre nitrato de cobre, ácido glutámico (glu) y 1,3-bispiridinpropano (bpp) en agua, se obtiene un MOF que fue el primer ejemplo en el que un polímero de coordinación presenta una isoterma de tipo III para adsorción de CO₂. Este compuesto consiste en un

polímero tridimensional de cobre (II) formado por unidades diméricas en la forma conocida como rueda de molino (paddle-wheel) que genera grandes canales en la dirección del eje *c* cristalográfico (Figura 20, izquierda). Si se analiza la distribución de tamaño de poro se encuentra un máximo centrado a 6 Å. Con relación a las propiedades adsorbentes, este material no adsorbe CH_4 , adsorbe un poco de H_2 pero, sorprendentemente adsorbe bastante CO_2 y además, con una forma de isoterma de tipo III (Figura 20, derecha) que es, sin duda, lo más interesante de este sistema. Esto es debido, entre otras cosas, a la disposición del ligando piridínico en forma de acordeón (Figura 20, centro) que permite que la estructura posea flexibilidad conforme se aumenta la presión.

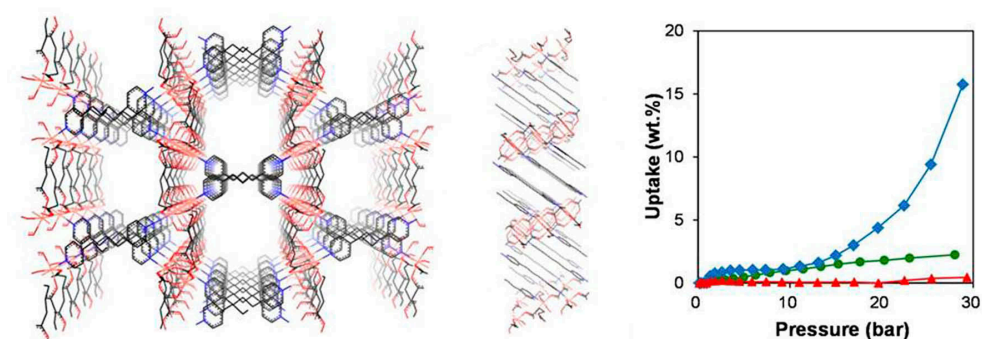


Figura 20. Metal-organic framework selectivo a CO_2 frente a H_2 y CH_4 .

4.3. Magnetismo

Existen numerosos ejemplos de polímeros de coordinación con propiedades magnéticas interesantes. Sin embargo, no todos los MOFs presentan propiedades de imán o, mejor dicho, relajación lenta de la magnetización. Uno de los investigadores con mayor relevancia en este campo es Guillermo Mínguez. Uno de sus últimos resultados en el campo es la síntesis de

una familia de metal-organic frameworks basados en iones lantánidos en los que sus nodos son single-ion magnets (SIMs). Este trabajo supone un gran avance sintético en este campo gracias a la correlación teórico-experimental llevada a cabo en el mismo. En esta familia de materiales, $[\text{Ln}(\text{bipyNO})_4](\text{TfO})_3 \cdot x \text{ solvent}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ y Er ; $\text{TfO} = \text{triflate}$), los iones lantánidos tienen entornos de coordinación de antiprisma cuadrado ideales para su comportamiento como SIM. Las medidas magnéticas (Figura 21) confirmaron la existencia de relajación lenta de la magnetización típica de los denominados single-ion magnets (SIMs), propiedad corroborada mediante modelos teóricos. Además, al sintetizar estos materiales con presencia de aniones en las cavidades de estos polímeros, estudiaron el intercambio aniónico empleando para ello polioxometalatos concluyendo que la presencia de los mismos no interfiere con la relajación lenta de la magnetización. Este trabajo demostró la solidez de sus sistemas y abrió una nueva línea entorno a la incorporación de aniones de forma controlada.

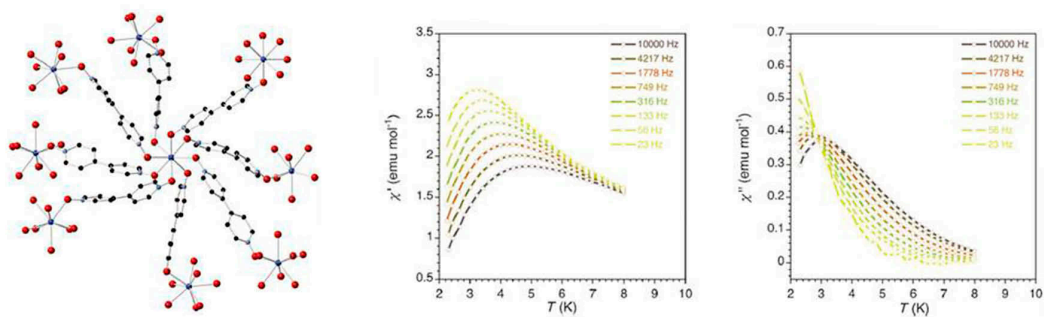


Figura 21. *Perspectiva del $[\text{Ln}(\text{bipyNO})_4](\text{TfO})_3$ y algunas de sus medidas magnéticas.*

4.4. Sensores ópticos

Debido a la gran facilidad en tunear las estructuras y porosidades en los polímeros de coordinación, los MOFs han generado una nueva plataforma para sintetizar sensores fluorescentes y adsorción o separación de gases. La gran mayoría de los estudios se han centrado en la detección de iones metálicos, aniones o moléculas orgánicas a través de la extinción de la fluorescencia o la mejora del material, sin embargo, son pocas las ocasiones en las que se ha estudiado un sensor de pH-fluorescencia. Además, la adsorción y degradación de moléculas de colorante basadas en metal-organic frameworks no había sido estudiada hasta hace poco. Fue el investigador Daofeng Sun,²³ quien presentó un MOF (Figura 22) multifuncional de europio de fórmula $[H_3O][Eu_3(HBPTC)_2(BPTC)(H_2O)_2] \cdot 4DMA$ (UPC-5, UPC = China University of Petroleum (China)) basado en un ligando tetracarboxilato. La intensidad en la luminiscencia del UPC-5 está directamente relacionada con el valor del pH en el rango de 7.5 a 10.0, observándose una relación lineal entre el valor de pH y la intensidad fluorescente. Además, este material fue funcionalizado con Litio generando el nuevo sistema, Li-UPC-5, que posee adsorción dependiente del disolvente y degradación de la rodamina B. Esta degradación

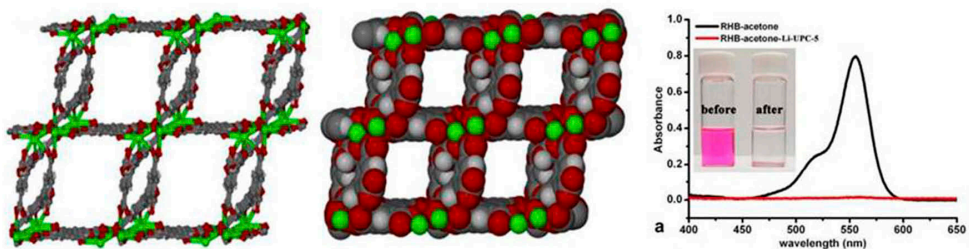


Figura 22. Perspectiva de la red del sistema UPC-5 y variación de sus propiedades ópticas.

tan eficiente o decoloración de la rodamina B con su alta estabilidad y actividad hace que este polímero de coordinación funcionalizado tenga un enorme potencial en el tratamiento de la rodamina B contaminante.

4.5. Medicina

4.5.1. Liberación de fármacos controlada

Una de las estrategias más empleadas por algunos investigadores es sintetizar materiales ya publicados de los que se conoce muy bien su estructura y sus capacidades de adsorción, así como su encapsulación de fármacos debido a la presencia de grandes canales en el seno de la red tridimensional. Esta estrategia es muy sencilla y de gran efectividad a la hora de mejorar la capacidad de transporte de fármacos por parte de estos MOFs, como por ejemplo sucede con el MIL-100 (Fe). Recientemente, el investigador Chia-Her Lin,²⁴ ha presentado un trabajo muy interesante sobre la encapsulación de la aspirina en los poros del material MIL-100 (Fe). El procedimiento seguido fue la inmersión del polímero de coordinación en una disolución saturada de aspirina mostrando una elevada efectividad de carga y una posterior liberación a lo largo de 14 días en una disolución tampón salina de fosfato a 37 °C. El volumen del poro (Figura 23) del MOF fue determinante en la eficiencia de carga de la aspirina teniendo en cuenta las diferencias existentes entre diferentes lotes de la materia a encapsular. Otro enfoque en el uso de MOFs para la liberación de la aspirina puede ser incorporar la aspirina a la estructura del MOF como ligando obteniendo, de esta forma, nuevos materiales MOFs bioactivos. La difusión de la aspirina de estos nuevos materiales es más lenta cuando el medio es ácido que cuando es básico. Estas técnicas de

encapsulación podrían aplicarse a la degradación enzimática e interacciones estomacales.

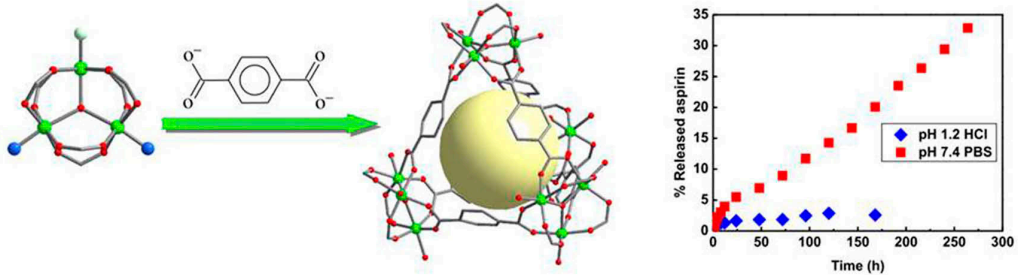


Figura 23. Síntesis, estructura y liberación de la aspirina con el material MIL-100 (Fe).

4.5.2. MOFs terapéuticos

Algunos autores han sintetizado metal-organic frameworks que tienen aplicaciones médicas debido en este caso, no a la liberación de fármacos como en el apartado anterior, sino a que el propio ligando orgánico, que se comporta como linker en la estructura tridimensional, es el agente terapéutico en cuestión. Un claro ejemplo de este tipo de sistemas es el material BioMIL-1 (Figura 24), sintetizado por Christian Serre.²⁵ Este nuevo polímero de coordinación está construido de hierro (no tóxico) y ácido nicotínico, que se comporta como linker y es terapéuticamente activo, con propiedades hipolipemiantes y vasodilatadoras. En este caso, la liberación del agente terapéutico, que es un constituyente de la estructura, se consigue a través de la degradación del material, en condiciones fisiológicas simuladas, permitiendo la liberación de la molécula bioactiva.

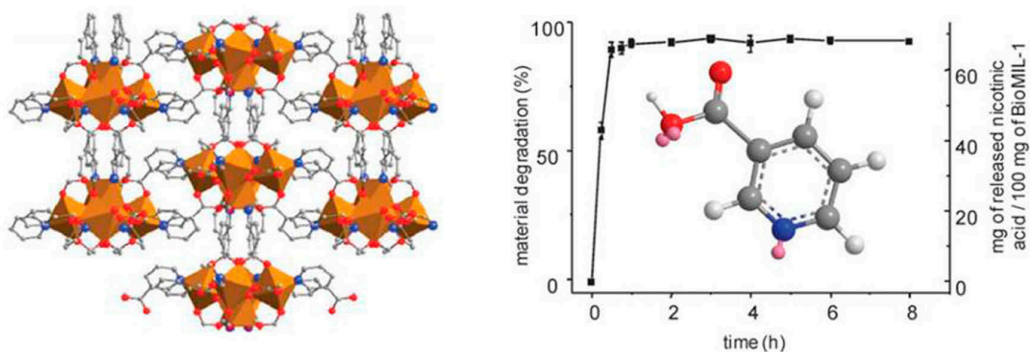
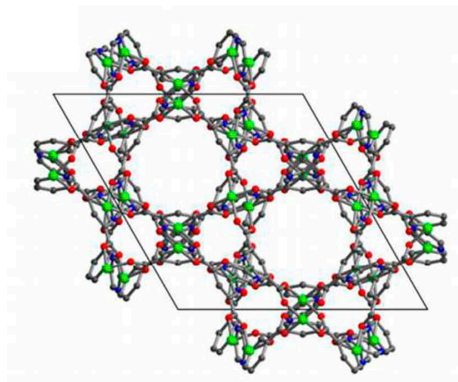


Figura 24. *Perspectiva del material BioMIL-1 y liberación del ácido nicotínico.*

4.6. Catálisis

Otra de las aplicaciones en las que se están utilizando MOFs en los últimos años es la catálisis. Algunos científicos como, por ejemplo, Xian-Ming Zhang,²⁶ sintetizan materiales multifuncionales que, además de presentar buenas propiedades catalíticas, adsorben gases en cantidades más que aceptables. Un ejemplo de este tipo de materiales es uno de los últimos polímeros de coordinación sintetizado por el investigador citado, un derivado del MOF-505 funcionalizado con grupos piridilo. Este material presenta la fórmula $[\text{Cu}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot \text{G}_x$ (H_4L = ácido 5,5'-(piridina-2,5-diyl)diisoftálico, G = moléculas de disolvente) y ha sido sintetizado mediante rutas solvotermales (Figura 25). Este material presenta tanto meso- como microporosidad. Posee sitios de coordinación del Cu^{II} no saturados así como sitios piridínicos básicos de Lewis, mostrando una gran capacidad de adsorción de CO_2 ($123.4 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ a 273 K y 1 bar) y alta selectividad por CO_2 frente a N_2 a 273 K. Además, por primera vez el compuesto fue analizado por su actividad catalítica heterogénea para la reacción de cianosilación en condiciones libres de disolventes.



Entry	R ₁	R ₂	Conv. (%) ^b
1	A1 Ph	H	B1 99
2	A2 4-CH ₃ C ₆ H ₄	H	B2 91
3	A3 2-CH ₃ C ₆ H ₄	H	B3 86
4	A4 4-ClC ₆ H ₄	H	B4 99
5	A5 1-naphthyl	H	B5 76
6	A6 9-anthryl	H	B6 0
7	A7 2-furylH		B7 96

Figura 25. Reacciones de cianosilación de varios compuestos carbonílicos con TMSCN. Condiciones de reacción: Me₃SiCN (2mmol), aldehído (1mmol), compuesto (0.024mg, 1%mmol), 40°C and 8h, bajo atmósfera de N₂.^b

El compuesto pudo ser reciclado hasta cinco veces con una pérdida de actividad mínima.

4.7. Conductividad

Algunos científicos, como la investigadora Stefania Tanase,²⁷ llevan a cabo estudios sobre conductividad en metal-organic frameworks que, además, presentan más propiedades generando, de tal forma, materiales multifuncionales. Recientemente, ha publicado un material de neodimio y molibdeno basado en ligandos cianuro puente y en el 5-metil-2-pirazinacarboxilato, que presenta interesantes propiedades de conductividad protónica. Este polímero de coordinación (Figura 26) es uno de los pocos ejemplos de materiales basados en cianuro que presenta porosidad elevada, magnetismo, luminiscencia y conductividad. Estructuralmente, presenta grandes canales hidrofílicos llenos de moléculas de agua. Éstos permiten una gran capacidad protónica, de unos 10⁻³ Scm⁻¹. La gran red de enlaces de hidrógeno formada entre

los grupos carboxilato pertenecientes a los ligandos y tanto las moléculas de agua coordinadas como las de cristalización, facilitan esta elevada conductividad protónica. Se realizaron estudios de termogravimetría, espectroscopia FTIR y análisis de PXRD mostrando que bajo calentamiento a 80 °C, las moléculas de agua se eliminan sin que se produzca ningún cambio en la estructura rígida del MOF. Además, calentando el material a 130°C se obtiene una eliminación parcial de las moléculas de agua coordinadas, sin que a estructura original colapse. Estos MOFs activados presentan un incremento de la conductividad más que notable con un aumento sustancial de la humedad relativa. Sus estudios demostraron que el incremento en la conductividad protónica se puede relacionar con la rehidratación de la estructura con moléculas de agua dentro de la red cristalina. La energía de activación de Arrhenius en el proceso de conductividad protónica es baja (37KJ/mol), indicando que los protones "saltan" a través de los canales. El hecho de que este MOF es muy estable bajo condiciones de altas humedad y temperatura lo convierte en un magnífico candidato para su aplicación real.

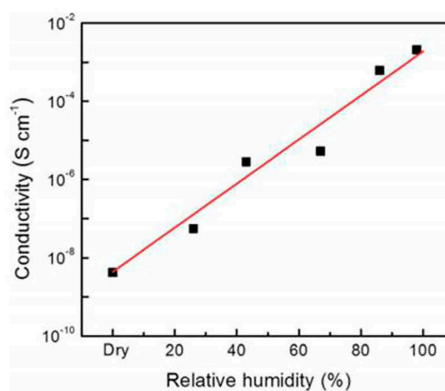
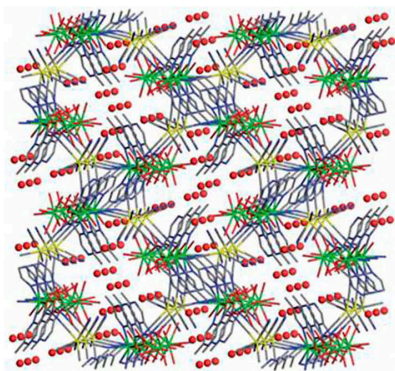


Figura 26. Metal-organic framework que presenta conductividad protónica.

5. Conclusiones

Una vez comprendidos y analizados los puntos anteriores, podemos llegar a la conclusión de que el mundo de los polímeros de coordinación está en auge y su techo aún está por determinar. En los últimos 20 años, este campo ha crecido sin precedentes ya que, si bien inicialmente los estudios se centraron fundamentalmente en las estructuras cristalinas, actualmente, los estudios se centran más en la aplicabilidad de estos materiales para solucionar problemas actuales. Aunque en sus inicios estos sistemas tenían su interés fundamentalmente centrado en la adsorción de gases, actualmente otros campos ganan terreno de forma exponencial frente a esta aplicación. Se han conseguido grandes avances en el almacenaje de metano y en la capacidad de adsorción de hidrógeno a 77K, sin embargo a temperatura ambiente, no se han conseguido resultados satisfactorios para este gas. Los sistemas flexibles son interesantes, fundamentalmente, para la discriminación selectiva entre gases, aunque aún queda un largo camino por recorrer ajustando los tamaños de poros para cada una de las aplicaciones requeridas. El uso de MOFs con aplicaciones en magnetismo y luminiscencia está avanzando a gran velocidad debido a la facilidad con las que los investigadores pueden "tunear" sus sistemas generando interesantes imanes moleculares o dispositivos ópticos, respectivamente. La catálisis puede llegar a ser, en un futuro muy cercano, una de sus principales aplicaciones. Por último, el uso de los MOFs en los últimos 5 años en el campo médico abre una nueva puerta para el transporte y liberación controlada de fármacos, puerta que no ha hecho más que abrirse y que tiene una prometedora proyección. Por lo tanto, el futuro de estos materiales es realmente brillante y sus aplicaciones más fascinantes están aún por llegar.

6. Bibliografía

- 1 .- Li, H., Eddaoudi, M., Groy, T.L., Yaghi, O.M. (1998). *Establishing Microporosity in Open Metal-Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC)*. J. Am. Chem. Soc. 120, 8571–8572.
- 2 .- (a) Carson, C.G., Brown, A.J., Sholl, D.S., Nair, S. (2010). *Sonochemical Synthesis and Characterization of Submicrometer Crystals of the Metal-Organic Framework $\text{Cu}[(\text{hfipbb})(\text{H}_2\text{hfipbb})_{0.5}]$* . Crystal Growth & Design 11, 4505-4510. (b) Huh, S., Jung, S., Kim, Y., Kim, S.-J., Park, S. (2010). *Two-dimensional metal-organic frameworks with blue luminescence*. Dalton Transactions 39, 1261-1265. (c) Li, Z.-Q., Qiu, L.-G., Xu, T., Wu, Y., Wang, W., Wu, Z.-Y., Jiang, X. (2008). *Ultrasonic synthesis of the microporous metal-organic framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ at ambient temperature and pressure: An efficient and environmentally friendly method*. Materials Letters 63, 78-80. (d) Sun, D., Li, Y.-H., Wu, S.-T., Hao, H.-J., Liu, F.-J., Huang, R.-B., Zheng, L.-S. (2011). *An unprecedented (4,24)-connected metal-organic framework sustained by nanosized Ag_{12} cuboctahedral node*. CrystEngComm 13, 7311-7315.
- 3 .- Chesnut, D.J., Plewak, D., Zubieta, J. (2001). *Solid state coordination chemistry of the copper(I)-cyano-organodiimine system. Two- and three-dimensional copper cyanide phases incorporating linear dipodal ligands*. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2001, 2567-2580.
- 4 .- Laudise, R.A. (1987). *Hydrothermal Synthesis of Crystals*. Chemical and Engineering News, 65, 30-43.
- 5 .- Colacio, E., Dominguez-Vera, J.M., Lloret, F., Moreno Sanchez, J.M., Kivekas, R., Rodriguez, A., Sillanpa. R. (2003). *Hydrothermal Syntheses, Crystal Structures, and Properties of Two-Dimensional Homo- and Heterometallic Cyanide-Bridged Complexes: $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{bpym})]$ and $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_4\text{Cu}_2]$* . Inorg. Chem. 42, 4209-4214.
- 6 .- Ni, Z., Masel, R.I. (2006). *Rapid Production of Metal-Organic Frameworks via Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis*. J. Am. Chem. Soc. 128, 12394-12395.
- 7 .- Lu, W., Wei, Z., Gu, Z.-Y., Liu, T.-F., Park, J., Park, J., Tian, J. Zhang, M., Zhang, Q., Gentle T., Boscha, M., Zhou, H.-C. (2014). *Tuning the structure and function of metal-organic frameworks via linker design*. Chem. Soc. Rev., 43, 5561-5593.
- 8 .- Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2002). *Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage*. Science 2002, 295, 469-472.
- 9 .- Furukawa, J., Kim, N.W., Ockwig, M.O, Yaghi, O.M. (2008). *Control of Vertex Geometry, Structure Dimensionality, Functionality, and Pore Metrics in the Reticular Synthesis of Crystalline Metal-Organic Frameworks and Polyhedra*. J.Am.Chem.Soc., 130, 11650–11661.

- 10 .- Ferey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., Millange, F., Dutour, J., Surble, S., Margiolaki, I. (2005). *A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area*. *Science*, 309, 2040–2042.
- 11 .- Cavka, J.H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga S., Lillerud, K.P. (2008). *A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability*. *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 13850–13851.
- 12 .- Chui, S.S.-Y., Lo, S.S.-M., Charmant, J.P.H., Orpen, A.G., Williams, I.D. (1999). *A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$* . *Science*, 283, 1148–1150.
- 13 .- Chae, H.K., Siberio-Perez, D.Y., Kim, J., Go, Y., Eddaoudi, M., Matzger, A.J., O’Keeffe M., Yaghi, O.M. (2004). *A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals*. *Nature*, 427, 523–527.
- 14 .- Ferey, G., Serre, C., Mellot-Draznieks, C., Millange, F., Surble, S., Dutour, J., Margiolaki, I. (2004). *A Hybrid Solid with Giant Pores Prepared by a Combination of Targeted Chemistry, Simulation, and Powder Diffraction*. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43, 6296–6301.
- 15 .- Schaate, A., Roy, P., Godt, A., Lippke, J., Waltz, F., Wiebcke, M., Behrens, P. (2011). *Modulated Synthesis of Zr-Based Metal–Organic Frameworks: From Nano to Single Crystals*. *Chem.-Eur.J.*, 17, 6643–6651.
- 16 .- Farha, O.K., Eryazici, I., Jeong, N.C., Hauser, B.G., Wilmer, C.E., Sarjeant, A.A., Snurr, R.Q., Nguyen, S.T., Yazaydin, A.O., Hupp, J.T. (2012). *Metal–Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit?* *J. Am. Chem. Soc.*, 34, 15016–15021.
- 17 .- Yang, C.S., Champness, N.R., Lin, X., Blake, A.J., Lewis, W., Schröder, M. (2011). *High capacity gas storage by a 4,8-connected metal–organic polyhedral framework*. *Chem. Commun*, 47, 4487–4489.
- 18 .- Friscic, T., Fabian, L. (2009). *Mechanochemical conversion of a metal oxide into coordination polymers and porous frameworks using liquid-assisted grinding (LAG)*. *CrystEngComm*, 2009, 11, 743–745.
- 19 .- Kitaura, R., Fujimoto, K., Noro, S., Kondo, M., Kitagawa, S. (2002). *A Pillared-Layer Coordination Polymer Network Displaying Hysteretic Sorption: $[Cu_2(pzdc)_2(dpyg)]_n$* . *Angew. Chem.* 114, 141–143.
- 20 .- Rodríguez-Diéguez, A. (2016). *Metal-Organic Frameworks based on 3,6-Di-2-pyridyl-1,2,4,5-tetrazine ligand*. 2016, resultados no publicados.
- 21 .- Arcís-Castillo, Z., Muñoz-Lara, F.J., Muñoz, M.C., Aravena, D., Gaspar, A.B., Sanchez-Royo, J.F., Ruiz, E., Ohba, M., Matsuda, R., Kitagawa, S., Real, J.A. (2013). *Reversible Chemisorption of Sulfur Dioxide in a Spin Crossover Porous Coordination Polymer*. *Inorg. Chem.* 52, 12777–12783.
- 22 .- Seco, J.M., Fairen-Jimenez, D., Calahorra, A.J., Mendez-Linan, L., Perez-Mendoza, M., Casati, N., Colacio, E., Rodriguez-Dieguez, A. (2013).

- Modular structure of a robust microporous MOF based on Cu₂ paddle-wheels with high CO₂ selectivity.* Chem. Commun., 49, 11329-11331.
- 23 .- Meng, Q., Xin, X., Zhang, L., Dai, F., Wang, R., Suna, D. (2015). *A Multifunctional Eu MOF as a fluorescent pH sensor and exhibiting highly solvent-dependent adsorption and degradation of rhodamine B.* DOI:10.1039/C5TA04989J
- 24 .- Singco, B., Liu, L.-H., Chen, Y.-T., Shih, Y.-H., Huang, H.-Y., Lin, C.-H. (2015). *Approaches to drug delivery: Confinement of aspirin in MIL-100(Fe) and aspirin in the de novo synthesis of metal-organic frameworks.* Microporous and Mesoporous Materials, DOI:10.1016/j.micromeso.2015.08.017.
- 25 .- Miller, S.R., Heurtaux, D., Baati, T., Horcajada, P., Grenèche, J.-M., Serre, C. (2010). *Biodegradable therapeutic MOFs for the delivery of bioactive molecules.* Chem. Commun, 46, 4526-4528.
- 26 .- Dang, Q.-Q., Zhan, Y.-F., Duan, L.-N., Zhang, X.-M. (2015). *A pyridyl-decorated MOF-505 analogue exhibiting hierarchical porosity, selective CO₂ capture and catalytic capacity.* Dalton Transactions, DOI: 10.1039/C5DT01943E.
- 27 .- Gao, Y., Broersen, R., Hageman, W., Yan, N., MittelmeijerHazeleger, M.C., Rothenberg, G., Tanase, S. (2015). *High proton conductivity in cyanide-bridged metal-organic frameworks: understanding the role of water.* Journal of Materials Chemistry A, DOI: 10.1039/c5ta05280g.

CAPÍTULO VI

Uso de materiales de carbón para el almacenamiento y la producción de energía

H. García Rosero,¹ E. Bailón García,¹ F. Carrasco Marín¹ y Miguel Ángel Álvarez Merino²

1. Introducción

La creciente demanda del consumo energético que se ha generado en los últimos años como consecuencia del desarrollo industrial, ha puesto en evidencia la ineficacia de los sistemas actuales de suministro, los cuales se basan principalmente en fuentes combustibles de origen fósil como el carbón, el petróleo y el gas natural, para satisfacer dichos requerimientos; fuentes que no son renovables y cuyas reservas se prevé, no serán suficientes para satisfacer la creciente demanda energética.

La disminución en las reservas de las fuentes energéticas de origen fósil (British Petroleum, 2013), las constantes fluctuaciones en el precio del mercado (especialmente en el caso del petróleo), las dificultades en el proceso de explotación de estos recursos y el creciente interés por el cuidado del medio ambiente, han enfocado los esfuerzos hacia la búsqueda de

1. Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada. Fuentenueva s/n, Granada, España

2. Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Universidad de Jaén. Campus Las Lagunillas s/n, Jaén, España.

nuevas fuentes energéticas renovables, más amigables con el ambiente.

En el informe presentado por la Agencia Internacional de Energía (IEA por sus siglas en inglés) (International Energy Agency, 2014), se demuestra la gran dependencia por las fuentes energéticas de origen fósil a nivel mundial y su variación entre los años 1973 a 2012 (Figura 1), aunque merece la pena resaltar el incremento que ha tenido la búsqueda de nuevas fuentes energéticas capaces de reemplazar al convencional petróleo.

Entre estas nuevas fuentes energéticas destacan los biocombustibles, que ocupan un 10% del consumo mundial y que han demostrado un buen desempeño en su aplicación industrial, pero han puesto en entredicho temas como la seguridad alimentaria debido, principalmente, al encarecimiento de los precios de los productos de consumo básico, sin mencionar los problemas generados a partir de la implementación de sistemas de monocultivos destinados para procesos de siembra, constituyéndose en un nuevo reto para mantener en equilibrio la estrecha relación entre progreso y sostenibilidad.

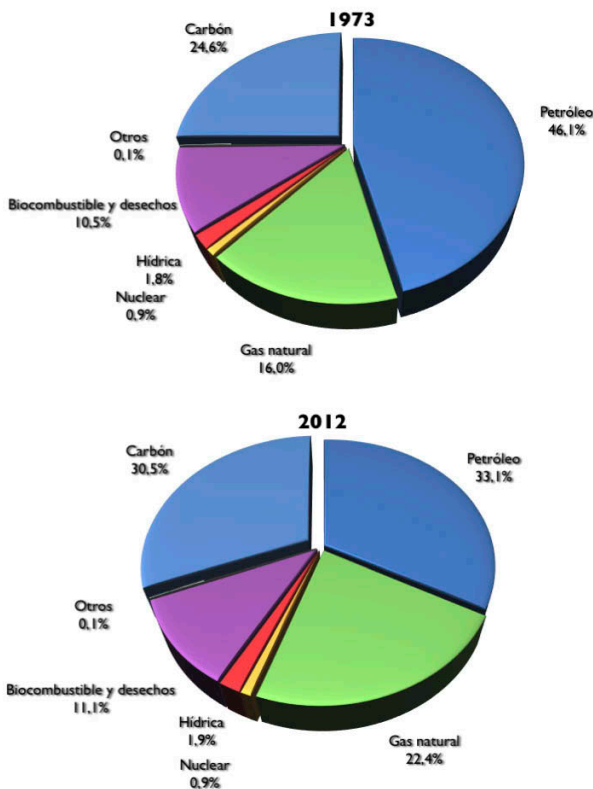


Figura 1. Origen de las principales fuentes de energía utilizadas en el mundo.

Los informes generados tras el Intergovernmental Panel On Climatic Change (IPCC) (Mastrandrea et al., 2015), han puesto en evidencia que nos enfrentamos a un fenómeno como el cambio climático, el cual es una realidad y según dicho informe se ve ampliamente influenciado por la acción del hombre.

Por lo anteriormente expuesto, se ha planteado el uso de fuentes energéticas, no sólo más económicas, sino más respetuosas con el medio ambiente entre las que merece la pena destacar la solar, eólica, geotérmica e hídrica. Sin embargo, la implementación de las energías obtenidas a partir de fuentes renovables en los sistemas eléctricos, presenta un gran inconveniente debido al intermitente acceso que se posee a éstas, ocasionando fluctuaciones perjudiciales que pueden ocasionar pérdidas millonarias a nivel industrial.

Con el propósito de realizar un uso eficiente y sostenible de la energía obtenida a partir de fuentes renovables es necesario el almacenamiento de energía durante los picos de producción, para ser posteriormente utilizada durante las horas de alta demanda energética, y de esta manera, garantizar un suministro eléctrico adecuado acorde con las necesidades del momento. Por tal razón, se han desarrollado unos dispositivos capaces de almacenar energía eléctrica en el interior de su estructura durante los picos de producción y así, disminuir el consecuente desperdicio energético. Dichos sistemas de almacenamiento y conversión de energía incluyen a las baterías, las celdas de combustible y los supercondensadores.

2. Procesos de almacenamiento de energía

Los dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica pueden clasificarse principalmente de acuerdo con el mecanismo de almacenamiento que utilizan: i) indirecto,

en el caso de las baterías; en forma de energía química potencialmente disponible con el correspondiente proceso de oxidación-reducción de las especies electroquímicamente activas donde los reactivos liberan cargas que pueden desarrollar trabajo eléctrico y fluyen entre dos electrodos como consecuencia de la existencia de una diferencia de potencial entre ambos y ii)directo, de manera electrostática como cargas positivas y negativas en los electrodos en el caso de los condensadores (Conway, 1999).

Procesos de tipo farádico (almacenamiento directo), que involucran la transferencia de carga a través de las interfaces electrodo-electrolito, producen reacciones tipo redox, cambiando como consecuencia la estructura molecular o cristalina de las especies involucradas.

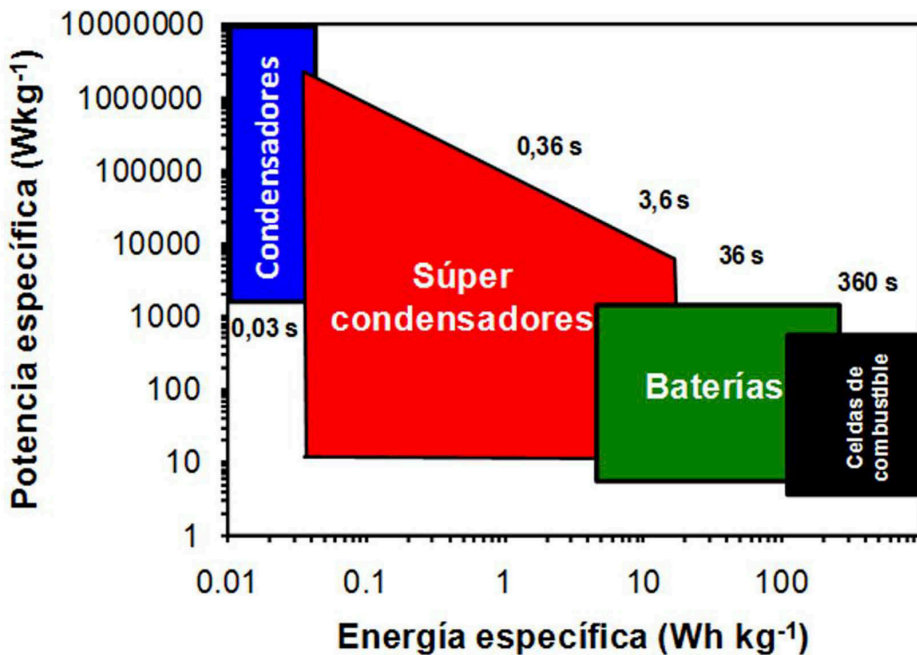


Figura 2. Diagrama de Ragone de los principales dispositivos de almacenamiento de energía.

Los condensadores funcionan mediante procesos no farádicos, por lo que idealmente no se presentan mayores cambios en el material del electrodo y su proceso de almacenamiento de energía es mucho más rápido que el realizado por las baterías, por lo cual, a pesar de poseer generalmente densidades de energía más bajas que las de las baterías, los EDLC presentan mayores densidades de potencia, como se muestra en el diagrama de Ragone (Figura 2). En el diagrama, se relacionan las densidades de energía y potencia específica de la mayoría de los dispositivos de almacenamiento de energía comúnmente usados. No se busca reemplazar el uso de las baterías sino incorporar el uso de ambos sistemas para desarrollar dispositivos más eficientes.

De igual manera, pueden presentarse situaciones intermedias en los que tiene lugar la transferencia de carga de tipo farádico, pero teniendo en cuenta las condiciones termodinámicas que gobiernan el sistema el potencial del electrodo es casi una función continua de la cantidad de carga (q) de tal manera que la derivada dq/dV aumenta. Este fenómeno es equivalente y medible como capacidad, denominándose pseudocapacitancia.

3. Dispositivos de almacenamiento de energía

3.1. Baterías

Las baterías, dispositivos de almacenamiento de energía comúnmente utilizados en la industria del automóvil, equipos médicos y quirúrgicos, fuentes de potencia, aplicaciones aeroespaciales, dispositivos portátiles, entre otras. Están formadas por una celda galvánica o un conjunto de ellas unidas en serie para generar altos voltajes (Tarascon and Armand, 2001).

Una batería está compuesta por un electrodo positivo (cátodo), un electrodo negativo (ánodo) y una disolución electrolítica que contiene sales disociadas, permitiendo el intercambio de iones entre las especies que componen el material del electrodo (Figura 3). Cuando los electrodos se conectan externamente, las reacciones químicas ocurren de forma simultánea en ambos electrodos con la consecuente liberación de electrones, constituyendo una corriente eléctrica en el sistema. Entre las baterías recargables disponibles actualmente en el mercado se encuentran ion-litio, níquel-hidruro metálico y níquel-cadmio, entre las cuales las baterías de ion-litio, así como otras baterías basadas en litio presentan las mayores densidades energéticas (Winter and Brodd, 2004b).

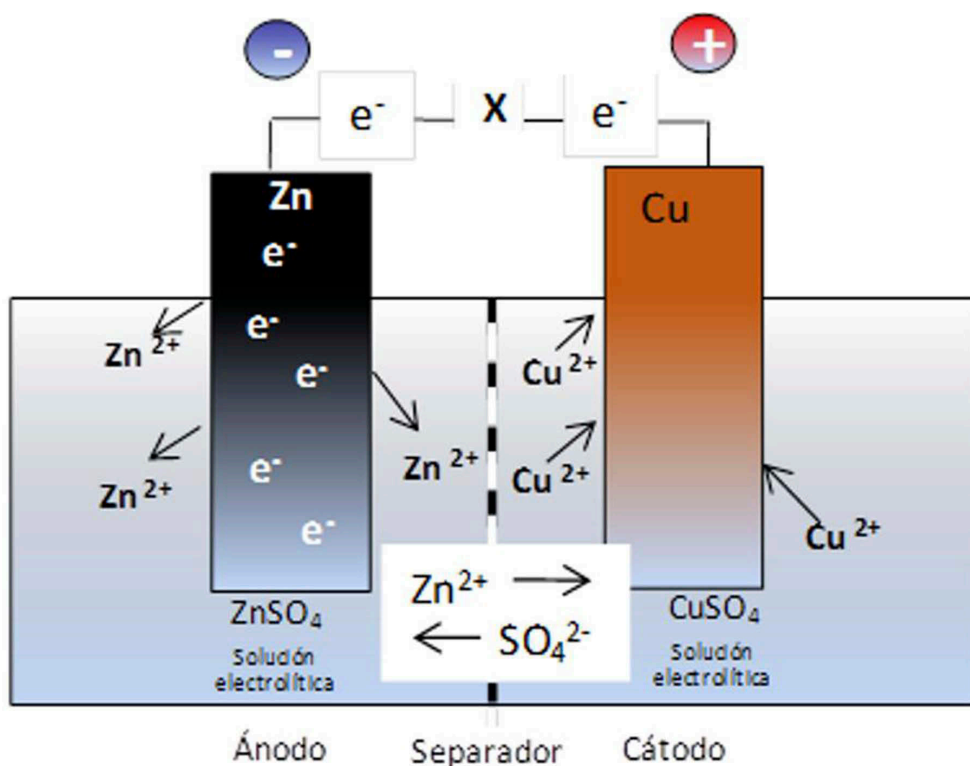


Figura 3. Representación esquemática de una pila de Daniell.

En las baterías, la energía eléctrica es generada por la conversión de energía química mediante reacciones tipo redox que se presentan en el ánodo (electrodo más negativo) y en el cátodo (electrodo positivo). Entre los sistemas de almacenamiento de energía, las baterías son las más comercializadas.

3.2. Condensadores

Los condensadores son dispositivos de almacenamiento de energía, comúnmente utilizados en unidades como los teléfonos móviles y sintonizadores de radio. En un condensador, cuyo mecanismo de almacenamiento de energía es directo, solo se establece un exceso o déficit de cargas electrostáticas que se establece en las placas del condensador durante el proceso de carga y que se revierte durante la descarga, lo cual no involucra cambios químicos de las especies.

Debido a desventajas como la baja densidad de almacenamiento de energía, la alta velocidad de autodescarga en comparación con las baterías convencionales, los tiempos cortos de disponibilidad de potencia entre otras, los condensadores son inadecuados como fuente primaria de energía, por ejemplo, en su aplicación en vehículos eléctricos. Sin embargo, sus características los hacen idóneos en aplicaciones como el almacenamiento temporal de energía y respuesta a la demanda repentina de energía, elevando el voltaje del sistema.

Tipo de condensador	Dieléctrico	Constante dieléctrica e	Esesor del dieléctrico d (μm)
Condensador de aluminio electrolítico	Óxido de aluminio	7-10	(0,0013~0,0015/V)
Condensador electrolítico de tántalo	Óxido de tántalo	24	(0,001~0,0015/V)
Condensador de lámina (metalizado)	Lámina de poliester	3,2	0,5~2
Condensador cerámico (Clase de alta constante dieléctrica)	Titanato de bario	500~20,000	2~3
Condensador cerámico (clase compensación de temperatura)	Óxido de titanio	15 ~250	2~3

Tabla 1. Constantes dieléctricas y esesor mínimo de dieléctricos usados en varios tipos de condensadores.

3.2.1. Clases de condensadores

Condensadores electrostáticos

Un condensador electrostático normalmente está compuesto por dos placas paralelas (electrodos metálicos) separados por un dieléctrico. El dieléctrico es un material no conductor que se encuentra entre las placas metálicas (Figura 4). La Tabla 1 presenta algunos de los materiales dieléctricos comúnmente utilizados en el diseño de condensadores.

El voltaje de trabajo del condensador depende de la fortaleza del material dieléctrico. La capacidad del condensador se

medida en faradios (F) y puede definirse como la relación de la carga total en culombios (Q) en cada electrodo y la diferencia de potencial (V) existente entre las placas del condensador. Esta relación puede expresarse mediante de la siguiente manera:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1)$$

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2)$$

$$E = \frac{1}{2} C(V_i^2 - V_f^2) \quad (3)$$

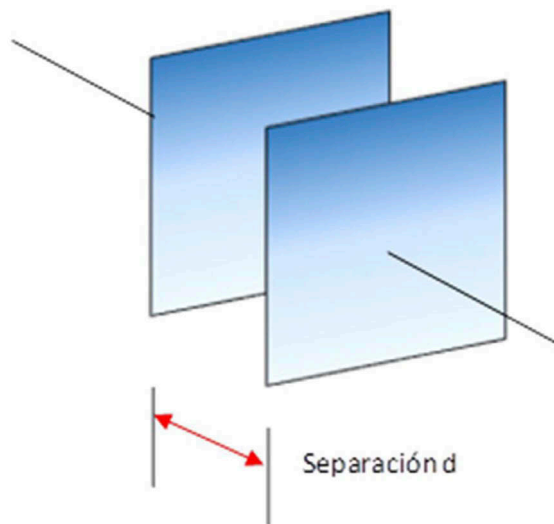


Figura 4. Esquema de un condensador paralelo.

La permitividad eléctrica del vacío (separador del condensador electrostático) es:

$$\epsilon_0 = 8,44 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1} \quad (4)$$

Condensador electrolítico

A diferencia de los condensadores electrostáticos, los electrolíticos tienen una sal conductora que se encuentra en contacto con los electrodos (Figura 5). Entre este tipo de condensadores hay que resaltar los constituidos por dos láminas de aluminio (cátodo y ánodo), papel electrolítico, electrolito y una delgada capa de óxido de aluminio que se forma en la superficie de la lámina que actúa como ánodo, de acuerdo con el esquema que se presenta a continuación:

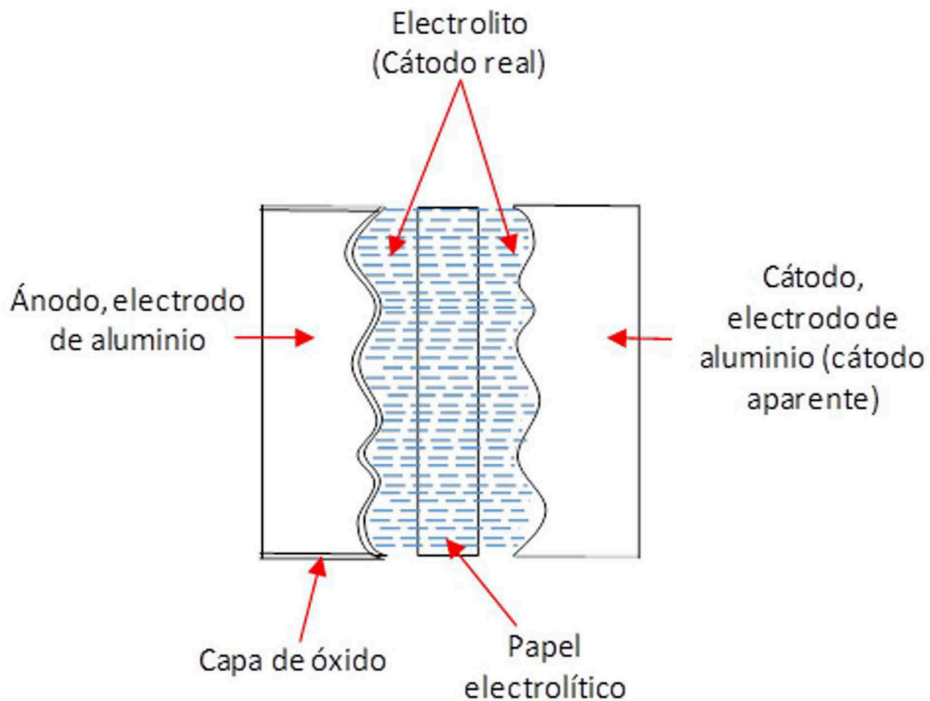


Figura 5. Estructura de un condensador electrolítico de aluminio.

El valor de la capacidad de un condensador del tipo electrolítico puede obtenerse a partir de la ecuación:

$$C = 8,855 \times 10^{-9} \frac{\epsilon S}{d} (\mu F) \quad (5)$$

Donde

C es la capacidad del condensador
 ϵ , la constante dieléctrica del dieléctrico,
S, el área superficial (cm^2) del dieléctrico y
d, el espesor del dieléctrico.

De acuerdo con lo anterior, si se desean obtener altos valores de capacidad, tanto la constante dieléctrica como el área superficial deben de aumentar, mientras que el espesor deberá ser lo menor posible.

Condensadores electroquímicos

Los condensadores electroquímicos también denominados, como súper-condensadores, ultra-condensadores o condensadores de doble capa eléctrica (EDLC por su sigla en inglés), son dispositivos que acumulan cargas eléctricas en la doble capa eléctrica que se forma en la interfase electrodo-electrolito, principalmente por fuerzas electrostáticas; sin transferencia de electrones, lo cual indica que idealmente no hay cambios en la naturaleza química de las especies involucradas (Kang et al., 2008), aunque pueden ocurrir algunas reacciones superficiales de óxido-reducción, están limitadas a una o dos capas sobre la superficie del electrodo (Conway, 1999).

El primer condensador electroquímico fue patentado en 1957 por General Electric Company, quienes diseñaron un dispositivo basado en el modelo de almacenamiento de energía eléctrica en la doble capa, propuesto inicialmente por Helmholtz; a partir de entonces, se han diseñado una serie de dispositivos para el almacenamiento de energía entre los que merece la pena destacar los dispositivos presentados en la Tabla 2 (Sharma and Bhatti, 2010):

Compañía	Nombre del dispositivo	País	Voltaje de operación (V)	Capacidad (F)
AVX	Bestcap	USA	3,5-12	0,022-0,56
Cap XX	Super Capacitor	Australia	2,25-4,5	0,09- 2,8
Copper	Powerstor	USA	2,5-5,0	0,47-50
ELNA	Dynacap	USA	2,5- 6,8	0,033- 100
ESMA	Capacitor modules	Rusia	12- 52	100- 8000
EPCOS	Ultra- Capacitor	USA	2,3-2,5	5- 5000
Evans	Capattery	USA	5,5-11	0,01-1,5
KoldBan	Kapower	USA	12	1000
Maxwell	Boostcap	USA	2,5	1,6-2600
NEC	Super capacitor	Japón	3,5-12	0,01- 6,5
Nesscap	EDLC	Corea del Sur	2,7	10- 5000
Panasonic	Gold capacitor	Japón	2,3- 5,5	0,1- 2000

Tabla 2. *Condensadores comercialmente disponibles, voltaje de operación y capacidad de almacenamiento de energía.*

Debido a las características que presentan en cuanto a densidades de energía y potencia, los condensadores electroquímicos son objeto de estudios en aplicaciones como los vehículos eléctricos, mejora de la calidad de la distribución de potencia, mejora del desempeño de las baterías, fuentes de alimentación de portátiles y aplicaciones de fuentes de energía renovable (Sharma and Bhatti, 2010). Un condensador electroquímico está compuesto por dos electrodos, uno de los cuales se encuentra cargado negativamente con respecto al otro, dos colectores metálicos y un separador poroso que impide el contacto electrónico entre los materiales conductores (Figura 6). Los EDLC tienen mayor potencia específica pero su energía específica es menor en comparación con la mayoría de las baterías.

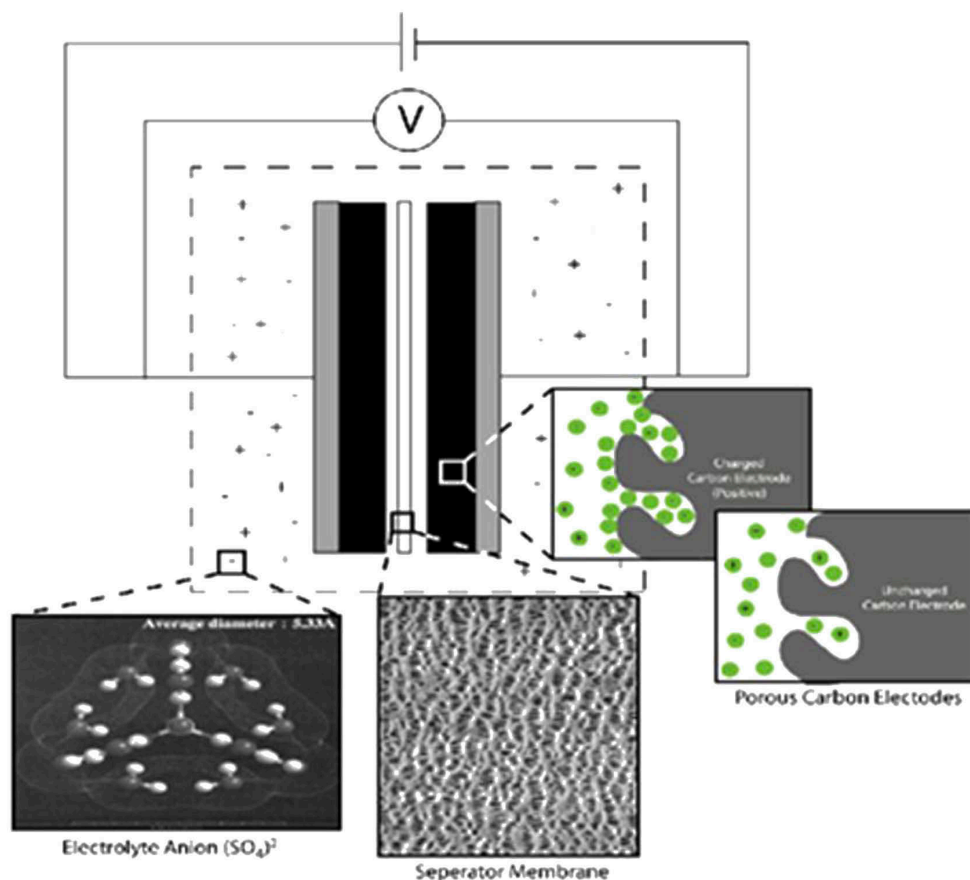


Figura 6. Representación de un condensador electroquímico a base de carbón.

Debido a que el almacenamiento en la doble capa es un fenómeno netamente superficial, la selección del material del electrodo juega un papel importante en la determinación de las propiedades electroquímicas del dispositivo; de tal manera se describe el uso de carbón, óxidos metálicos, polímeros conductores y materiales híbridos (Frackowiak, 2007; Choudhury et al., 2009; Chen et al., 2010; Liu et al., 2010; Li et al., 2012).

La selección de un electrolito específico es otro factor determinante en el diseño de un condensador que afecta de forma directa en la elección del material del electrodo, ya que será este factor el que determine el voltaje de operación de la celda electroquímica a partir de su voltaje de descomposición, el cual es de $\sim 1,23$ V en el caso de electrolitos acuosos (Pandolfo and Hollenkamp, 2006; Sharma and Bhatti, 2010). Entre los electrolitos comúnmente usados se encuentran los acuosos como el ácido sulfúrico o el hidróxido de potasio, ampliamente utilizados debido a su alta conductividad iónica y bajo costo; orgánicos como el acetonitrilo o propilen carbonato o líquidos iónicos (Galinski et al., 2006; Zapata-Benabithé et al., 2013b); también se describe el uso de algunos electrolitos poliméricos implementados en los sistemas con el propósito de mejorar la seguridad y el desempeño de los mismos (Choudhury et al., 2009).

3.3. Diferencia entre baterías y condensadores

Como se mencionó anteriormente, el almacenamiento de energía eléctrica puede tener lugar principalmente mediante dos formas: directa o indirectamente. En las baterías la energía eléctrica es almacenada indirectamente en forma de energía química potencialmente disponible, en donde se liberan cargas capaces de producir trabajo eléctrico, estas cargas se generan a partir de los proceso de óxido-reducción de tipo farádicos y fluyen entre dos electrodos con diferencia de potencial. En los condensadores el almacenamiento de energía ocurre de forma electrostática mediante la acumulación de cargas eléctricas positivas y negativas, en lo que se denomina un proceso de tipo no- farádico. Algunas de las diferencias más significativas en el funcionamiento de los condensadores y las baterías se presentan en la Tabla 3.

Condensadores	Baterías
<p>Durante el proceso de carga, se genera un exceso y déficit de cargas en las placas del condensador, el cual se invierte durante la descarga.</p> <p>No se producen cambios químicos de las especies activas.</p> <p>Debido a la ausencia de cambios químicos o de fases tienen una ciclabilidad casi ilimitada.</p> <p>Relativamente baja capacidad de almacenamiento a no ser que tengan una elevada área superficial.</p> <p>Baja densidad de almacenamiento de energía eléctrica.</p> <p>Formación de la doble capa eléctrica en la interfase electrodo-electrolito.</p> <p>Ciclabilidad del orden de 10^5-10^6.</p> <p>Sólo los electrones se mueven desde y hacia la superficie del electrodo.</p>	<p>Almacenamiento de energía por medio de reacciones de tipo farádico.</p> <p>Transformaciones de los materiales del cátodo y del ánodo, usualmente con presencia de cambios de fases.</p> <p>Frecuentemente involucran irreversibilidad y transformación de los reactivos en los procesos de carga-descarga, restringiendo su ciclo de vida de unos miles a varios miles ciclos de carga-descarga.</p> <p>A diferencia de las voltametrías cíclicas de los condensadores electroquímicos, los cuales idealmente son imágenes especulares, las de las baterías en raras ocasiones presentan dicho comportamiento.</p>

Tabla 3. Comparación entre el funcionamiento de los condensadores y las baterías

4. Doble capa eléctrica

Se denomina doble capa a la región interfásial específica que se forma cuando un electrodo es inmerso en una solución electrolítica, debido a que la mayoría de los materiales forman una superficie eléctricamente cargada cuando entran en contacto con una disolución (Li, 2004). Las propiedades de esta región son de especial interés debido al efecto que tienen sobre el desempeño electroquímico del condensador.

La doble capa eléctrica se forma cuando un conductor eléctrico entra en contacto con un conductor iónico (Figura 7), en donde se representan las moléculas de agua adsorbidas formando una capa sobre la superficie del electrodo, con los hidrógenos de las moléculas orientados hacia la superficie metálica que se asume está cargada negativamente. Los iones de una solución electrolítica se comportan de manera diferente a lo largo de la disolución dependiendo el lugar en donde se encuentren y de su naturaleza, algunos se encuentran en la proximidad del material del electrodo pero no reaccionan ni son absorbidos en él.

La capacidad de almacenamiento de energía depende del área superficial específica del material del electrodo, el tipo de electrolito y el grosor efectivo de la doble capa, de acuerdo con:

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (6)$$

Donde C es la capacidad de la doble capa eléctrica,
 ϵ_r , es la constante dieléctrica del electrolito
 ϵ_0 , es la constante dieléctrica del vacío
d , es el grosor efectivo de la doble capa y
A es el área superficial del electrodo

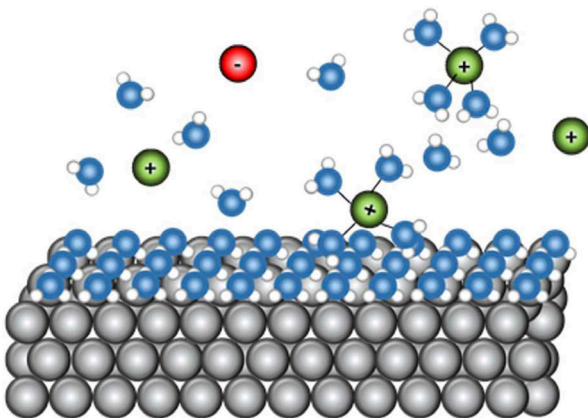


Figura 7. Representación de la doble capa eléctrica formada en la interfase electrodo-electrolito.

4.1. Modelos de la doble capa eléctrica

El modelo de la doble capa eléctrica fue propuesto por primera vez por Helmholtz en 1874, en donde se indica la variación del potencial eléctrico con la distancia del electrodo. En este modelo se considera la existencia de dos láminas con cargas opuestas (la superficie del electrodo y la disolución), separadas por una distancia atómica, en donde la capa de iones formada en la disolución se encuentra inmovilizada en la superficie del electrodo, lo que produce una variación lineal en el potencial desde la superficie del electrodo hacia el seno de la disolución, como se muestra en la Figura 8.

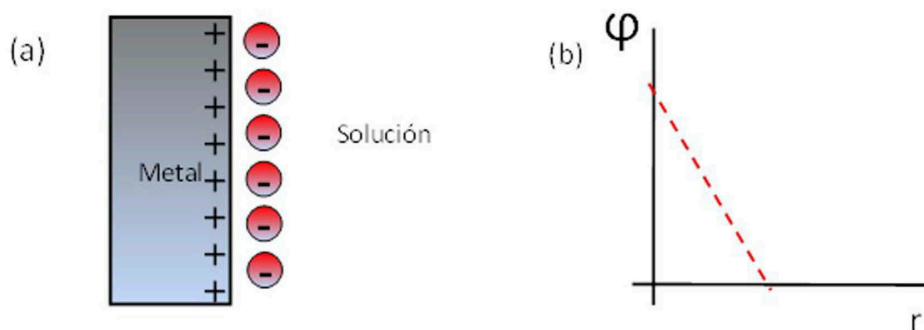


Figura 8.(a) Modelo de la doble capa de Helmholtz y (b) variación del potencial.

El modelo de capa eléctrica de Helmholtz se considera incompleto, debido a que no tiene en cuenta la movilidad de los iones, es decir, no hay una separación de carga entre planos claramente definida, sino una nube continua donde las cargas van de un valor finito en la interfase a cero en el cuerpo de la disolución.

Gouy y Chapman (1913) realizan una extensión del modelo de la doble capa incluyendo el efecto del movimiento térmico

de los iones en la proximidad de una superficie cargada (Figura 9). Los electrones involucrados en el proceso de carga de la doble capa eléctrica corresponden a aquellos electrones deslocalizados de la banda de conducción del material del electrodo (metal, carbón...). Se asumen los iones como cargas puntuales sujetas a agitación térmica, teniendo en consideración que los iones adsorbidos no permanecen estáticos como lo propuso Helmholtz sugiriendo la existencia de una doble capa difusa que se extienden a cierta distancia de la superficie del electrodo. Sin embargo, el modelo planteado suponía una sobreestimación de la capacidad de la doble capa.

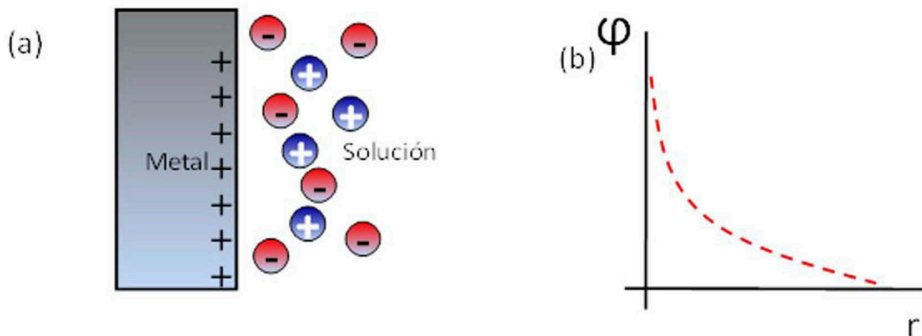


Figura 9. (a) Representación de la doble capa de Gouy- Chapman y (b) variación del potencial.

Stern en 1924 sugirió que la interfase electrodo-electrolito contiene tanto una capa rígida de iones propuesta por Helmholtz, como una zona difusa de Gouy-Chapman (Stojek, 2002), considerando a los iones presentes en la región interna como adsorbidos de acuerdo con el modelo de la isoterma de adsorción propuesto por Langmuir seguida por una capa externa formando una región difusa de carga iónica. Se atenúa la disminución del potencial desde el electrodo hacia el seno de la disolución (Figura 10).

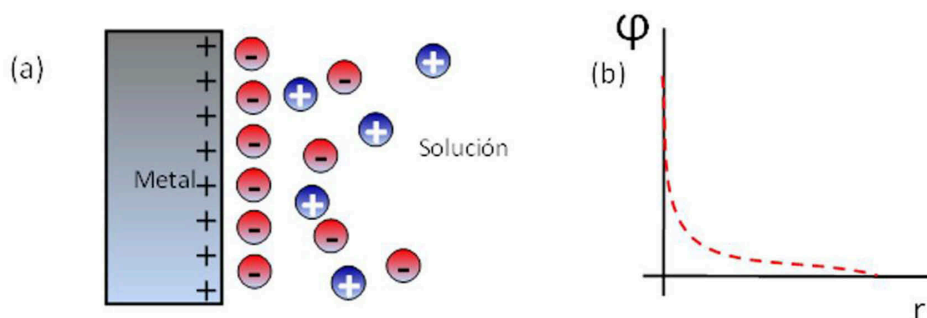


Figura 10. (a) Modelo de la doble capa de Stern y (b) variación del potencial.

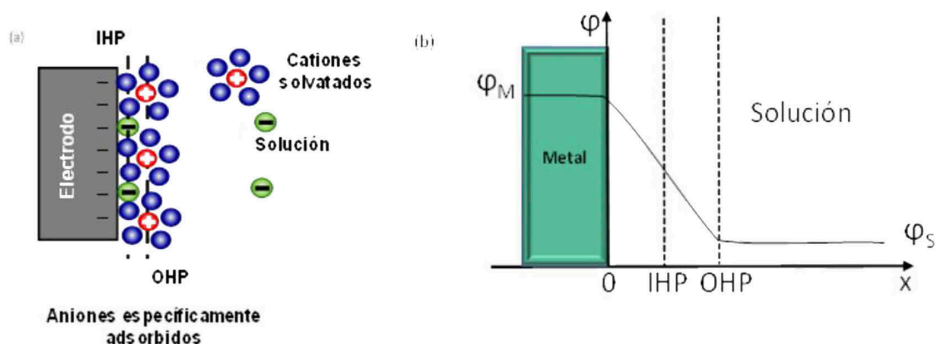


Figura 11. (a) Modelo de la doble capa de Grahm y (b) variación del potencial.

La Figura 11 representa un modelo simplificado de la doble capa (propuesto en 1947 por Grahm) y la variación en el potencial dentro de la doble capa eléctrica. Este modelo tiene en consideración conceptos de la estructura de los electrolitos en disolución y asume que el electrodo está cargado negativamente. Puede observarse que el potencial Φ_M , permanece constante a lo largo de la fase metálica, con excepción de aquellas capas de átomos metálicos que se encuentran en la vecindad de la disolución electrolítica, en donde comienza a descender el potencial, debido a una discontinuidad de la superficie

metálica (Stojek, 2002). Normalmente, se representan dos planos asociados con la formación de la doble capa, uno interno, denominado plano interno de Helmholtz (IHP por su sigla en inglés) y un segundo plano denominado plano externo de Helmholtz (OHP). El IHP pasa a través del centro de las moléculas específicamente adsorbidas sobre la superficie del electrodo (capa de iones rígidos de acuerdo con el modelo de la doble capa de Helmholtz) o se encuentra localizado tras la capa de agua adsorbida, mientras que el OHP atraviesa el centro de los iones hidratados en contacto con la superficie del electrodo (Conway, 1999; Stojek, 2002).

Aunque se pueden encontrar varios modelos representativos de la doble capa descritos en bibliografía, aún no hay un modelo general que pueda usarse en todas las situaciones experimentales, debido a que tanto la estructura como la capacidad de la doble capa dependen de factores como el material del electrodo (metales, carbones, óxidos, películas poliméricas, entre otros), tipo de disolvente, tipo de electrolito, la extensión de la adsorción específica de iones y moléculas y la temperatura de trabajo.

5. Condensadores electroquímicos de carbón

El uso de carbones porosos en la construcción de condensadores electroquímicos, resulta de particular interés, debido a entre otras características, la posibilidad de controlar su estructura porosa en cuanto a distribución y tamaño de poros, además de su elevada área superficial, relativamente bajo costo de producción, variedad de formas (espumas, nanotubos, esferas, fibras, grafeno (Figura 12) [Conway, 1999; Su and Schlögl, 2010]), carácter electroquímicamente inerte, fácil procesabilidad y una alta dinámica de propagación de carga, siendo materiales idóneos para ser usados como puente

entre las baterías y los condensadores convencionales como se observa en la Tabla 4.

En los materiales carbonosos, los electrodos tienen propiedades interfaciales específicas, que difieren notablemente de las presentes en el cuerpo del material del electrodo; influenciados por ejemplo por la presencia de dominios grafiticos (Conway, 1999; Ma et al., 2012).



Figura 12. *Materiales de carbón comercialmente disponibles.*

La distribución de tamaño de poros juega un papel importante en la determinación de la capacidad de la doble capa, aunque la formación de la doble capa eléctrica tiene lugar en el interior de la microporosidad del material activo, siendo la mesoporosidad y/ o macroporosidad de dicho material la que permite el acceso de la disolución electrolítica en el interior de la estructura microporosa (Conway, 1999; Zhai et al., 2011), como se observa en la Figura 13.

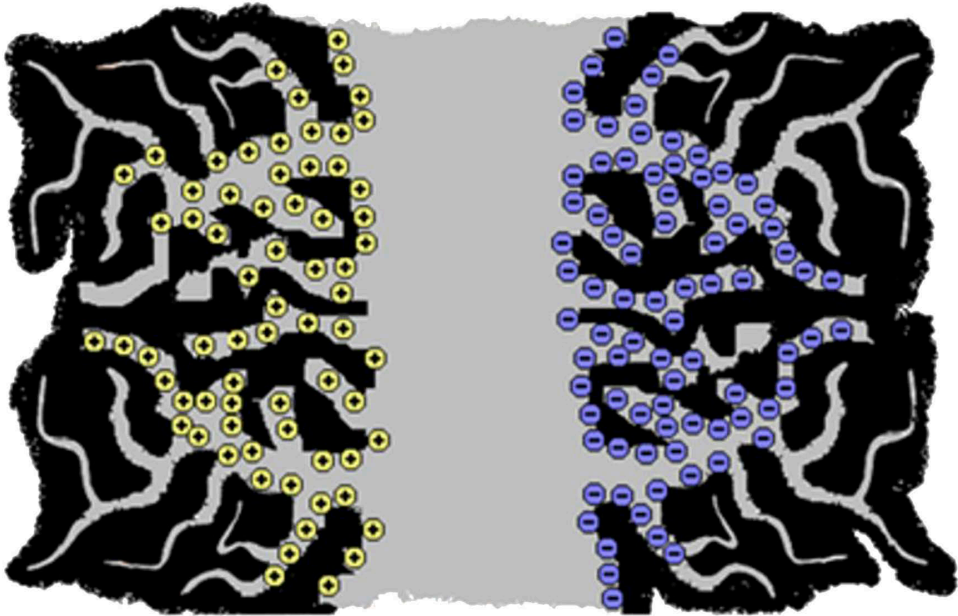


Figura 13. Representación de la impregnación de un sólido poroso por una solución electrolítica.

La presencia de microporos estrechos en la superficie del material del electrodo, normalmente da como resultado la presencia de solapamiento de la doble capa eléctrica, correspondiente a una pérdida considerable de la capacidad de la doble capa; dicho solapamiento disminuye no solo la velocidad, sino también la cantidad de iones transportados dentro de los poros en el equilibrio. Por tanto, el diseño de un material con la estructura porosa adecuada permitirá alcanzar mayores capacidades de almacenamiento de carga.

Característica	Condensador electrolítico	Condensador electroquímico de carbón	Baterías
Energía específica (wh kg ⁻¹)	< 0,1	1-10	10-100
Potencia específica	>> 10000	500-10000	<1000
Tiempo de descarga	10 ⁻⁶ a 10 ⁻³ s	s a min	0,3-3h
Tiempo de carga	10 ⁻⁶ a 10 ⁻³ s	s a min	1-5h
Eficiencia de carga/descarga (%)	~ ~ 100	85-98	70-85
Ciclos de vida	Infinitos	> 500000	~ ~ 1000
Voltaje máximo (Vmax)	Grosor y fortaleza del dieléctrico	Ventana de estabilidad del electrodo y el electrolito	Termodinámica y reacciones de fase
Limitante de almacenamiento de carga	Área del electrodo y dieléctrico	Microestructura de electrodo y electrolito	Masa activa y termodinámica.

Tabla 4. Comparación de las características de los condensadores y baterías convencionales (Conway, 1999; Pandolfo and Hollenkamp, 2006).

5.1. Materiales carbonosos utilizados en el diseño de supercondensadores

5.1.1. Carbón activado

Los materiales de carbón más utilizados en el diseño de condensadores son los carbones activados, los cuales son materiales económicos, con elevada área superficial y una elevada microporosidad (Lee et al., 2015; Abioye and Ani,

2015). Estos materiales pueden ser obtenidos por diferentes procesos de activación (físicos o químicos) a partir de varios precursores (carbón, madera, biomasa...).

En un material poroso como el carbón, el almacenamiento de carga en el interior de su estructura ocurre debido a la acumulación de iones en la superficie interna de ambos electrodos (cátodo y ánodo), durante la cual, los iones de la disolución electrolítica se acomodan en el poro, formando la doble capa eléctrica en combinación con los electrones de la superficie del material conductor. Normalmente los valores de capacidad de este tipo de material oscilan entre los 100- 200 F g⁻¹ en medio acuoso y 50 a 150 F g⁻¹ en medio orgánico. Los mayores valores de capacidad en medio acuoso se deben al menor tamaño de los iones solvatados y su mayor constante dieléctrica (Frackowiak, 2007). La Figura 14 presenta a manera de ejemplo los voltagramas obtenidos para condensadores electroquímicos desarrollados a partir de carbones activados.

Los carbones porosos como el carbón activado poseen grandes áreas superficiales y por tanto altas densidades de energía, sin embargo su baja conductividad electrónica (debi-

do entre otros a su naturaleza amorfa) y la existencia de poros estrechos que actúan como tamices, acompañados de una baja mesoporosidad, ocasionan una lenta difusión del electrolito, dificultando su uso en aplicaciones que demanden una alta potencia.

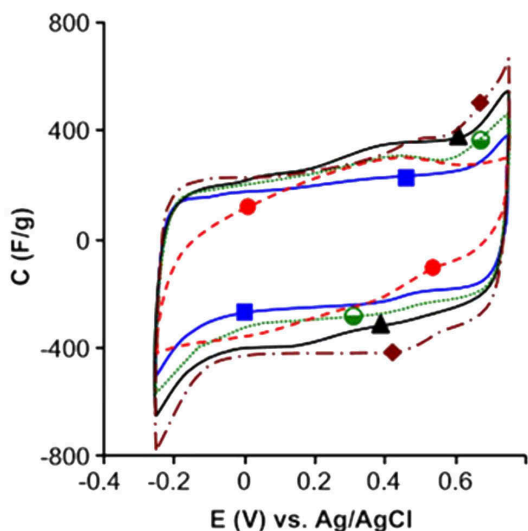


Figura 14. Voltametría cíclica de carbones activados obtenidos a partir de *Argania spinosa* (Elmouwahidi et al., 2012).

5.1.2. Geles de carbón

Los geles de carbón comprenden una clase de materiales en donde el espacio vacío (cercano al 98%) es responsable de sus características como su baja densidad, alta conductividad eléctrica, elevada área superficial y porosidad continua (Aegerter et al. 2011), características que hacen de los geles de carbón materiales idóneos para ser utilizados en la fabricación de electrodos de condensadores electroquímicos. Estos geles de carbón obtenidos mediante el proceso sol-gel a través de la polimerización de un compuesto fenólico (mayoritariamente resorcinol) y formaldehído, su posterior secado y carbonización a temperaturas superiores a los 500°C, permiten obtener materiales con variedad de formas incluyendo los monolitos, láminas y microsferas (Wang et al., 2011a; Zapata-Benabithé et al., 2013a).

Merece la pena resaltar la importancia que tienen la morfología y el tamaño de partícula del material activo del electrodo, siendo factores críticos en la determinación de su capacidad de almacenamiento de energía eléctrica. Así, una configuración esférica de partículas de pequeño tamaño contribuye a la formación de los canales apropiados para que el electrolito entre en contacto con la mayor cantidad de material de electrodo posible (Figura 15).

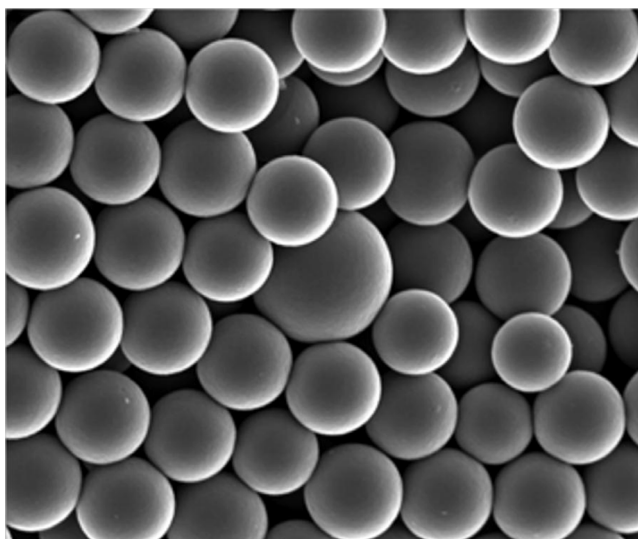


Figura 15. *Microesferas de geles de carbón.*

A pesar de las cualidades anteriormente mencionadas, aún es necesario mejorar el desempeño de los condensadores de doble capa eléctrica, dichas mejoras incluyen estudios acerca del electrolito, las condiciones del condensador y del material activo de los electrodos. Los materiales utilizados para la construcción de un electrodo deben tener entre otras características, una elevada área superficial expuesta a la disolución electrolítica, además de un carácter electroquímicamente inerte para prevenir la transferencia de electrones al electrolito. La Figura 16 presenta los valores de capacidad gravimétrica obtenida a partir de carga- descarga galvanostática para una serie de condensadores desarrollados a partir de geles de carbón.

Una elevada área superficial en los geles de carbón aumenta la capacidad del electrodo de acumular carga eléctrica en el interior de su estructura porosa; esta capacidad de almacenamiento puede incrementarse por medio de la inducción de reacciones de tipo pseudo-farádicas a través de la sustitución de átomos de carbono presentes en la superficie del electrodo por heteroátomos, efecto generalmente conocido como pseudocapacitancia.

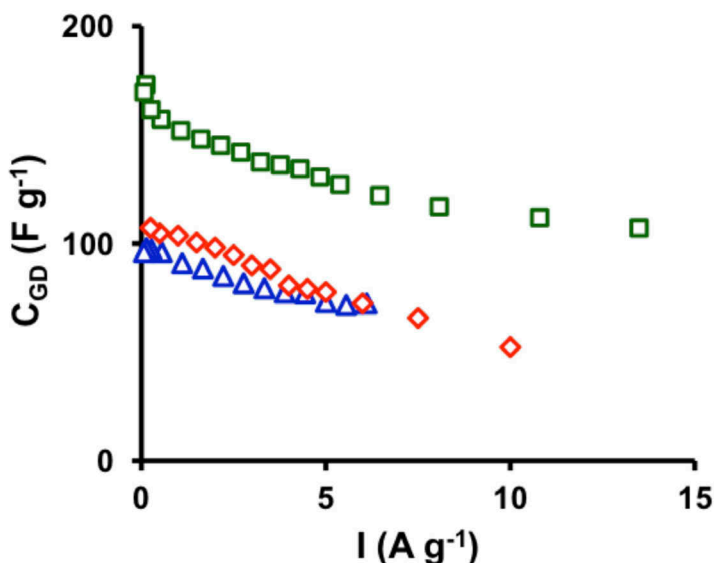


Figura 16. Variación de la capacidad gravimétrica de geles de carbón con la intensidad de corriente determinadas por carga-descarga galvanostática.

5.1.3. Nanotubos de carbón

Como se ha mencionado, las aplicaciones de los materiales carbonosos se encuentran restringidas a las propiedades de los materiales desarrollados, los cuales presentan inconvenientes como la baja accesibilidad del electrolito en la porosidad más estrecha, aspecto que debe superarse para desarrollar dispositivos con un alto desempeño electroquímico, que reúna tanto altas densidades de potencia como de energía y que garantice un largo periodo de vida útil.

Debido a su estructura hueca en forma de tubo, sus dimensiones nanométricas, elevada área superficial específica y su excelente conductividad electrónica (Figura 17), los nanotubos de carbón (CNT's), ofrecen amplias posibilidades para el desarrollo de materiales de electrodo; los valores de capacidad obtenidos en las investigaciones (102 F g⁻¹ para los nanotubos de pared múltiple [Shi et al., 2011] y 180 F g⁻¹ para los de pared simple [Chen et al., 2004]) sugieren que la red de entrecruzamientos con un canal central abierto, permite alcanzar mayores capacidades de almacenamiento de energía en la doble capa eléctrica a

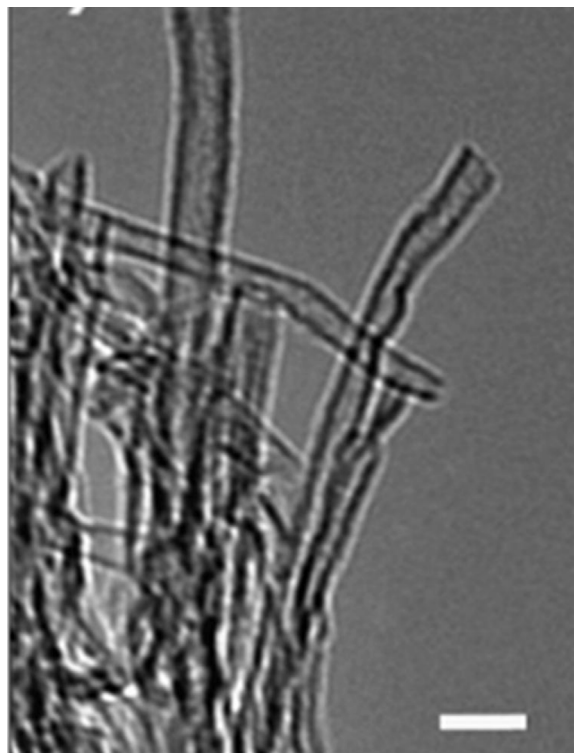


Figura 17. Imagen TEM de nanotubos de carbón de pared múltiple (Lu et al., 2009).

pesar de su baja área superficial en comparación con la de los carbones activados.

Aunque algunos resultados muestran que los nanotubos de carbono son prometedores en la elaboración de materiales de electrodo para supercondensadores es evidente que sus valores de capacidad específica no son muy altos, en especial si el electrolito utilizado es uno orgánico, encontrándose valores de capacidad entorno a los 30 F g^{-1} .

5.1.4. Grafeno

La alta conductividad eléctrica de los materiales de grafeno, elimina la necesidad de incluir sustancias conductoras en la formulación del condensador electroquímico, permitiendo

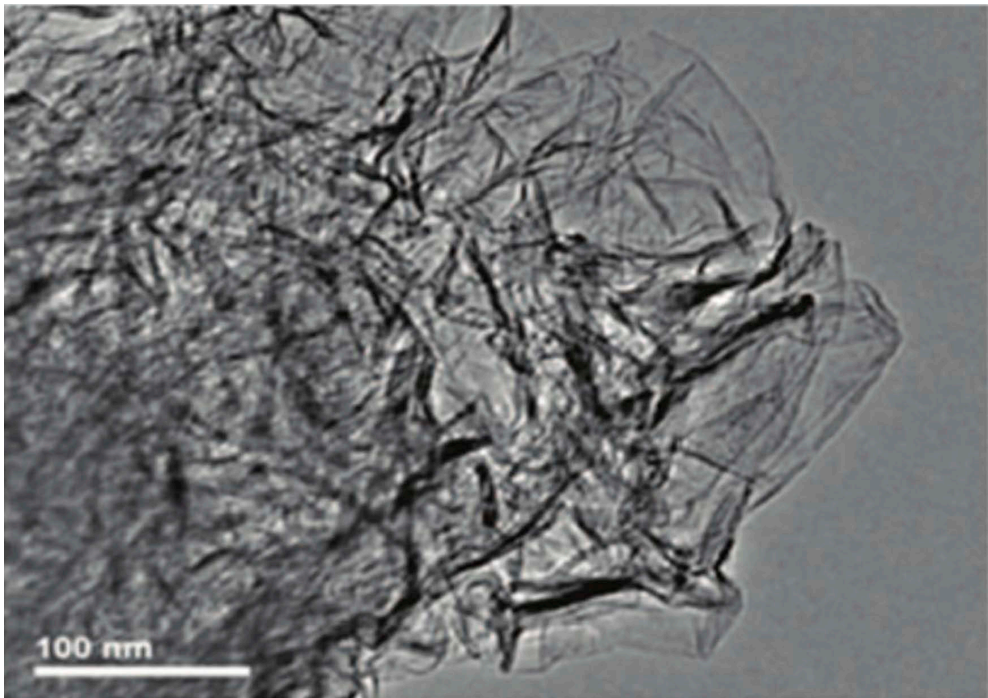


Figura 18. Imagen TEM de láminas de grafeno (Stoller et al., 2008).

incrementar el grosor del electrodo, lo que se traduce en un incremento de la densidad de energía del condensador. El grafeno (Figura 18) puede obtenerse mediante exfoliación mecánica de grafito, deposición química de vapor, obteniéndose materiales con un espesor atómico teórico de 0,35 nm. Es de resaltar el carácter flexible que tiene este material, así como una alta resistencia mecánica y estabilidad química lo cual permite explorar una gran variedad de aplicaciones (Paraknowitsch and Thomas, 2013).

Otros trabajos también incluyen el uso de grafito, carbones vítreos y negro de carbón debido a la buena conductividad de la hibridación tipo sp^2 del carbono presente en este tipo de estructuras carbonosas, su alta estabilidad química y la capacidad de adaptación que presentan este tipo de compuestos a los procesos interfaciales (Simon and Gogotsi, 2008; Su and Schlögl, 2010; Zhai et al., 2011).

5.1.5. Materiales compuestos de carbón

Los electrodos preparados a partir de materiales compuestos consisten en un tipo de material incorporado en otro, dentro del mismo electrodo. Como se ha mencionado, una gran variedad de compuestos de carbón han sido implementados en el diseño de condensadores electroquímicos, sin embargo cada día se busca mejorar el rendimiento de estos dispositivos, por lo que se busca maximizar la doble capa eléctrica, mediante el incremento del área superficial específica, usando materiales como los carbones activados y el negro de acetileno, proporcionando valores de capacidad cercanos a los 300 F g^{-1} . Sin embargo, procesos de oxidación y de envejecimiento del carbón durante los ciclos redox aún son un factor limitante para su aplicación.

Los óxidos metálicos y polímeros conductores aportan efectos de pseudo-capacidad a los electrodos aumentando

su capacidad de almacenamiento de carga por medio de reacciones de tipo redox. Este tipo de compuestos se desarrollan debido a que, a pesar de los altos valores de capacidad obtenidos para los materiales que presentan procesos pseudo- farádicos, presentan una baja resistencia mecánica, baja conductividad eléctrica y una porosidad muy poco desarrollada, siendo factores limitantes en la búsqueda de posibles aplicaciones como materiales de electrodos. Por lo anteriormente expuesto, se han desarrollado materiales compuestos incluyendo materiales pseudo-capacitivos en la formulación del material del electrodo, demostrando mejoras en el desempeño de los condensadores (Figura 19).

Entre los compuestos desarrollados se resalta el uso de carbón como soporte de los óxidos metálicos (especialmente el

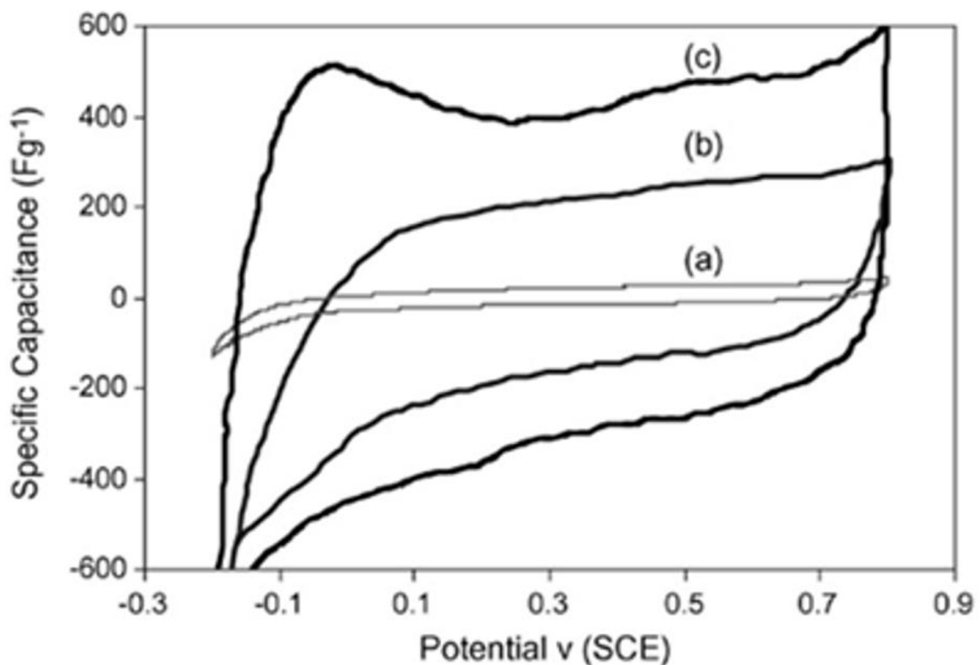


Figura 19 Voltametrías cíclicas de materiales compuestos de nanotubos de carbón de pared múltiple y MnO₂ (Sharma and Zhai, 2009).

MnO₂) y polímeros conductores (como la polianilina), dotando al sistema de una elevada área superficial, alta conductividad eléctrica y resistencia mecánica (Kim and Lee, 2004; Sharma and Zhai, 2009; Arslan and Hür, 2012).

5.2. Química superficial

Además de la textura porosa, la química superficial de los materiales carbonosos juega un papel determinante en la elección de su aplicación; esta química puede ser modificada mediante la variación en la cantidad y clase de grupos superficiales mediante procesos como la oxidación (incrementar la cantidad de grupos superficiales oxigenados), tratamiento térmico en atmósfera inerte (eliminación selectiva de las funcionalidades [Figueiredo et al., 1999]). Las funcionalidades oxigenadas comúnmente asociadas con el carbono incluyen a los grupos carboxilo, carbonilo, fenoles, quinonas y lactonas,

mientras que las nitrogenadas incluyen grupos pirrólicos, piridínicos, pirimidínicos, nitrógenos oxidados, nitrógenos cuaternarios como se muestra en la Figura 20.

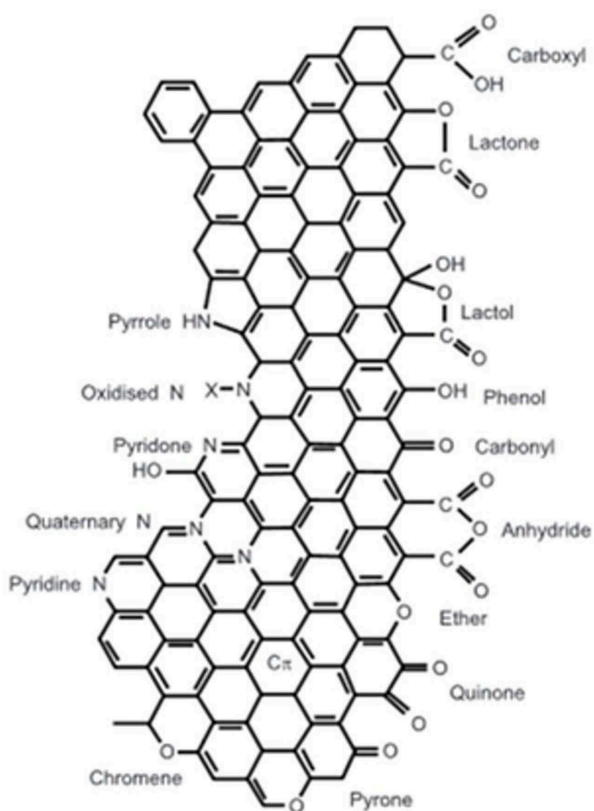


Figura 20. Grupos superficiales oxigenados y nitrogenados del carbón.

5.3. Dopado de carbones

Una de las principales formas de modificar la química superficial de los materiales de carbón es mediante un ataque químico o la incorporación de heteroátomos en la matriz carbonosa, proceso que se denomina dopado. Los carbones dopados con heteroátomos son de especial interés en aplicaciones como baterías, celdas de combustible, almacenamiento de hidrógeno o supercondensadores. Entre los heteroátomos más utilizados destaca el nitrógeno acerca del cual se han realizado numerosas investigaciones debido a la relativa facilidad que representa formar compuestos entre el carbono y el nitrógeno (Pérez-Cadenas et al., 2009; Paraknowitsch and Thomas, 2013). La incorporación de funcionalidades nitrogenadas en la matriz carbonosa ha demostrado una mejora en las propiedades electroquímicas del material atribuidas a la presencia de defectos estructurales y funcionalidades nitrogenadas. De igual manera, el contacto entre el electrolito y la superficie del electrodo aumenta, debido a que el carácter esencialmente hidrofóbico del carbón, se ve reducido debido a la inclusión de grupos nitrogenados, así como un incremento en el carácter básico de la superficie del material (Lota et al., 2005; Kang et al., 2008), por lo que materiales carbonosos dopados con nitrógeno han sido ampliamente utilizados en la elaboración de electrodos de supercondensadores (Pels et al., 1995; Simon and Gogotsi, 2008; Ma et al., 2012; Tan et al., 2013).

Otros heteroátomos como el boro, azufre y fósforo también han incorporados en la matriz carbonosa solos o combinados en el diseño de dispositivos con aplicaciones energéticas como celdas de combustible, electro reducción de oxígeno, condensadores electroquímicos y baterías de ion-litio (Paraknowitsch and Thomas, 2013).

6. Estudio de la capacidad

Debido a que los condensadores electroquímicos son construidos de manera similar a una batería (dos electrodos inmersos en una solución electrolítica, con un separador en el medio de los electrodos y en donde cada interfase electrodo-electrolito representa un condensador, el sistema completo debe ser considerado como dos condensadores unidos en serie. En tal sistema la capacidad vendrá dada por:

$$\frac{1}{C_{celda}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (7)$$

Donde C_1 y C_2 corresponden a la capacidad del primer y segundo electrodo respectivamente. En un sistema simétrico (donde los electrodos son similares), se tiene que

$$\frac{1}{C_{celda}} = \frac{2}{C_{electrodo}} \quad (8)$$

La mayoría de baterías y condensadores comercialmente disponibles se presentan en sistemas de dos electrodos (Figura 21), sin embargo las pruebas electroquímicas frecuentemente se realizan en sistemas de un solo electrodo (puede ser el positivo o el negativo) al cual se le aplica una perturbación de su estado de equilibrio, teniendo un electrodo no polarizable cuyo potencial permanece casi constante durante la determinación, el cual actúa como electrodo de referencia. Adicionalmente, el sistema se completa con la inclusión de un electrodo auxiliar o contra- electrodo, que permite el paso de corriente en el sistema. Este electrodo se utiliza para establecer una conexión eléctrica con el electrolito y, de esta manera, poder aplicar una corriente al electrodo de trabajo, dado que el proceso que tiene lugar en este electrodo no es de importancia, suele emplearse un material inerte (metal noble o grafito) para evitar su disolución. Las

determinaciones en este tipo de sistemas se hacen utilizando una celda de tres electrodos como la que se presenta en la Figura 22 en donde el electrodo de trabajo consiste en una lámina de papel grafito sobre la que se ha depositado el material activo (carbón). Esta configuración permite registrar por separado el potencial de cada electrodo durante la carga, la descarga, cuando está en circuito abierto (determinación de la auto-descarga), contra el potencial de un electrodo de referencia previamente establecido.

$$C_{dc} = \frac{\varepsilon A}{4\pi t} \quad (9)$$

El voltaje de la celda se define como la diferencia de potencial existente entre los electrodos de una celda electroquímica, para un sistema de tres electrodos, esta diferencia es la existente entre el electrodo de trabajo y el contra-electrodo. Esta diferencia da cuenta de condiciones de no equilibrio en las que se ha inducido una perturbación del sistema que es cuando fluye la corriente eléctrica por la celda.

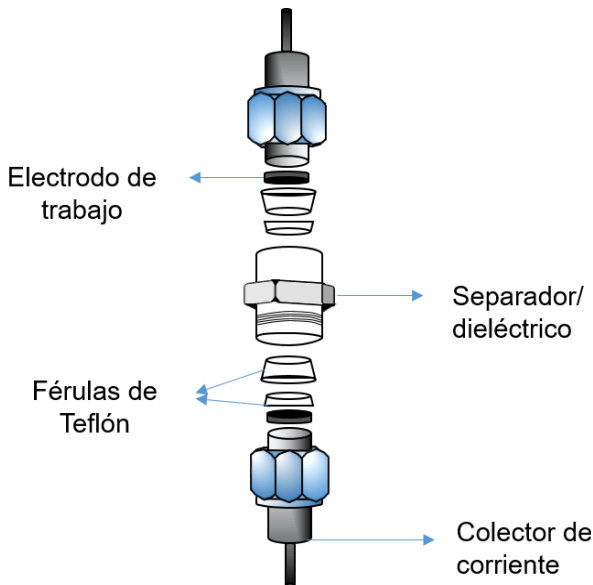


Figura 21. Montaje para el sistema de dos electrodos (celda de prueba de laboratorio).

Los valores de capacidad medidos en un sistema de dos electrodos vienen dados por:

$$C_{2el} = \frac{1}{2}C \quad (10)$$

De tal forma que la capacidad específica es:

$$C_{esp2el} = \frac{C_{2el}}{2m} = \frac{1}{4} \left(\frac{C}{m} \right) \quad (11)$$

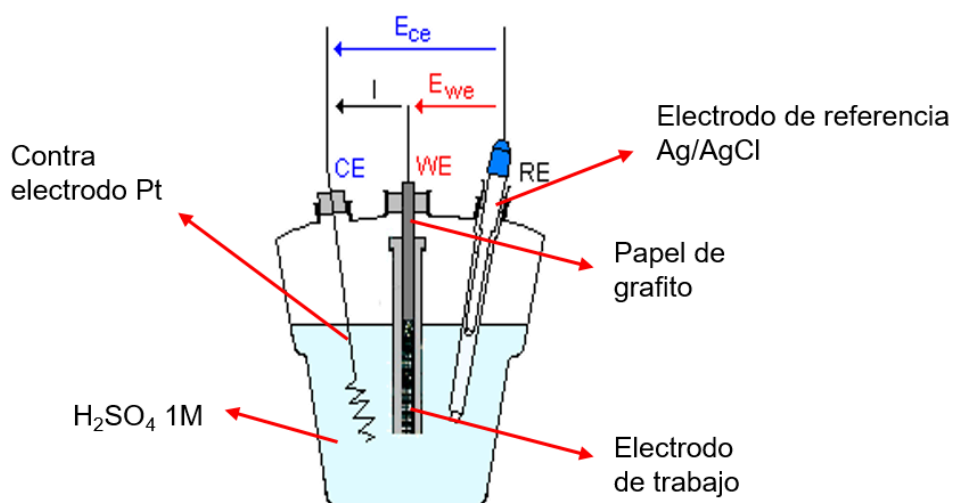


Figura 22. Montaje sistema de tres electrodos (celda de prueba de laboratorio).

La capacidad en un sistema de tres electrodos es:

$$C_{3el} = C \quad (12)$$

Y la capacidad específica será

$$C_{esp3el} = \frac{C_{3el}}{m} = \frac{C}{m} \quad (13)$$

De tal forma que los valores obtenidos en un sistema de dos electrodos y de tres electrodos pueden relacionarse por medio de la siguiente ecuación:

$$C_{esp3el} = 4 \times C_{esp2el} \quad (14)$$

6.1. Técnicas para el estudio de la capacidad

6.1.1. Voltametría cíclica

La voltametría cíclica es un método electroquímico potenciodinámico que permite el estudio de los procesos que tienen lugar tanto en la superficie del electrodo como en la disolución. La rampa a la que se realizan estos ensayos se conoce como velocidad de barrido y se expresa en mV s^{-1} . En esta técnica para un sistema de tres electrodos, se aplica una diferencia de potencial en el electrodo de trabajo y en el de referencia y se mide la respuesta del sistema a esta

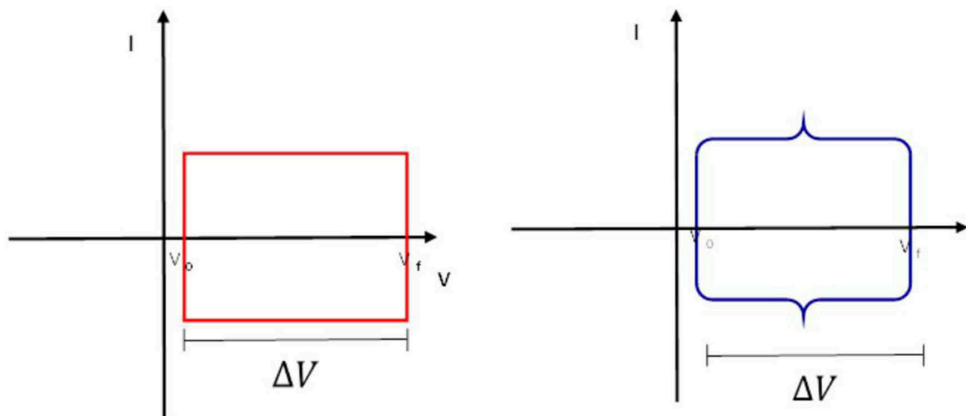


Figura 23. Voltagramas típicos al variar el potencial del electrodo (a) comportamiento ideal (b) comportamiento pseudofarádico.

perturbación, expresada como la variación de la intensidad de corriente en el contra-electrodo y en el electrodo de trabajo.

En la Figura 23 se presentan los voltagramas típicos obtenidos en un sistema de tres electrodos, en donde se observa un comportamiento ideal de un electrodo, representado por una curva rectangular en la gráfica de potencial contra intensidad de corriente (a) y el segundo (b) muestra la existencia de picos en la curva, correspondientes a la presencia de reacciones de tipo redox a causa de un comportamiento pseudocapacitivo.

La capacidad gravimétrica de los condensadores de doble capa puede determinarse a partir del área de la curva de la voltametría cíclica por medio de la ecuación:

$$C_{cv} = \frac{\sum |I| \Delta t}{2m \Delta V} \quad (15)$$

Donde $\sum |I| \Delta t$, corresponde al área de la gráfica de la intensidad de corriente (A), representada frente el tiempo (s), m la masa total de material activo en el (los) electrodo(s) expresada en g, y ΔV a la ventana de potencial de trabajo.

Sin embargo, la mayoría de sistemas no se comporta de manera ideal, exhibiendo ciertas desviaciones a dicho comportamiento, que se muestran a modo de ejemplo

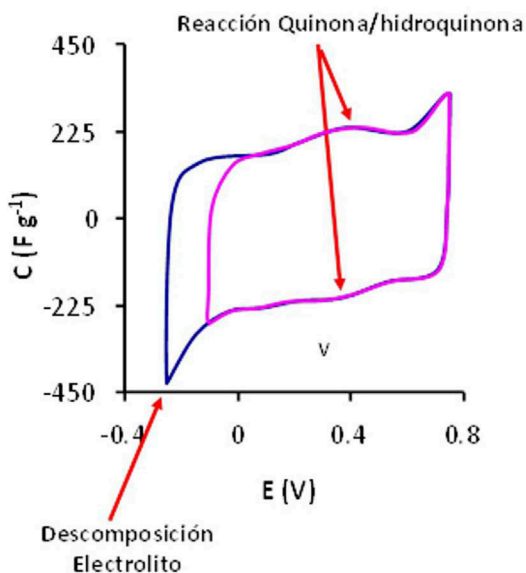


Figura 24. Desviaciones de la ideal de un voltagrama obtenido para materiales carbonosos en un sistema de tres electrodos.

para un material carbonoso en la Figura 24. Se observa un alargamiento en los extremos de las curvas, fenómeno comúnmente asociado con procesos de descomposición del electrolito o problemas de tipo difusional dentro del material, mientras que la aparición de desviaciones a manera de picos en la parte superior e inferior de la gráfica, se corresponden con los procesos reversibles tipo redox del par quinona/hidroquinona.

6.1.2. Cronopotenciometría

La cronopotenciometría, también denominada carga-descarga galvanostática, consiste en la aplicación de una intensidad de corriente constante I_c hasta un determinado voltaje que luego de ser alcanzado se invierte la corriente I_d , para descargar el condensador.

$$C = \frac{\Delta q}{\Delta V} \quad (16)$$

$$\Delta q = \int i \times dt \quad (17)$$

Sustituyendo Δq de la ecuación (17) en la ecuación (16) se tiene que

$$C = \int i \times \frac{dt}{\Delta V} \quad (18)$$

La capacidad determinada a partir de la cronopotenciometría, puede determinarse por medio de la siguiente ecuación:

$$C_{CP} = \frac{I_d \Delta t}{m \Delta V} \quad (19)$$

Donde I_d es la intensidad de corriente de descarga (expresada en amperios), Δt es el tiempo de descarga y ΔV es el intervalo de potencial (en voltios).

De lo que se deduce que la variación del potencial (ΔV), a una determinada intensidad de corriente (I_d), varía linealmente con el tiempo, por lo que su representación gráfica se corresponderá con una línea recta como se presenta en la Figura 25 y a partir de cuya pendiente puede calcularse la capacidad. En un sistema ideal, la representación de la región correspondiente al proceso de carga deberá ser igual a la del proceso de descarga, obteniéndose así un triángulo perfecto.

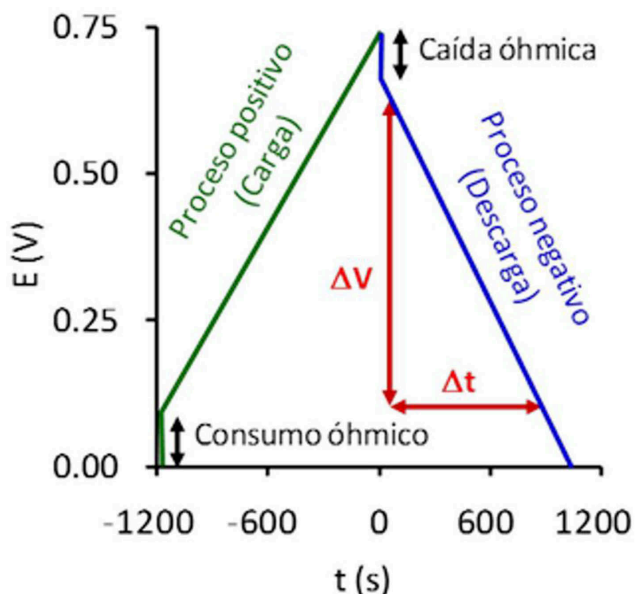


Figura 25. Proceso de carga-descarga de un condensador.

En un sistema ideal, la representación de la región correspondiente al proceso de carga deberá ser igual a la del proceso de descarga, obteniéndose así un triángulo perfecto.

6.1.3. Espectroscopia de impedancia

La espectroscopia de impedancia (EIS por sus siglas en inglés), es una técnica sensible a pequeñas variaciones del sistema, que se basa en la aplicación de una perturbación senoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable sobre el electrodo de trabajo, y la determinación de su respuesta en corriente. La impedancia definida como el cociente del potencial aplicado y la intensidad de corriente, permite la determinación de la capacidad de la doble capa así como la caracterización de procesos de electrodo, y de interfase (Lasia, 1999).

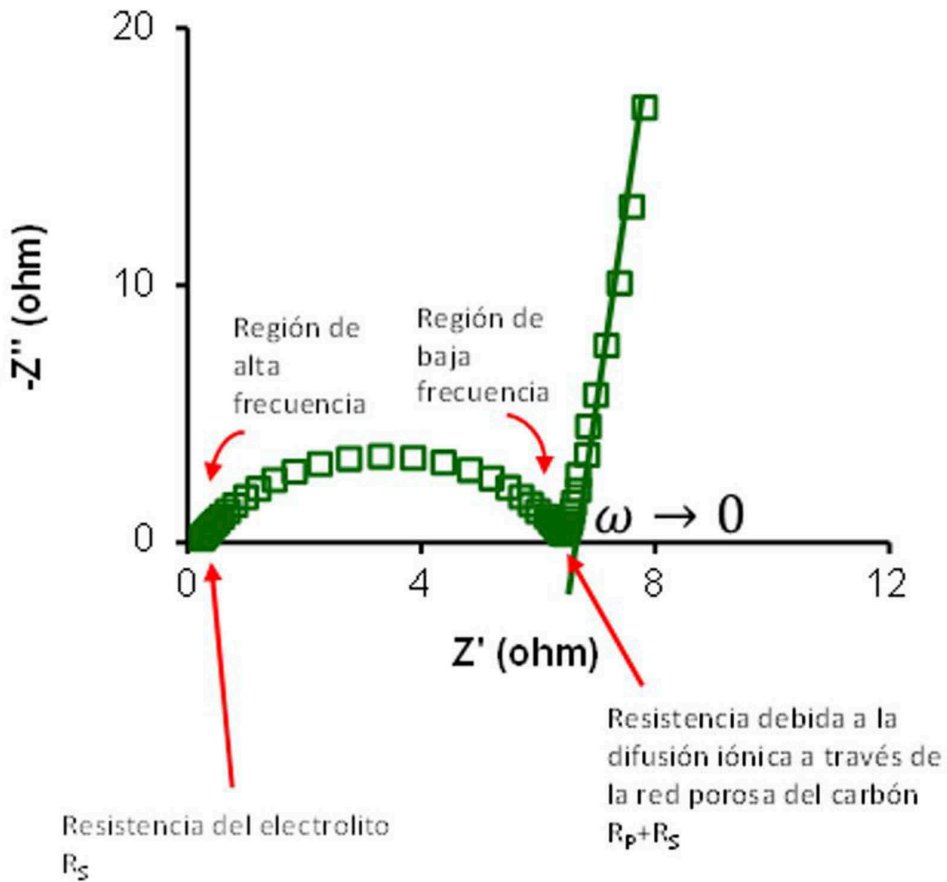


Figura 26. Diagrama de Nyquist.

El componente imaginario de la impedancia (Z'') multiplicado por -1, frente al componente real (Z'), se representan en una gráfica denominada diagrama de Nyquist (Figura 26) a partir del cual es posible determinar el valor de parámetros como la resistencia del electrolito (R_s) y la resistencia a la polarización del material (R_p) a partir de las condiciones del análisis, así por ejemplo, a altas frecuencias se tiene que $\omega \rightarrow \infty$, por lo que:

$$Z\omega = Z'(\omega) = R_s \quad (20)$$

A bajas frecuencias $\omega \rightarrow 0$, entonces se tiene que:

$$Z(\omega) = R_s + R_p \quad (21)$$

Y corresponde con el corte en el eje $Z'(\omega)$ en la zona de baja frecuencia del diagrama de Nyquist.

El tiempo requerido para que el sistema recupere su condición inicial después de la perturbación (tiempo de relajación), corresponde con el máximo de $Z''(\omega)$, puede obtenerse a partir de:

$$R_p \times C_d = \frac{1}{\omega_{max}} = \frac{1}{2\pi f_{max}} = \tau_{rel} \quad (22)$$

Es de resaltar que la diferencia entre los valores teóricos y reales de capacidad de almacenamiento de carga dependen de varios factores, entre ellos, la resistencia interna entre los electrodos y el electrolito, la utilización limitada de la masa activa, la pasivación de los electrodos; que los hace parcialmente electroquímicamente inertes y la inclusión de partes inertes en el sistema como colectores de corriente, contenedores, etc, que son necesarios para su funcionamiento.

Otros parámetros como la densidad de energía y de potencia permiten definir la aplicación de los condensadores diseñados. La densidad de energía almacenada en un dispositivo, es igual al trabajo que debe realizarse para cargarlo:

$$dW = \frac{q}{C} dq \quad (23)$$

Por lo que

$$W_{carga} = \int_0^Q \frac{q}{C} dq = \frac{1}{2} \frac{Q^2}{C} = \frac{1}{2} CV^2 \quad (24)$$

Entonces, la densidad de energía de un condensador viene dada por

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (25)$$

$$E = \frac{CV^2}{2m \times 3600} \text{ Whkg}^{-1} \quad (26)$$

Por otra parte, la densidad de potencia que hace referencia a la cantidad de energía almacenada o suministrada en determinado periodo de tiempo viene dada por:

$$P = \frac{V^2}{4R} \quad (27)$$

Donde C es la capacidad en faradios,

V es el voltaje nominal y

R es la resistencia en serie equivalente (ESR) en ohmios.

La resistencia interna restringe la aplicación del condensador, ya que limita su capacidad de energía, una serie de restricciones contribuyen con la resistencia interna, la cual es medida en conjunto y definida como resistencia en serie equivalente; estas restricciones son (Pandolfo and Hollenkamp, 2006):

- Resistencia electrónica del material del electrodo,
- resistencia entre el electrodo y el colector de corriente,
- resistencia de los iones moviéndose en el interior de los poros,
- resistencia iónica de los iones moviéndose a través del separador,
- resistencia del electrolito.

$$ESR = \Delta V / I \quad (28)$$

7. Electro-reducción de O₂

La reacción de reducción del oxígeno es de gran importancia en multitud de procesos electroquímicos y tecnológicos como por ejemplo la corrosión e inhibición de la misma, sensores, baterías y, principalmente, celdas de combustible. El estudio de la reducción del oxígeno en celdas de combustible es particularmente interesante, debido a que el aumento de la demanda mundial de energía y el impacto ambiental de los recursos energéticos tradicionales (Shah, 2007; Wang et al., 2011b) hacen necesaria una forma de energía renovable y más limpia, por lo que se ha convertido en objeto de un gran número de investigaciones en todo el mundo debido a su alta eficiencia de conversión de energía, prácticamente sin contaminación, y sus importantes aplicaciones a gran escala (Shah, 2007; Basu, 2007).

En 1839, Sir Willian R. Grove comprobó que, en presencia de platino, la reacción de oxidación del hidrógeno en el electrodo negativo de una celda electroquímica combinada con la de reducción del oxígeno en el positivo generaba una corriente eléctrica (Shah, 2007). En 1942 Grove desarrolló esta observación en una pila de combustible a escala de laboratorio.

Desde entonces y hasta la actualidad, las celdas de combustible han recibido una gran atención en diferentes áreas, y para diferentes fines, ya sean estacionarios, móviles e incluso portátiles, donde numerosos fabricantes presentan cada año prototipos de dispositivos electrónicos alimentados por celdas de combustibles utilizando como combustibles, además de hidrógeno, alcoholes de bajo peso molecular (como metanol y etanol) (Figura 27). Existe, también, un creciente interés en el desarrollo de microceldas de combustibles utilizando biocombustibles, como glucosa, para alimentar pequeños dispositivos que pueden ser implantados

en personas para llevar a cabo diferentes funciones, como sensores, válvulas, etc.

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos, similares a las baterías, que transforman en energía eléctrica continua, la energía química contenida en una reacción. De modo que, en las celdas de combustible se genera un potencial eléctrico mediante la oxidación de un combustible en un electrodo (ánodo) y la reducción de un oxidante en el otro electrodo (cátodo). El ánodo y el cátodo están separados mediante un electrolito, el cual permite la transferencia másica de iones entre los electrodos para que la reacción de oxidación-reducción tenga lugar. A diferencia de las baterías, las celdas de combustible no se descargan cuando se consumen los



Figura 27. Aplicaciones de la celda de combustible.

reactivos ni tienen que ser recargadas eléctricamente, pues los reactivos se suministran de modo continuo en la celda. Como ya se ha comentado, una gran variedad de combustibles pueden ser usados en el ánodo mientras que el oxígeno es el oxidante más usado en el cátodo y de ahí la importancia del estudio de la electro-reducción del oxígeno (ORR). En la Tabla 5 se presentan las características de las celdas de combustible.

Ventajas	Desventajas
Conversión directa de energía (sin combustión)	Costes para su comercialización elevado, principalmente debidos al electro-catalizador
Ausencia de partes móviles en el proceso de conversión de energía	Resistencia u confiabilidad no demostrada a altas temperaturas
Silenciosa	Tecnología poco familiar en la industria
Facilidad de ubicación	Ausencia de infraestructuras para su uso.
Flexibilidad en el combustible a emplear	
Resistencia y confiabilidad demostrada a bajas temperaturas	
Buen desempeño aún en condiciones fuera de las diseñadas	
Instalaciones modulares que pueden ajustarse a la demanda energética del mercado	
Flexibilidad en su tamaño	

Tabla 5. *Características principales de las celdas de combustible.*

Generalmente, las celdas de combustible se clasifican en función del electrolito que emplean, obteniendo así cinco

tipos diferentes de pilas: de membrana polimérica (PEMFC), alcalinas (AFC), de ácido fosfórico (PAFC), de carbonatos fundidos (MCFC) y de óxido sólido (SOFC). Una excepción a esta clasificación son las pilas de alimentación directa de metanol (DMFC), en las cuales se alimenta metanol directamente al ánodo. Un resumen de las principales características de los distintos tipos de pilas de combustible puede observarse en la Tabla 6.

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Ta Operación (°C)	<120	100-250	150-220	600-700	600-1000
Portador de carga	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Electrolito	Polímero	KOH	H ₃ PO ₄	Na ₂ CO ₃	Cerámico
Electrodos	Pt	Ni, Ag,	Pt	Ni	Perovskitas
Potencia típica	5-250 KW	5-150 KW	50 KW-11 MW	100 KW-2 MW	100-250 KW
Aplicaciones	Transporte, militar, espacial, almacenamiento de energía		Sistemas estacionarios descentralizaos	Sistemas estacionarios descentralizados y transporte	

Tabla 6. *Principales características de los distintos tipos de pilas de combustible.*

Tradicionalmente, el platino (Pt) ha sido considerado como el mejor catalizador de la ORR. Por desgracia, los recursos limitados y el alto coste del mismo han convertido a los catalizadores basados en Pt en la principal barrera para el desarrollo del mercado de celdas de combustible (Sealy, 2008). Además del coste, el electrodo a base de Pt también sufre otros problemas, incluyendo su susceptibilidad a la

deriva en función del tiempo y la desactivación por adsorción de CO (Winter and Brodd, 2004a; Gong et al., 2009). Por lo tanto, se necesita el desarrollo y el estudio de catalizadores alternativos más rentables, y que muestren una actividad comparable o incluso mejor que los catalizadores de Pt tradicionales (Dai et al., 2015).

7.1. Mecanismo de ORR

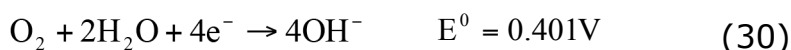
La ORR involucra una serie de procesos de transferencia electrónica los cuales dependen del tipo de catalizador usado en el cátodo. Generalmente, la electro-reducción del oxígeno ocurre a través de dos diferentes rutas, en una de ellas se pone en juego 4 electrones (vía directa) produciendo directamente agua (medio ácido) u OH⁻ (en medio básico) y en la otra, consistente en dos etapas, se intercambian dos electrones (vía indirecta) con la formación de H₂O₂ (en medio ácido) o HO₂⁻ (en medio básico) como especies intermedias (Yeager, 1986). La vía directa es la deseada (Ecuación 30), ya que la eficiencia faradaica de la reacción es mayor y no implica la formación de especies peróxido que acelerarían la degradación de los componentes con los cuales esté en contacto en la celda de combustible.

1. Vía Directa:

Medio ácido:



Medio básico:



2. Vía Indirecta:

Medio ácido:



seguida por reacciones de reducción o descomposición del peróxido

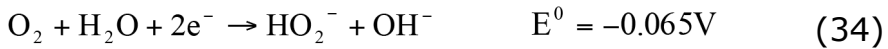
Reducción:



Descomposición:



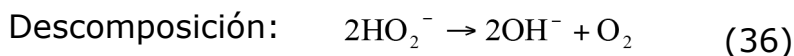
Medio básico:



seguida por reacciones de reducción o descomposición del peróxido

Reducción:





En la Figura 28 se representa el esquema de reacción propuesto por Wroblowa *et al.* (Wroblowa *et al.*, 1976) para la reducción del oxígeno en medio ácido, en el cual se pone de manifiesto la competición que se produce entre los dos caminos de reacción. Dicho esquema distingue entre el oxígeno adsorbido que se reduce a través de un mecanismo directo vía cuatro electrones (k_1) o a través de una serie de pasos formando H_2O_2 como intermedio de reacción (k_2), el cual puede ser luego reducido a agua (k_3). Adicionalmente, el H_2O_2 puede también descomponerse en agua y O_2 (k_4) o pasar a la solución (k_5).

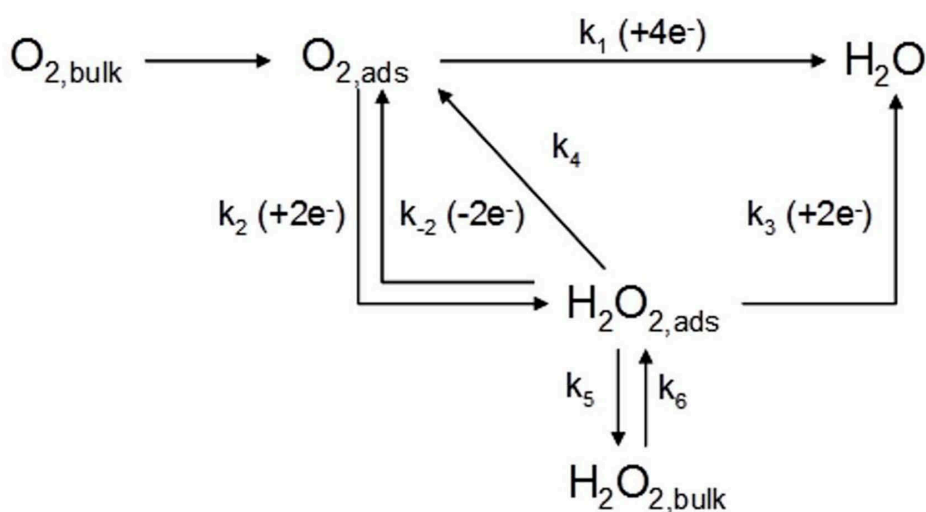


Figura 28. Esquema de la reacción de reducción de O_2 propuesto por Wroblowa *et al.* (Wroblowa *et al.*, 1976).

A pesar de que el potencial de reducción de 1.23 V de la ORR proporciona una fuerza impulsora termodinámica sustancial, la reacción es cinéticamente lenta. Esta cinética

lenta es atribuida a la fuerza del enlace O=O (498 kJ / mol) que hay que romper en el transcurso de la reacción (Gewirth and Thorum, 2010). Consecuentemente, la cinética del proceso de ORR debe incrementarse con el objetivo de magnificar la densidad de corriente obtenida mediante el uso de electro-catalizadores que disminuyan la energía de activación de la reacción.

Previo a la reducción del oxígeno en el electrodo, éste debe adsorberse en la superficie del mismo, de modo que los modos de adsorción del oxígeno en el electro-catalizador condicionan los distintos mecanismos de reacción y consecuentemente, la eficiencia del proceso. Los diferentes modos de adsorción del oxígeno en la superficie del electro-catalizador se recogen en la Figura 29 (Yeager, 1986). Tanto la adsorción según el modelo de Griffiths como según el modelo puente conducen a

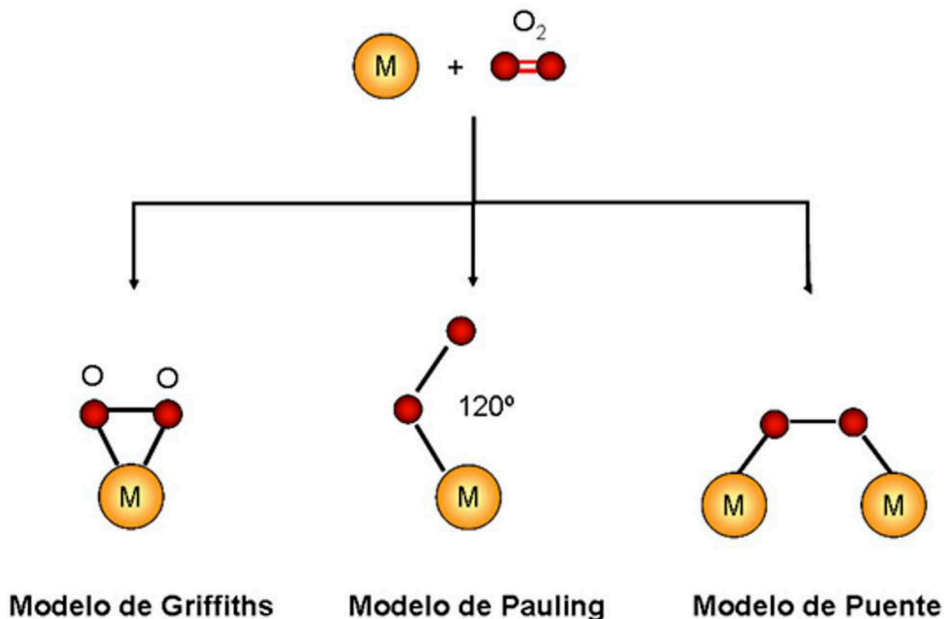


Figura 29. Modos de adsorción del O_2 sobre la superficie del electro-catalizador.

la disociación de la molécula de oxígeno debido a una fuerte interacción metal-oxígeno que resulta en una debilitación del enlace O-O y un incremento de la longitud del mismo (McGinnety et al., 1969) y por tanto, se produce una reducción directa del oxígeno a través del mecanismo de 4 electrones (Figura 30). Sin embargo, siguiendo el modelo de Pauling, el enlace O-O permanece casi inalterado y consecuentemente, se favorece la formación de H_2O_2 a través de una reducción vía indirecta.

Dependiendo del material del electrodo, la reducción puede llevarse a cabo por la ruta directa o la vía indirecta, así la trayectoria de cuatro electrones es predominante en el caso de varios metales de transición, algunos de sus compuestos y macrociclos y en los óxidos metálicos tipo perovskita y pirocloros. Por el contrario, la vía indirecta es frecuente sobre diferentes materiales de carbón, metales como oro y mercurio y en óxidos metálicos simples (Kinoshita, 1992). Sin embargo, no existe una regla definida para el comportamiento

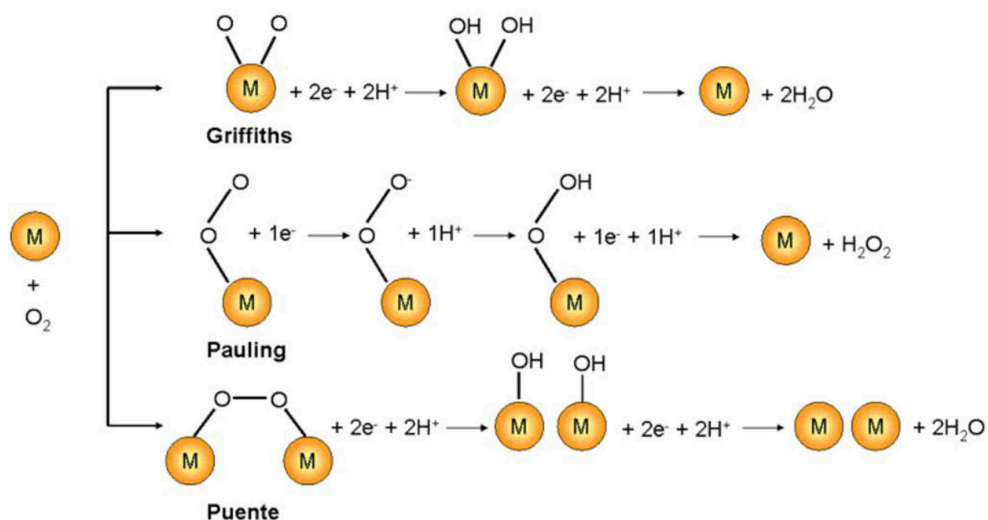


Figura 30. Mecanismos de reacción para la reducción de oxígeno en medio ácido.

catalítico de modo que cualquier electro-catalizador propuesto para la ORR debe caracterizarse para saber a través de que mecanismo se lleva a cabo la reacción.

Es posible conocer si el mecanismo se produce a través de ruta directa o ruta indirecta mediante el análisis del H_2O_2 producido en la reducción. Para ello, el electrodo de disco-anillo rotatorio es comúnmente utilizado para analizar ese H_2O_2 producido y consecuentemente para diferenciar entre las dos trayectorias mencionadas. Este método de caracterización de electro-catalizadores será descrito posteriormente.

7.2. Catalizadores para la electro-reducción del oxígeno

La reacción que implica un mayor reto en el desarrollo de las celdas de combustible y baterías metal-aire es la reducción de oxígeno debido a, la lenta cinética de la misma. Por tanto, se están realizando grandes esfuerzos en el desarrollo de electro-catalizadores para la ORR más eficientes y activos, de menor coste y de elevada estabilidad/durabilidad que permitan superar los retos tecnológicos que dificultan la comercialización de este tipo de tecnologías.

Analizando la situación tecnológica actual, los catalizadores de ORR más empleados y con mejores resultados son los catalizadores basados en platino. Sin embargo, el uso de platino como catalizador conlleva varios inconvenientes como su alto coste, disponibilidad insuficiente, sensibilidad a contaminantes y dilución del Pt. Consecuentemente, se buscan catalizadores alternativos a los catalizadores de Pt como por ejemplo catalizadores soportados de Pd, Ru e Ir, catalizadores bimetálicos, macrociclos de metales de transición y calcogenuros de elementos de transición. Pese a las mejoras desarrolladas en los catalizadores de Pt, las cuales han permitido reducir la carga de Pt necesaria mediante el uso de aleaciones o soportes carbonosos, éstas no han sido suficientes

debido al creciente aumento del precio del Pt. Parece, pues, que los catalizadores basados en metales no nobles serían, por tanto, una posible solución para la comercialización sostenible de las celdas de combustible y baterías metal-aire. Por desgracia, estos enfoques se encuentran todavía en fase de investigación, ya que tanto la actividad catalítica como la estabilidad de los mismos son todavía demasiado bajas en comparación con los catalizadores basados en Pt.

Esta actividad catalítica y estabilidad depende fuertemente de las propiedades físico-químicas y morfológicas del material empleado como electro-catalizador, así como de su composición y estructura. Por tanto, a la hora de diseñar un electro-catalizador no solo debe tenerse en cuenta el material empleado (metales nobles, metales no nobles, óxidos, complejos, carburos o nitruros metálicos, entre otros), sino que también se debe considerar su morfología (esferas, tubos, fibras...) así como lograr una alta superficie reactiva, elevado número de centros activos y una distribución homogénea de los mismos. De modo que, hoy por hoy, la mayoría de los electro-catalizadores para ORR son catalizadores soportados, con el objeto de mejorar la dispersión de la fase activa y consecuentemente, su actividad. Los materiales empleados principalmente como soportes son los materiales carbonosos debido a su elevada área superficial y su elevada estabilidad en medio ácido y básico.

En la Figura 31, se recoge gráficamente la tendencia actual en cuanto al desarrollo de electro-catalizadores para la reducción de oxígeno con el objetivo principal de disminuir el coste de los mismos y por tanto, la posibilidad de comercialización de éstos. Como ya se ha comentado, se comenzó estudiando el Pt puro, pero debido a la elevada cantidad de catalizador necesario y el elevado coste del mismo se analizan diferentes estrategias para la reducción de dicha cantidad. Algunas de estas estrategias se resumen en la Figura 31 y se analizan con más detalle a continuación.

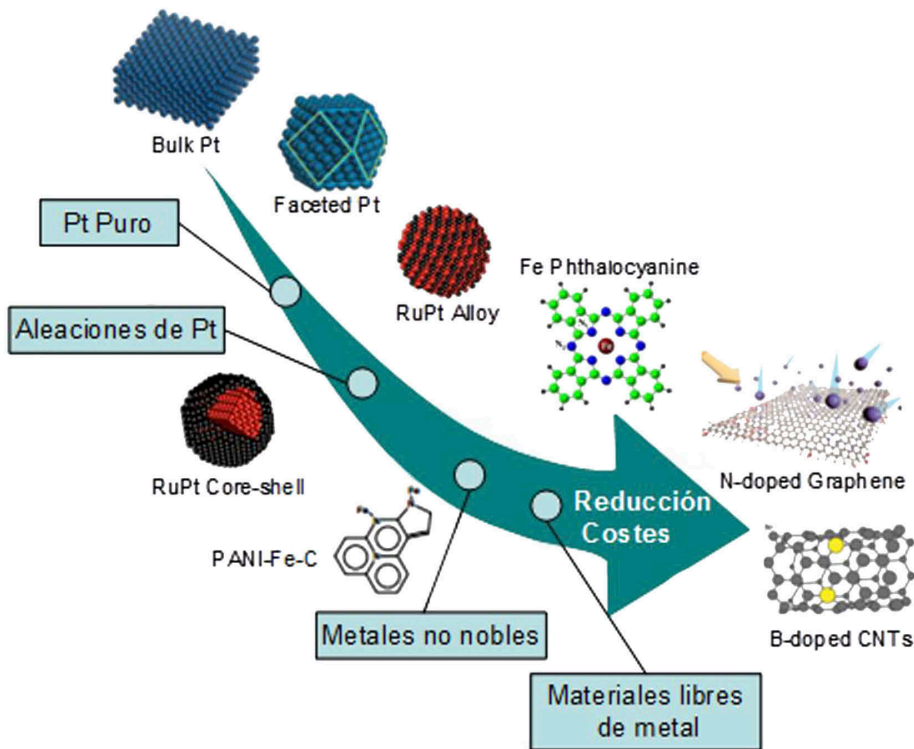


Figura 31. Tendencia en el desarrollo de electro-catalizadores de bajo coste para la ORR.

7.2.1. Requisitos que debe cumplir un eficiente electro-catalizador de ORR (Feng et al., 2014)

Un electro-catalizador ideal para la ORR debería reunir los siguientes requisitos:

- i) Alta conductividad eléctrica. Los electrones deben ser conducidos a través del electro-catalizador, de modo que tanto las partículas de catalizador como el soporte deben presentar una alta conductividad eléctrica para permitir una rápida transferencia de electrones para el transcurso de la reacción.

- ii) Alta actividad catalítica.
- iii) Alta estabilidad electroquímica y química. La ORR se desarrolla empleando generalmente una disolución de electrolito ácida o básica y en una atmósfera altamente oxidante de modo que, tanto el metal activo como el soporte deben ser estables en dichas condiciones de operación. Por tanto, los materiales empleados como electro-catalizadores no deben oxidarse a altos potenciales, así como no oxidarse debido al oxígeno o protones del medio, ni disolverse en las disoluciones ácidas o básicas empleadas como electrolitos. Como se ha comentado en párrafos anteriores, los catalizadores más empleados son catalizadores de Pt soportados sobre materiales carbonosos. En la Figura 32 se recoge un ejemplo gráfico de la pérdida de actividad por oxidación del electro-catalizador. Durante el experimento de electro-reducción, iones Pt^{2+} pueden disolverse lentamente y volver a depositarse nuevamente en el soporte dando lugar a la formación de partículas de platino aglomeradas de mayor tamaño y consecuentemente, una pérdida de superficie activa que conlleva una disminución de la actividad catalítica (Figura 32 izquierda). Además, el soporte también puede verse afectado por oxidación, de modo que parte del soporte carbonoso puede perderse por oxidación a CO_2 y por tanto, las partículas depositadas en su superficie se desprenden pasando a la disolución como partículas aisladas que se aglomeran entre sí (Figura 32 derecha) dando lugar nuevamente a una disminución de la actividad catalítica.
- iv) Estructura, morfología y composición adecuadas, así como alta superficie activa, alta porosidad, pequeño tamaño de partícula y distribución homogénea de las mismas.

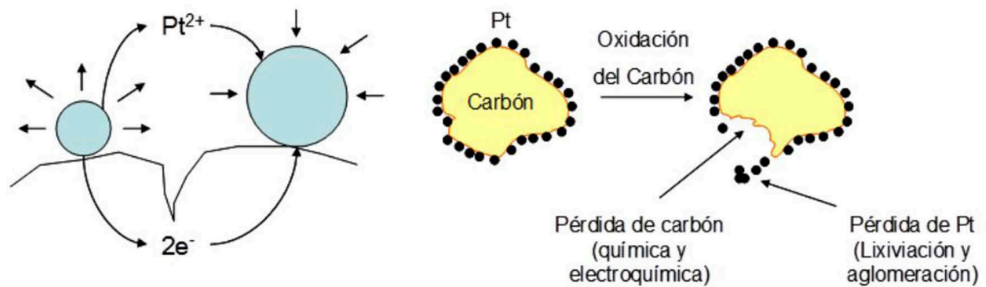


Figura 32. Izquierda: Pérdida de Pt por disolución y Derecha: Corrosión del carbón.

- v) Fuerte interacción metal-soporte. La fijación del Pt sobre la superficie del carbón no es lo suficientemente fuerte, de modo que éstas pueden desprenderse fácilmente del soporte y actuar como partículas aisladas sensibles a la sinterización. Por tanto, una buena interacción metal-soporte favorece el anclaje de las nanopartículas de Pt sobre la superficie del soporte favoreciendo la dispersión uniforme de las mismas, se evita la migración y agregación de dichas partículas y consecuentemente, la pérdida de actividad del electro-catalizador.
- vi) Alta estabilidad catalítica, condicionada por los diferentes factores previamente comentados.

Normalmente, un electro-catalizador no recoge todos los aspectos anteriormente mencionados, pero dependiendo de las condiciones de operación deben prevalecer unos sobre otros.

7.2.2. Metales nobles como electro-catalizadores de ORR

Hasta la fecha, el Pt es el metal más empleado en la ORR debido a su elevada actividad intrínseca y estabilidad en

medio ácido. No obstante, es necesario desarrollar materiales más activos, selectivos y más baratos para la reducción del oxígeno. Para ello, pueden seguirse diferentes vías. Una de ellas consiste en aumentar la eficacia del Pt por medio de una mayor dispersión en el soporte carbonoso. Esto puede llevarse a cabo funcionalizando el soporte con el fin de crear así sitios preferenciales para el anclaje de las nanopartículas metálicas (Rajalakshmi et al., 2005; de la Fuente et al., 2006). Otro método consiste en alear el Pt con diferentes elementos de transición que provoquen un aumento de la actividad electrocatalítica (Mukerjee et al., 1995; de la Fuente et al., 2006).

Catalizadores de Pt

El comportamiento catalítico de los electro-catalizadores de Pt depende de su cristalización, morfología y tamaño. El control de la forma y morfología de las partículas de Pt es crucial (Chen et al., 2009) debido a la diferente actividad observada para los diferentes planos cristalinos del mismo. Markovic *et al.* encontraron que la actividad en la ORR sobre Pt (100) es mucho mayor que sobre el plano (111) usando H_2SO_4 como electrolito, atribuido a las diferentes velocidades de adsorción de los sulfatos en las diferentes planos cristalinos (Markovic et al., 1995). En este sentido, Wang *et al.* ponen de manifiesto que nanopartículas cúbicas de Pt muestran una densidad de corriente 4 veces superior a partículas poliédricas, debido a la predominancia de planos (100) en las partículas cúbicas. Además, manifiestan un efecto importante del tamaño de partícula, observando que partículas cúbicas de 7 nm presentan una mayor densidad de corriente que las mismas partículas cúbicas de 5 nm (Wang et al., 2007).

El tamaño de las nanopartículas metálicas es también un parámetro muy importante en la ORR. Normalmente, empleando catalizadores de platino, a menor tamaño de

partícula, mayor es la superficie activa y consecuentemente, mayor es la actividad electro-catalítica. Sin embargo, existe un tamaño de partícula óptimo en el intervalo de 3.5 a 5.5 nm en el que se presentan la máxima actividad másica específica en la ORR (Peuckert et al., 1986; Sattler and Ross, 1986; Watanabe et al., 1989). Esto es atribuido a que a mayor tamaño de partícula, menor es el área superficial activa y por tanto la actividad, mientras que a tamaños muy pequeños ésta pérdida de actividad puede ser atribuida a consideraciones morfológicas. Partículas con diámetros menores de 3 nm no presentan planos cristalinos definidos mostrando estructuras amorfas menos activas. Además, la velocidad de difusión de CO sobre la superficie y la interacción entre CO_{ads} y $(\text{OH})_{\text{ads}}$ es altamente dependiente del tamaño de la partícula (Maillard et al., 2007). La fuerte adsorción de CO y (OH^-) durante la ORR es capaz de inducir reconstrucciones y cambios morfológicos en las partículas pequeñas. El efecto observado del tamaño de partícula en la ORR es reflejado en términos de un incremento en la fuerza de los enlaces Pt-CO y Pt-OH con la disminución del tamaño de partícula y por tanto, la actividad de los electro-catalizadores de Pt en la reacción de reducción del oxígeno está impedida por la formación irreversible de una capa de óxido de platino. La adsorción de esa capa de óxido es más fuerte sobre las partículas de Pt que poseen un tamaño muy pequeño ($< 2\text{nm}$) (Watanabe et al., 1989).

Aleaciones de Pt

Se han empleado diferentes aleaciones de Pt con el objetivo de disminuir la cantidad de Pt necesario en los electro-catalizadores para la ORR, obteniéndose mejor actividad catalítica que con el Pt puro. El Pt puede alearse con otros metales nobles (como Au, Pd, Ru, Ag, Rh) así como metales de transición (como Cu, Fe, Co, Ni) (Bing et al., 2010;

van der Vliet et al., 2011) mostrándose un efecto mejorado empleando la aleación de Pt. Este efecto sinérgico ha sido demostrado por varios autores con diferentes aleaciones. Por ejemplo, Stamenkovic *et al.* han demostrado que la superficie del electrocatalizador Pt-Ni (111) es 10 veces más activa para la ORR que la correspondiente (111) del Pt y 90 veces más que con los catalizadores convencionales Pt/C (Stamenkovic et al., 2007a). Esto se explica en base a la inusual estructura electrónica de la superficie Pt-Ni (111) y el ordenamiento de los átomos superficiales (Stamenkovic et al., 2007a). Además, estos mismos autores, también han analizado la cinética de la ORR en catalizadores bimetálicos Pt-Ni y Pt-Co obteniendo que la actividad de reacción depende fuertemente de la naturaleza de los aniones de los electrolitos pero siempre es mayor para el caso de las aleaciones (Stamenkovic et al., 2002). De modo que empleando H_2SO_4 como electrolito, la actividad decrece en el sentido Pt-Ni > Pt-Co > Pt, mientras que empleando $HClO_4$ decrece en el sentido Pt-Co > Pt-Ni > Pt. Estos autores demuestran la existencia de una relación fundamental entre la estructura electrónica de la superficie del electro-catalizador y la actividad catalítica usando Pt-M (M = Ni, Co, Fe, Ti, V) (Stamenkovic et al., 2007b).

No obstante, aún no está muy claro el mecanismo por el cual el segundo metal produce la mejora electro-catalítica. Algunas de las explicaciones son (Feng et al., 2014):

1. Distancia M-M (Pt-Pt) (Min et al., 2000). Se cree que la distancia entre dos átomos metálicos vecinos en la superficie del catalizador debe desempeñar un papel crucial en la ORR. Para que la ORR tenga lugar, la molécula de oxígeno debe adsorberse en la superficie el metal activo formando un intermedio M-HO₂ seguido de la ruptura del enlace O-O. La energía de enlace del intermedio M-HO₂ se ve fuertemente afectada por la

distancia entre dos sitios activos vecinos y consecuentemente, la ruptura del enlace O-O. Así pues, esta distancia debe desempeñar un papel fundamental en la velocidad de reacción global, existiendo una distancia óptima. Si dicha distancia es mayor que la distancia óptima, la disociación tendría que ocurrir antes de la adsorción, y si la distancia es menor, las fuerzas de repulsión retardarían la adsorción vía adsorción puente disminuyendo la actividad. En el caso del Pt puro, la distancia Pt-Pt no es la óptima, de modo que la adición de un átomo de otro metal (átomo de aleación) disminuiría dicha distancia, pudiendo alcanzar la separación óptima. En otras palabras, átomos extraños podrían facilitar la adsorción y disociación del oxígeno en la superficie de la aleación, lo cual favorece la ORR.

2. Efecto de la rugosidad de la superficie. La adición de un segundo metal modifica la superficie volviéndola más rugosa y por tanto, incrementando la superficie activa del Pt y consecuentemente, mejorando la actividad de la ORR.
3. Modificación de la estructura electrónica. La adsorción de la molécula de oxígeno requiere una interacción lateral de los orbitales p del O₂ con orbitales vacíos dz² de la superficie de un átomo de Pt (modelo Griffiths) u orbitales vacíos d_{xz} y d_{yz} de dos átomos de Pt vecinos (Modelo Yeager o puente). El aumento de la vacancia de los orbitales d del Pt en la superficie del electrodo, provocada por la aleación, podría provocar una fuerte interacción metal-oxígeno. Esta interacción podría causar un incremento del O₂ adsorbido, un debilitamiento del enlace O-O y un aumento de su longitud, lo que resulta en una ruptura más rápida del enlace y/o una nueva formación de enlace entre el átomo de O y H⁺ del electrolito, mejorándose por tanto la actividad de la ORR.

7.2.3. Metales no nobles como electro-catalizadores de ORR

La escalabilidad de las celdas de combustible a nivel comercial está restringida debido al alto coste y las reservas limitadas de los metales nobles. Por tanto, los estudios actuales se centran en reducir el uso de Pt y una de las alternativas es el uso de catalizadores basados en metales no nobles.

En este sentido, una de las estrategias más interesantes y versátiles está en el área de complejos de coordinación nitrogenados de metales de transición pirolizados o no pirolizados. Otras materiales también empleados en este campo son calcogenuros de metales de transición, catalizadores a base de polímeros conductores, óxidos metálicos/carburos/nitruros/carbonitruros, oxinitruros y compuestos enzimáticos.

En el caso de los macrociclos de metales de transición, se ha demostrado que estos catalizadores (M-N_x/C) presentan elevada actividad en la ORR junto con la abundancia y bajo coste de los materiales precursores, lo que ha despertado un gran interés en este tema (Chen et al., 2011). Para su aplicación en celdas de combustible, estos catalizadores son soportados sobre soportes carbonosos de alta área superficial para maximizar el número de sitios activos accesibles. En 1964 se demostró por primera vez que porfirinas de metales de transición, como ftalocianina de cobalto (CoPc) actuaban como electro-catalizadores ORR en condiciones alcalinas (Jasinski, 1964) y posteriormente se mostró que diversos complejos de metal-N₄ soportados sobre carbón eran activos en la ORR en medio ácido. Sin embargo, surgieron problemas de estabilidad ya que la estructura del catalizador se descomponía en presencia de ácido, resultando en una pérdida de actividad catalítica (Alt et al., 1973). Un avance significativo se logró en este sentido años más tarde, cuando se introduce la pirolisis del catalizador a alta temperatura

(400 a 1000 C) en el proceso de síntesis del mismo, ya que está pirólisis modifica el catalizadores M-N_x/C produciendo el aumento de la concentración de sitios activos disponibles para la ORR mientras que al mismo tiempo se mejora la estabilidad del catalizador (Alt et al., 1973; Franke et al., 1989). En este sentido, entre todos los catalizadores basados en metales no nobles, las porfirinas, ftalocianinas, y tetraazaanulenos de Co y Fe pirolizados se presentan como los mejores electrocatalizadores de ORR (Bagotzky et al., 1978; Wiesener et al., 1989). El paso clave de la síntesis de estos catalizadores es la etapa de pirólisis pues normalmente, la pirólisis puede destruir la estructura del ligando y formar especies superficiales Fe-N_x o Co-N_x, que son activos hacia la ORR.

La actividad de estos complejos está directamente relacionada con el metal empleado, así como la estructura del ligando y las condiciones de pirólisis.

1. Metal de Transición. El ion metálico central del macrociclo juega un papel decisivo en el mecanismo de ORR. De modo que, la mayoría de los complejos de Fe reducen el oxígeno directamente a agua a través del mecanismo de 4 electrones, mientras que la mayoría de los complejos de cobalto dan lugar a peróxido como principal producto a través del mecanismo de 2 electrones. Para quelatos N₄ (ftalocianinas) como catalizadores, la actividad del catalizador en ORR es Fe>Co>Ni>Cu, Mn (Wiesener et al., 1989). Destacar que el Fe y Co son los centros metálicos que muestran unas propiedades electro-catalíticas más óptimas, atribuidas a sus propiedades redox, actuando como centros activos de la ORR (Vasudevan et al., 1990). También se ha demostrado que la eficiencia catalítica en la ORR se ve mejorada empleando dos centros metálicos diferentes.

Chu *et al.* (Chu and Jiang, 2002) han demostrado que una mezcla de tetrafenilporfirinas de Fe y Co térmicamente tratadas dan lugar a mayores actividades catalíticas que su correspondientes porfirinas de Fe y Co por separado. Esto se explica en base a la formación de estructuras bimetalicas que actúan como centros activos mejorados en la ORR. La interacción entre los dos metales de transición y las moléculas de oxígeno favorece la ruptura del enlace O-O dando lugar a una transferencia de electrones más fácil para la formación de agua.

2. Los ligandos también juegan un papel muy importante en la electro-reducción de oxígeno. Estos ligandos no solo sirven como parte del centro activo sino que también actúan manteniendo el metal en una forma estable sobre la superficie del electrodo. Esto fue mostrado por Baker *et al.* (Baker et al., 2008) empleando un complejo de Fe soportado sobre carbón (FePc/C) y el mismo complejo sustituido con tres diferentes grupos funcionales como muestra la Figura 33. Los resultados muestran que el sustituyente afecta al comportamiento redox del complejo de Fe modificando su actividad y estabilidad, afectando al mecanismo de ORR. Una posible explicación es que el sustituyente afecta al modo de adsorción del macrociclo sobre la superficie del carbón lo cual puede ejercer una influencia en la actividad electro-catalítica. Además, estos autores también manifiestan que las diferentes actividades en la ORR y propiedades redox de estos complejos sustituidos FePc/C se deben a una alteración de la densidad electrónica del centro metálico debido a los diferentes sustituyentes. De modo que, según las propiedades aceptor-donor de electrones de los sustituyentes afecta disminuyendo o incrementando, respectivamente, la

densidad electrónica del centro metálico que dan lugar a la mejora de la actividad en la ORR.

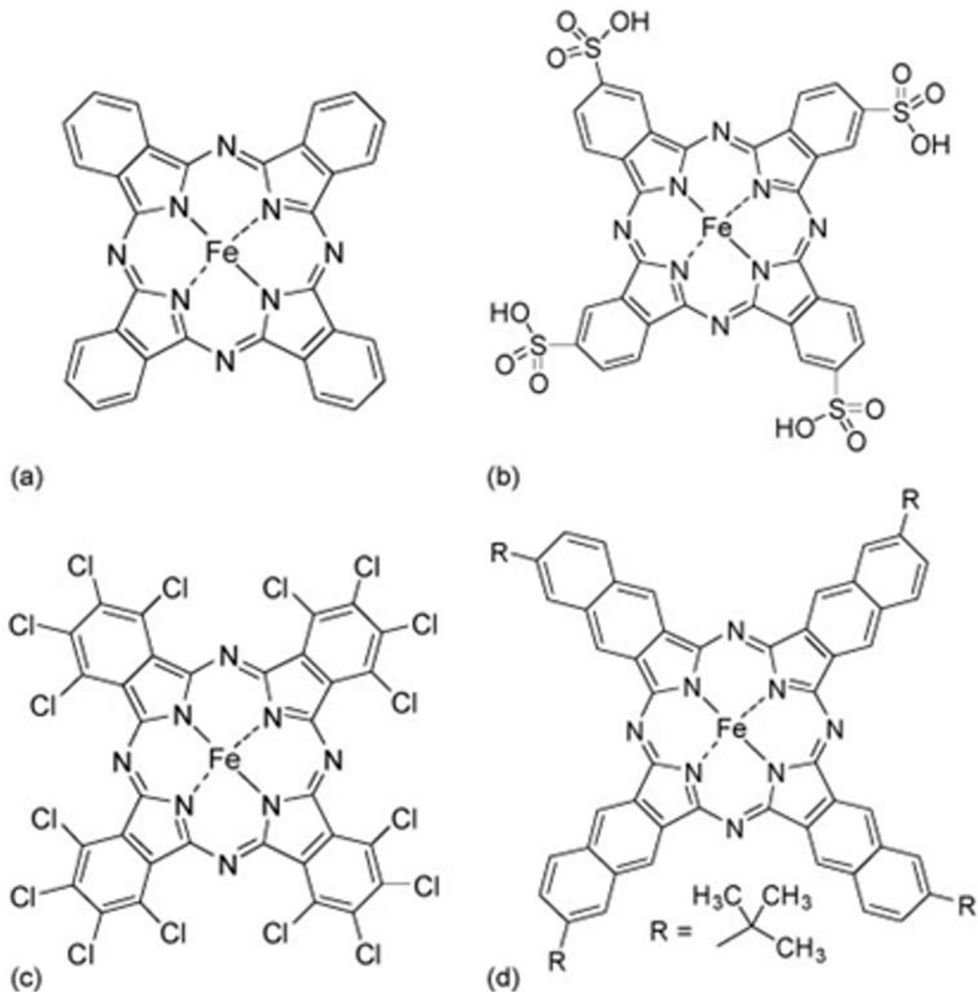


Figura 33. Complejo de Fe soportado sobre carbón (FePc/C) y el mismo complejo sustituido con tres diferentes grupos funcionales (Baker et al., 2008).

3. Etapa de pirólisis. Se ha demostrado que la etapa de pirólisis es necesaria y crítica para mejorar la actividad y estabilidad de los complejos de Fe-N_x y Co-N_x en la

ORR. Se han propuesto 4 modelos con el objetivo de explicar el efecto de la pirolisis (van Veen et al., 1988): (1) Mejora de la dispersión del quelato soportado; (2) catálisis de la formación de un tipo especial de carbono, que es en realidad la fase activa; (3) la generación de especies MeN_x ; y (4) favorece la reacción entre quelato y el carbono subyacente de tal manera que modifica la estructura electrónica del ion metálico central manteniendo su entorno coordinado N_4 . En realidad, los sitios activos deben ser unidades MeN_4 o MeN_2^- , dependiendo de la temperatura del tratamiento térmico.

En resumen, los complejos macrocíclicos de metales de transición muestran una actividad comparable a los catalizadores tradicionales basados en Pt en la ORR. Sin embargo, la escasa estabilidad y la complejidad de la preparación de los mismos son los principales obstáculos para su aplicación. Además, la naturaleza de los sitios activos sigue siendo un tema de controversia, lo que dificulta los esfuerzos para controlar la formación de centros activos específicos.

7.2.4. Materiales basados en carbón como electrocatalizadores de ORR

Como es bien conocido, los materiales de carbono sp^2 tienen abundantes electrones π deslocalizados por lo que pueden actuar como catalizadores para reacciones que necesitan electrones, tales como la ORR. Sin embargo, estos electrones π son demasiado inertes para usarse directamente en la ORR, y necesitan ser activados antes de ser utilizados. El método más sencillo es adicionar más electrones en el sistema π de los enlaces carbono-carbono; esto se ha logrado mediante el dopaje de estos materiales de carbón con N (Gong et al., 2009). La adición de N aumenta la densidad de

electrones facilitando la ORR. Los electrones π deslocalizados también pueden ser perturbados mediante el dopaje con elementos deficiente en electrones como B (Yang et al., 2011). Intuitivamente, el boro favorece la adsorción de O_2 debido a la gran diferencia de electronegatividad entre ambos, lo cual es la primera condición para la posterior disociación de la molécula de oxígeno. La habilidad electro-catalítica de los materiales carbonosos dopados con B reside en la acumulación de electrones en el orbital vacío $2p_z$ del B procedente del π del carbón y por tanto, se produce una transferencia rápida de electrones a la molécula de O_2 adsorbida sobre el boro. Esta transferencia de electrones debilita el enlace O-O facilitando la ORR. En comparación con los catalizadores comerciales de Pt/C, estos electro-catalizadores de ORR en base de carbono y libres de metal muestran actividades catalíticas más altas, mejor estabilidad, tienen la ventaja de la abundancia de materias primas y menor coste, y presentan tolerancia al CO y metanol, principal causa de la desactivación de los catalizadores convencionales.

De modo que, recientemente, se está estudiando ampliamente el dopado de materiales basados en carbón para su uso en ORR con buenos resultados. Los factores clave del dopado de materiales de carbón para su uso como catalizadores de la ORR son:

1. La ruptura de la neutralidad del material carbonoso para la creación de sitios cargados favorables para la adsorción mediante dopantes ricos en electrones (como N) o deficientes en electrones (como B)
2. Utilización efectiva de los electrones π deslocalizados de los materiales carbonosos para la ORR.

Por tanto, el dopado de materiales carbonosos inducen una redistribución de carga, bien usando dopantes con mayor

electronegatividad (N) o menor (B) que el carbón, creando sitios cargados (C^+ o B^+) favorables para la adsorción del O_2 y por tanto se facilita la ORR. Esto sugiere la exploración de nuevos electro-catalizadores basados en materiales carbonosos dopados con átomos de elementos (diferentes al N y B) con electronegatividades diferentes al átomo de carbón.

7.3. Técnicas usadas en la reducción electro-catalítica de O_2

Las técnicas más empleadas para el estudio de la reducción de oxígeno son las técnicas voltamperométricas que se basan en la variación de manera continua del potencial que se aplica a través de una interfase electrodo-disolución y la medida de la intensidad de corriente resultante. Dentro de este grupo de técnicas se puede distinguir entre aquellas que se llevan a cabo en régimen de difusión pura y estacionaria (voltamperometría de barrido lineal y cíclica) y las que se realizan con convección forzada (electrodos de disco rotatorio y de disco anillo).

1. La voltametría cíclica es la técnica más útil en electroquímica. Esta técnica proporciona de una manera rápida información cualitativa acerca de catalizadores y reacciones electroquímicas, como por ejemplo la respuesta electroquímica de catalizadores y la actividad catalítica de los mismos con respecto a algunas reacciones electroquímicas. Los principios de esta técnica se han discutido en el capítulo anterior. La voltametría cíclica de los electro-catalizadores se realiza normalmente empleando un electrolito saturado en N_2 o Ar (frecuentemente H_2SO_4 0.5 M, $HClO_4$ 0.1 M, o KOH). Normalmente, estas experiencias de voltametría cíclica para caracterizar los electro-catalizadores, se realizan

en un sistema de tres electrodos. En un experimento típico, el electrodo preparado con el electro-catalizador a estudiar se introduce en una celda de tres electrodos, la cual contiene el electrolito (normalmente, una disolución 0.5 M de H_2SO_4) previamente desaireado mediante el burbujeo de N_2 o Ar de alta pureza. Además, se usa un electrodo de platino como electrodo contador, y un electrodo de hidrógeno (RHE) como el electrodo de referencia (Figura 34). Los voltagramas así recogidos presentan tres regiones diferenciadas (como se muestra en la Figura 35): una región a bajo potencial donde se produce una adsorción/desorción de hidrógeno, una región de doble capa capacitiva, y una región a alto potencial donde tiene lugar la formación/reducción del óxido metálico. De este modo, puede evaluarse el área superficial electroquímica del electro-catalizador (ECSA). Dicha superficie se calcula en base a la densidad de carga en la región de adsorción/desorción de hidrógeno (q_{Pt} , $C/cm^2_{electrodo}$) obtenida de los experimentos de voltametría cíclica, la carga necesaria para reducir una monocapa de protones sobre Pt ($\Gamma = 210 \mu C/cm^2_{Pt}$) (Kinoshita and Stonehart, 1977; Ralph et al., 1997) y el contenido de Pt en el electrodo (L , $g_{Pt}/cm^2_{electrodo}$). Así, la ECSA se obtiene según la siguiente ecuación (Kinoshita and Stonehart, 1977):

$$ECSA(cm^2_{Pt} / g_{Pt}) = \frac{q_{Pt}(C / cm^2_{electrodo})}{\Gamma(C / cm^2_{Pt}) \cdot L(g_{Pt} / cm^2_{electrodo})} \quad (37)$$

De este modo, el valor del ECSA obtenido mediante voltametría cíclica es un indicador de la densidad de sitios activos disponibles para la reacción de reducción del oxígeno. A mayor valor de ECSA, más activo debería ser el catalizador.

Además, destacar que el valor de ECSA sólo tiene sentido para los catalizadores de Pt puros. Para otros catalizadores tales como aleaciones de Pt, hay que tener cuidado cuando se utiliza el método de adsorción/desorción de hidrógeno para calcular la ECSA.

Por otro lado, la relación entre la superficie electroquímica ECSA con la superficie específica del catalizador obtenida mediante quimisorción u otras técnicas ex situ (también en $\text{cm}^2_{\text{Pt}}/\text{g}_{\text{Pt}}$), da el grado de utilización del electrocatalizador. Por tanto, el grado de utilización cuantifica la fracción de catalizador que está disponible para participar en la reacción electroquímica.

En el caso de electro-catalizadores basados en metales no nobles, la voltametría cíclica se usa para la obtención de la densidad de sitios activos. En la Figura 36 se muestra un voltagrama de un electro-catalizador no noble donde se muestran los picos característicos de oxidación-reducción. De modo que, la densidad de sitios activos se calcula mediante la siguiente ecuación (Du et al., 2014):

$$\text{SA}(\text{mol/g}) = \frac{Q(\text{C/cm}^2)}{n \cdot m(\text{g/cm}^2) \cdot F(\text{C/mol})} \quad (38)$$



Figura 34. Sistema de tres electrodos para caracterización electroquímica.

donde SA es la densidad de centros activos en el electrocatalizador (mol/g), Q es la cantidad de carga (C/cm^2), n es el número de electrones transferidos en el proceso redox, m la carga del catalizador (g/cm^2) y F es la constante de Faraday ($96.487 C/mol$).

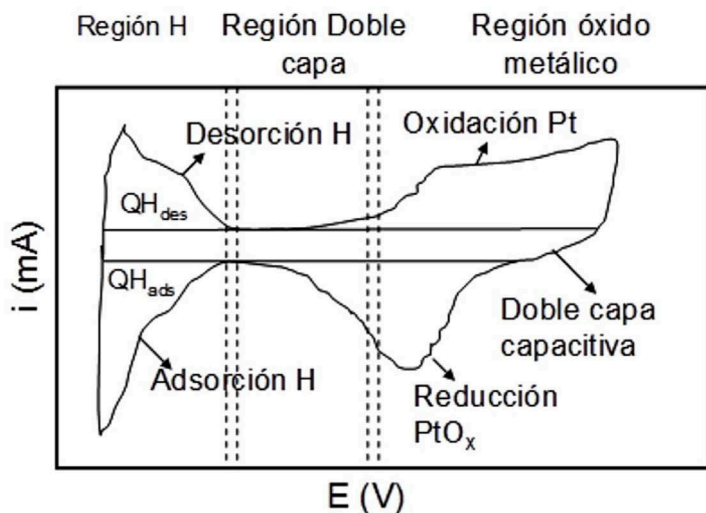


Figura 35. Voltametría cíclica de un electrodo Pt/C en un electrolito saturado con Ar o N_2

Como ya se ha comentado, la voltametría cíclica también se usa para analizar la actividad catalítica de los electrocatalizadores en la ORR. De este modo, comparando los voltogramas obtenidos bajo N_2 o Ar y con los obtenidos bajo O_2 o aire se analiza la

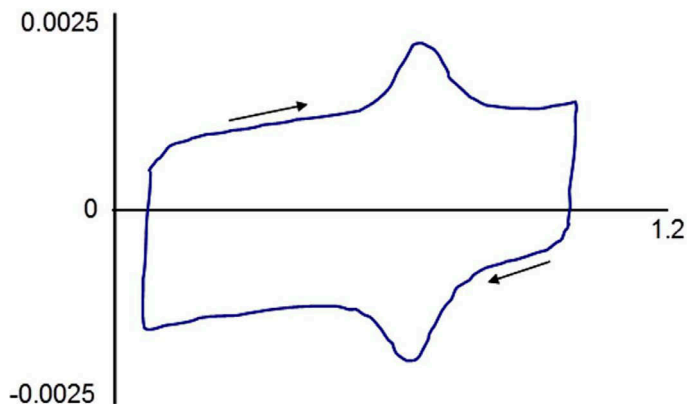


Figura 36. Voltametría cíclica de un electrodo no noble (Fe-N/C) en un electrolito saturado con Ar o N_2

actividad catalítica del electro-catalizador para la ORR. Como ejemplo en la Figura 37 se representan los voltagramas obtenidos en Ar (negro) y O_2 (rojo) para diferentes electro-catalizadores formados por nanopartículas de plata sobre nanotubos de carbón observándose que todos los catalizadores presentan actividad en la ORR. Además se observa una mayor actividad electro-catalítica en la ORR empleando las nanopartículas de Ag soportadas en los nanotubos de carbón debido al efecto sinérgico entre las nanopartículas y los nanotubos (Liu et al., 2011).

2. Voltamperometría lineal electrodo de disco rotatorio (RDE) es una técnica muy útil para estudiar la cinética y los mecanismos de reacción electroquímicos para una semirreacción (Du et al., 2014).

En la voltamperometría lineal (VL), el potencial aplicado varía linealmente desde un valor inicial E_i hasta un potencial final E_f a una velocidad de barrido constante (Figura 38). Existen varias técnicas en las que el electrodo se mueve con respecto a la disolución electrolítica. Las técnicas que implican un transporte de masa convectivo tanto de los reactivos como de los productos de la reacción electroquímica se denominan hidrodinámicas, y así, la voltamperometría en estas condiciones se conoce como voltamperometría hidrodinámica o con convección forzada. Las ventajas que presentan este tipo de técnicas son la rapidez con la que se alcanza el estado estacionario, lo cual permite llevar a cabo medidas con bastante precisión, y la mayor sensibilidad que se alcanza debido al aumento de la transferencia de masa. En estas técnicas el tiempo entra a formar parte del experimento como la velocidad de rotación del electrodo.

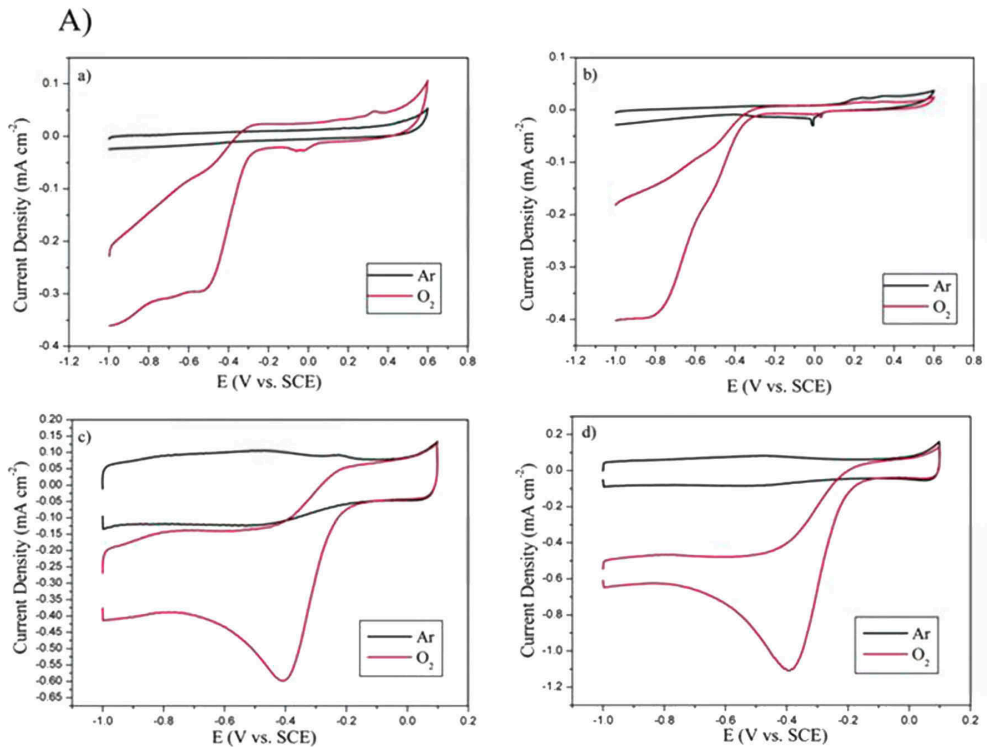


Figura 37. Curvas de voltametría cíclica: (a) nanotubos de carbón, (b) nanopartículas de Ag, (c) 10% nanopartículas de Ag sobre Nanotubos de carbón, (d) 20% nanopartículas de Ag sobre Nanotubos de carbón 20%. (Liu et al., 2011)

Uno de los pocos sistemas electródicos convectivos para los que las ecuaciones hidrodinámicas y la ecuación de difusión-convección han sido resueltas rigurosamente para el estado estacionario es el electrodo de disco rotatorio (Figura 39). Este dispositivo consiste en un disco de un material electródico (por ejemplo, de Pt, Ni, Cu, Au, Fe, Si, CdS, GaAs, carbón vítreo o grafito) fijado en una varilla de un material aislante (PTFE) la cual está unida directamente a un motor por un eje. El electrodo se hace girar alrededor de su eje vertical (Figura 39), a velocidades típicamente entre 400 y 10.000 rpm. La rotación arrastra la disolución horizontalmente hacia

fuera del disco en dirección radial, produciéndose en consecuencia un flujo axial ascendente para reponer la disolución en la superficie, tal y como muestran las flechas de la Figura 39.

Los voltamperogramas que se obtienen mediante VL a diferentes velocidades de rotación son curvas i - E sigmoidales en las que se alcanza una meseta de corriente límite (Figura 40). Este tipo de curvas presentan normalmente tres regiones bien definidas: La zona de control cinético, la zona de control mixto y la zona de control difusional. En esta última región la intensidad de corriente aumenta con la velocidad de rotación del electrodo de trabajo, y se observa como la curva tiene forma de meseta. Dicha intensidad se conoce como corriente límite o de difusión.

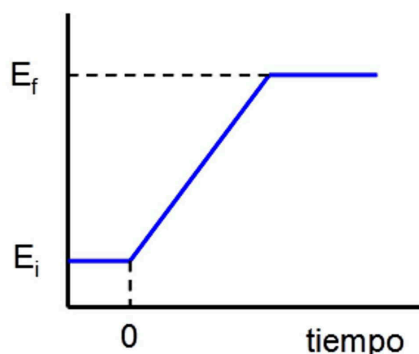


Figura 38. Curvas E - t .

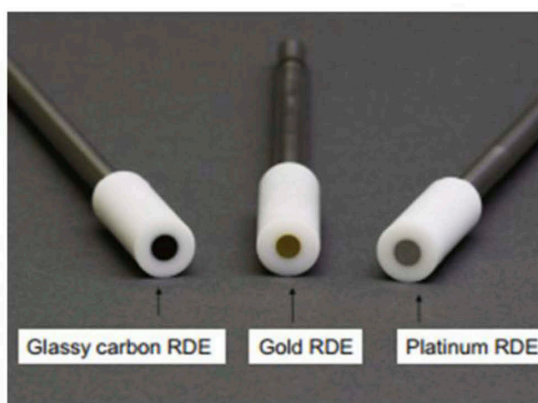
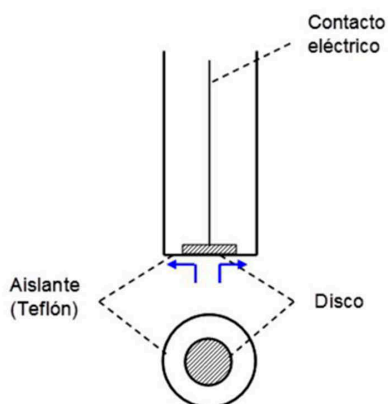


Figura 39. Electrodo de disco rotatorio.

La ecuación para dicha corriente límite o de difusión se conoce como ecuación de Levich (Du et al., 2014):

$$i_d = 0.201 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot C \cdot \omega^{1/2} \quad (39)$$

dónde i_d es la corriente límite de difusión, n es el número de electrones intercambiados, F es la constante de Faraday, A es el área geométrica del electrodo, D es el coeficiente de difusión de la especie electro-activa, ν es la viscosidad cinemática, C es la concentración de especie electro-activa en el seno de la disolución y ω es la velocidad de rotación (rpm).

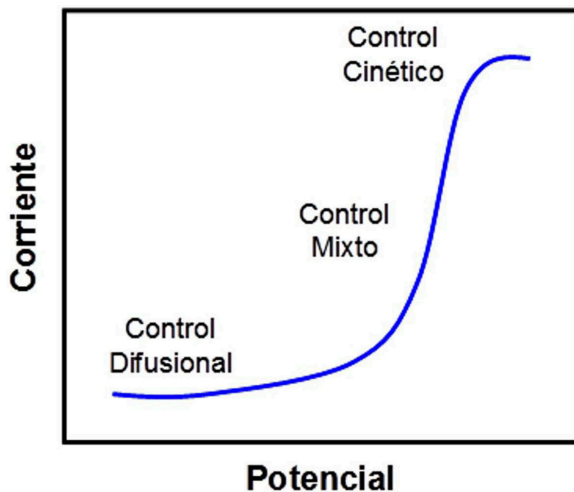
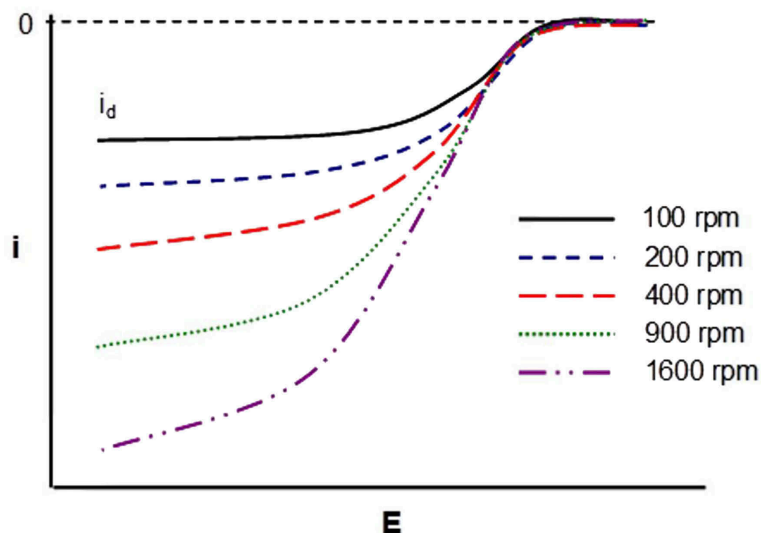


Figura 40. Esquema i - E para un experimento de reducción de oxígeno.

De este modo, el experimento RDE clásico consiste en la obtención de una serie de voltamperogramas de barrido lineal a una velocidad de barrido baja (5-10 mV s⁻¹) para diferentes velocidades de rotación obteniendo de estos voltamperogramas la concentración límite (i_d) para las diferentes velocidades de rotación probadas (Figura 41). Así pues, de la representación de la corriente límite (i_d) frente a $\omega^{1/2}$ se obtiene mucha información. Si dicha

representación es lineal y pasa por el origen significa que dicha corriente está controlada por difusión. Para un sistema con comportamiento reversible la corriente para cualquier valor del potencial debe variar igualmente con $\omega^{1/2}$. Una desviación de una línea recta sugiere que hay alguna etapa cinética implicada en la reacción de transferencia electrónica.

Figura 41.
Esquema i - E para un experimento de reducción de oxígeno a diferentes velocidades de rotación.



De acuerdo con la ecuación de Levich-Koutecky, la corriente total i observada durante la reacción de reducción de oxígeno está formada por una parte difusional y una parte cinética, y puede expresarse como (Du et al., 2014):

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} \quad (40)$$

dónde i_d es la corriente límite de difusión debida al transporte de masa, e i_k es la corriente cinética fijada por la transferencia de carga. Para los estudios llevados a cabo en el electrodo de disco rotatorio, la corriente de difusión es función de la velocidad de rotación y, tal y como se comentó en los párrafos anteriores, obedece a la ecuación de Levich. Por tanto, se establece una relación lineal entre $1/i$ y $\omega^{-1/2}$, cuya ordenada en el origen será la inversa de la corriente cinética i_k y con una pendiente proporcional al número de electrones.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.201nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C\omega^{1/2}} \quad (41)$$

Gracias a esto se puede obtener el número de electrones transferidos por cada molécula de O_2 durante la ORR a presión atmosférica y temperatura de 298 K asumiendo la concentración de O_2 disuelto en la disolución (C) como $1.1 \cdot 10^{-3}$ M, el coeficiente de difusión del O_2 (D) como $1.9 \cdot 10^{-5}$ $cm^2 \cdot s^{-1}$ y la viscosidad cinemática de la solución de H_2SO_4 0,5 M como $1 \cdot 10^{-2}$ $cm^2 \cdot s^{-1}$ (Schmidt et al., 1998).

8. Agradecimientos

Los autores agradecen la Junta de Andalucía y Ministerio de Economía y Competitividad por la ayuda económica recibida (proyectos P12-RNM-2892 y CTQ2013-44789-R).

9. Bibliografía

- Aegerter, M.A., Leventis N., and Koebel M. (eds) 2011, *Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies*: New York, Springer.
- Abioye, A. M., and F. N. Ani, 2015, Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 52, p. 1282-1293.
- Alt, H., H. Binder, and G. Sandstede, 1973, Mechanism of the electrocatalytic reduction of oxygen on metal chelates: *Journal of Catalysis*, v. 28, no. 1, p. 8-19.
- Arslan, A., and E. Hür, 2012, Supercapacitor Applications of Polyaniline and Poly(N-methylaniline) Coated Pencil Graphite Electrode: *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 7, no. 12, p. 12558-12572.
- Bagotzky, V. S., M. R. Tarasevich, K. A. Radyushkina, O. A. Levina, and S. I. Andrusyova, 1978, *Electrocatalysis of*

- the oxygen reduction process on metal chelates in acid electrolyte: *Journal of Power Sources*, v. 2, no. 3, p. 233-240.
- Baker, R., D. P. Wilkinson, and J. Zhang, 2008, Electrocatalytic activity and stability of substituted iron phthalocyanines towards oxygen reduction evaluated at different temperatures: *Electrochimica Acta*, v. 53, no. 23, p. 6906-6919.
- Basu, S., 2007, Future Directions of Fuel Cell Science and Technology, in S Basu ed., *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*: Springer New York, p. 356-365.
- Bing, Y., H. Liu, L. Zhang, D. Ghosh, and J. Zhang, 2010, Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction: *Chemical Society Reviews*, v. 39, no. 6, p. 2184-2202.
- British Petroleum, 2013, *BP Statistical Review of World Energy*.
- Chen, J., B. Lim, E. P. Lee, and Y. Xia, 2009, Shape-controlled synthesis of platinum nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications: *Nano Today*, v. 4, no. 1, p. 81-95.
- Chen, Q. L., K. H. Xue, W. Shen, F. F. Tao, S. Y. Yin, and W. Xu, 2004, Fabrication and electrochemical properties of carbon nanotube array electrode for supercapacitors: *Electrochimica Acta*, v. 49, no. 24, p. 4157-4161.
- Chen, S., J. Zhu, X. Wu, Q. Han, and X. Wang, 2010, Graphene Oxide-MnO₂ Nanocomposites for Supercapacitors: *ACS Nano*, v. 4, no. 5, p. 2822-2830.
- Chen, Z., D. Higgins, A. Yu, L. Zhang, and J. Zhang, 2011, A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells: *Energy & Environmental Science*, v. 4, no. 9, p. 3167-3192.
- Choudhury, N. A., S. Sampath, and A. K. Shukla, 2009, Hydrogel-polymer electrolytes for electrochemical

- capacitors: an overview: *Energy & Environmental Science*, v. 2, no. 1, p. 55-67.
- Chu, D., and R. Jiang, 2002, Novel electrocatalysts for direct methanol fuel cells: *Solid State Ionics*, v. 148, no. 3-4, p. 591-599.
- Conway, B. E., 1999, Conway, B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*: New York, Springer.
- Dai, L., Y. Xue, L. Qu, H. J. Choi, and J. B. Baek, 2015, Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction: *Chemical Reviews*, v. 115, no. 11, p. 4823-4892.
- de la Fuente, J. L. G., M. V. Martínez-Huerta, S. Rojas, P. Terreros, J. L. G. Fierro, and M. A. Peña, 2006, Methanol electrooxidation on PtRu nanoparticles supported on functionalised carbon black: *Catalysis Today*, v. 116, no. 3, p. 422-432.
- Du, C., Q. Tan, G. Yin, and J. Zhang, 2014, 5 - Rotating Disk Electrode Method, in WXY Zhang ed., *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*: Amsterdam, Elsevier, p. 171-198.
- Elmouwahidi, A., Z. Zapata-Benabithé, F. Carrasco-Marín, and C. Moreno-Castilla, 2012, Activated carbons from KOH-activation of argan (*Argania spinosa*) seed shells as supercapacitor electrodes: *Bioresource Technology*, v. 111, p. 185-190.
- Feng, L., X. Sun, S. Yao, C. Liu, W. Xing, and J. Zhang, 2014, 3 - Electrocatalysts and Catalyst Layers for Oxygen Reduction Reaction, in WXY Zhang ed., *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*: Amsterdam, Elsevier, p. 67-132.
- Figueiredo, J. L., M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, and J. J. M. Órfão, 1999, Modification of the surface chemistry of activated carbons: *Carbon*, v. 37, no. 9, p. 1379-1389.

- Frackowiak, E., 2007, Carbon materials for supercapacitor application: *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9, no. 15, p. 1774-1785.
- Franke, R., D. Ohms, and K. Wiesener, 1989, Investigation of the influence of thermal treatment on the properties of carbon materials modified by N_4 -chelates for the reduction of oxygen in acidic media: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 260, no. 1, p. 63-73.
- Galinski, M., A. Lewandowski, and I. St-Öpniak, 2006, Ionic liquids as electrolytes: *Electrochimica Acta*, v. 51, no. 26, p. 5567-5580.
- Gewirth, A. A., and M. S. Thorum, 2010, Electroreduction of Dioxygen for Fuel-Cell Applications: Materials and Challenges: *Inorganic Chemistry*, v. 49, no. 8, p. 3557-3566.
- Gong, K., F. Du, Z. Xia, M. Durstock, and L. Dai, 2009, Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction: *Science*, v. 323, no. 5915, p. 760-764.
- International Energy Agency, 2014, 2014 Key World Energy Statistics.
- Jasinski, R.A.Y.M., 1964, A New Fuel Cell Cathode Catalyst: *Nature*, v. 201, no. 4925, p. 1212-1213.
- Kang, K. Y., S. J. Hong, B. I. Lee, and J. S. Lee, 2008, Enhanced electrochemical capacitance of nitrogen-doped carbon gels synthesized by microwave-assisted polymerization of resorcinol and formaldehyde: *Electrochemistry Communications*, v. 10, no. 7, p. 1105-1108.
- Kim, S. U., and K. H. Lee, 2004, Carbon nanofiber composites for the electrodes of electrochemical capacitors: *Chemical Physics Letters*, v. 400, no. 1-3, p. 253-257.
- Kinoshita, K., 1992, *Electrochemical Oxygen Technology*: John Wiley & Sons, v. New York.

- Kinoshita, K., and P. Stonehart, 1977, Preparation and Characterization of Highly Dispersed Electrocatalytic Materials, in JO Bockris and BE Conway eds., *Modern Aspects of Electrochemistry*: Springer US, p. 183-266.
- Lasia, A., 1999, Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications, in BE Conway, J Bockris, and RE White eds., *Modern Aspects of Electrochemistry*: New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, p. 143-248.
- Lee, E. J., Y. J. Lee, J. K. Kim, M. Lee, J. Yi, J. R. Yoon, J. C. Song, and I. K. Song, 2015, Oxygen group-containing activated carbon aerogel as an electrode material for supercapacitor: *Materials Research Bulletin*, v. 70, p. 209-214.
- Li, D., 2004, Electrokinetics in Microfluidics, in L Dongqing ed., *Interface Science and Technology Electrokinetics in Microfluidics*: Elsevier, p. 1-643.
- Li, J., X. Cheng, A. Shashurin, and M. Keidar, 2012, Review of Electrochemical Capacitors Based on Carbon Nanotubes and Graphene: *Graphene*, v. 1, no. 1, p. 1-13.
- Liu, C., F. Li, L. P. Ma, and H. M. Cheng, 2010, *Advanced Materials for Energy Storage*: *Advanced Materials*, v. 22, no. 8, p. E28-E62.
- Liu, R., S. Li, X. Yu, G. Zhang, Y. Ma, and J. Yao, 2011, Facile synthesis of a Ag nanoparticle/polyoxometalate/carbon nanotube tri-component hybrid and its activity in the electrocatalysis of oxygen reduction: *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, no. 38, p. 14917-14924.
- Lota, G., B. Grzyb, H. Machnikowska, J. Machnikowski, and E. Frackowiak, 2005, Effect of nitrogen in carbon electrode on the supercapacitor performance: *Chemical Physics Letters*, v. 404, no. 1-3, p. 53-58.
- Lu, W., L. Qu, K. Henry, and L. Dai, 2009, High performance electrochemical capacitors from aligned carbon nanotube

- electrodes and ionic liquid electrolytes: *Journal of Power Sources*, v. 189, no. 2, p. 1270-1277.
- Ma, F. et al., 2012, A facile route for nitrogen-doped hollow graphitic carbon spheres with superior performance in supercapacitors: *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, no. 27, p. 13464-13468.
- Maillard, F., E. R. Savinova, and U. Stimming, 2007, CO monolayer oxidation on Pt nanoparticles: Further insights into the particle size effects: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 599, no. 2, p. 221-232.
- Markovic, N. M., H. A. Gasteiger, and P. N. Ross, 1995, Oxygen Reduction on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Sulfuric Acid Solution: Rotating Ring-Pt(hkl) Disk Studies: *The Journal of Physical Chemistry*, v. 99, no. 11, p. 3411-3415.
- Mastrandrea, M. D. et al. 2015, Mastrandrea, M. D. et al. IPCC Expert Meeting on Climate Change , Food , and Agriculture Edited by?: IPCC Expert Meeting on Climate Change , Food , and Agriculture, Dubling, Ireland.
- McGinney, J. A., N. C. Payne, and J. A. Ibers, 1969, Role of the metal atom in the reversible uptake of molecular oxygen. The structures of the molecular oxygen complexes formed by bis[bis(diphenylphosphino)ethane]iridium(I) hexafluorophosphate and its rhodium analog: *Journal of the American Chemical Society*, v. 91, no. 23, p. 6301-6310.
- Min, M. k., J. Cho, K. Cho, and H. Kim, 2000, Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications: *Electrochimica Acta*, v. 45, no. 25-26, p. 4211-4217.
- Mukerjee, S., S. Srinivasan, M. P. Soriaga, and J. McBreen, 1995, Role of Structural and Electronic Properties of Pt and Pt Alloys on Electrocatalysis of Oxygen Reduction: An

- In Situ XANES and EXAFS Investigation: *Journal of The Electrochemical Society*, v. 142, no. 5, p. 1409-1422.
- Pandolfo, A. G., and A. F. Hollenkamp, 2006, Carbon properties and their role in supercapacitors: *Journal of Power Sources*, v. 157, no. 1, p. 11-27.
- Paraknowitsch, J. P., and A. Thomas, 2013, Doping carbons beyond nitrogen: an overview of advanced heteroatom doped carbons with boron, sulphur and phosphorus for energy applications: *Energy & Environmental Science*, v. 6, no. 10, p. 2839-2855.
- Pels, J. R., F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Q. Zhu, and K. M. Thomas, 1995, Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis: *Carbon*, v. 33, no. 11, p. 1641-1653.
- Pérez-Cadenas, M., C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, and A. F. Pérez-Cadenas, 2009, Surface Chemistry, Porous Texture, and Morphology of N-Doped Carbon Xerogels: *Langmuir*, v. 25, no. 1, p. 466-470.
- Peuckert, M., T. Yoneda, R. A. D. Betta, and M. Boudart, 1986, Oxygen Reduction on Small Supported Platinum Particles: *Journal of The Electrochemical Society*, v. 133, no. 5, p. 944-947.
- Rajalakshmi, N., H. Ryu, M. M. Shaijumon, and S. Ramaprabhu, 2005, Performance of polymer electrolyte membrane fuel cells with carbon nanotubes as oxygen reduction catalyst support material: *Journal of Power Sources*, v. 140, no. 2, p. 250-257.
- Ralph, T. R., G. A. Hards, J. E. Keating, S. A. Campbell, D. P. Wilkinson, M. Davis, J. St-Pierre, and M. C. Johnson, 1997, Low Cost Electrodes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Performance in Single Cells and Ballard Stacks: *Journal of The Electrochemical Society*, v. 144, no. 11, p. 3845-3857.

- Sattler, M. L., and P. N. Ross, 1986, The surface structure of Pt crystallites supported on carbon black: Ultramicroscopy, v. 20, no. 1, p. 21-28.
- Schmidt, T. J., H. A. Gasteiger, G. D. Stäb, P. M. Urban, D. M. Kolb, and R. J. Behm, 1998, Characterization of High-Surface-Area Electrocatalysts Using a Rotating Disk Electrode Configuration: Journal of The Electrochemical Society, v. 145, no. 7, p. 2354-2358.
- Sealy, C., 2008, The problem with platinum: Materials Today, v. 11, no. 12, p. 65-68.
- Shah, R. K., 2007, Introduction to Fuel Cells, in S Basu ed., Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology: Springer New York, p. 1-9.
- Sharma, P., and T. S. Bhatti, 2010, A review on electrochemical double-layer capacitors: Energy Conversion and Management, v. 51, no. 12, p. 2901-2912.
- Sharma, R. K., and L. Zhai, 2009, Multiwall carbon nanotube supported poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/manganese oxide nano-composite electrode for super-capacitors: Electrochimica Acta, v. 54, no. 27, p. 7148-7155.
- Shi, R., L. Jiang, and C. Pan, 2011, A Single-Step Process for Preparing Supercapacitor Electrodes from Carbon Nanotubes: Soft Nanoscience Letters, v. 1, no. 1, p. 11-15.
- Simon, P., and Y. Gogotsi, 2008, Materials for electrochemical capacitors: Nat Mater, v. 7, no. 11, p. 845-854.
- Stamenkovic, V., T. J. Schmidt, P. N. Ross, and N. M. Markovic, 2002, Surface Composition Effects in Electrocatalysis: Kinetics of Oxygen Reduction on Well-Defined Pt₃Ni and Pt₃Co Alloy Surfaces: The Journal of Physical Chemistry B, v. 106, no. 46, p. 11970-11979.
- Stamenkovic, V. R., B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, and N. M. Markovic, 2007a, Improved Oxygen

- Reduction Activity on Pt₃Ni(111) via Increased Surface Site Availability: *Science*, v. 315, no. 5811, p. 493-497.
- Stamenkovic, V. R., B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. Wang, P. N. Ross, and N. M. Markovic, 2007b, Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces: *Nature Materials*, v. 6, no. 3, p. 241-247.
- Stojek, Z., 2002, The Electrical Double Layer and Its Structure, in F Scholz ed., *Electroanalytical Methods*: Heidelberg, Springer, p. 3-8.
- Stoller, M. D., S. Park, Y. Zhu, J. An, and R. S. Ruoff, 2008, Graphene-Based Ultracapacitors: *Nano Letters*, v. 8, no. 10, p. 3498-3502.
- Su, D. S., and R. Schlögl, 2010, Nanostructured carbon and carbon nanocomposites for electrochemical energy storage applications: *ChemSusChem*, v. 3, no. 2, p. 136-168.
- Tan, Y., C. Xu, G. Chen, Z. Liu, M. Ma, Q. Xie, N. Zheng, and S. Yao, 2013, Synthesis of Ultrathin Nitrogen-Doped Graphitic Carbon Nanocages as Advanced Electrode Materials for Supercapacitor: *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 5, no. 6, p. 2241-2248.
- Tarascon, J. M., and M. Armand, 2001, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries: *Nature*, v. 414, no. 6861, p. 359-367.
- van der Vliet, D., C. Wang, M. Debe, R. Atanasoski, N. M. Markovic, and V. R. Stamenkovic, 2011, Platinum-alloy nanostructured thin film catalysts for the oxygen reduction reaction: *Electrochimica Acta*, v. 56, no. 24, p. 8695-8699.
- van Veen, J. A. R., H. A. Colijn, and J. F. van Baar, 1988, On the effect of a heat treatment on the structure of carbon-supported metalloporphyrins and phthalocyanines: *Electrochimica Acta*, v. 33, no. 6, p. 801-804.
- Vasudevan, P., Santosh, N. Mann, and S. Tyagi, 1990, Transition metal complexes of porphyrins and phthalocyanines as

- electrocatalysts for dioxygen reduction: *Transition Met Chem*, v. 15, no. 2, p. 81-90.
- Wang, C., H. Daimon, Y. Lee, J. Kim, and S. Sun, 2007, Synthesis of Monodisperse Pt Nanocubes and Their Enhanced Catalysis for Oxygen Reduction: *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, no. 22, p. 6974-6975.
- Wang, X., X. Wang, L. Liu, L. Bai, H. An, L. Zheng, and L. Yi, 2011a, Preparation and characterization of carbon aerogel microspheres by an inverse emulsion polymerization: *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 357, no. 3, p. 793-797.
- Wang, Y., K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, and X. C. Adroher, 2011b, A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research: *Applied Energy*, v. 88, no. 4, p. 981-1007.
- Watanabe, M., H. Sei, and P. Stonehart, 1989, The influence of platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 261, no. 2, p. 375-387.
- Wiesener, K., D. Ohms, V. Neumann, and R. Franke, 1989, N4 macrocycles as electrocatalysts for the cathodic reduction of oxygen: *Materials Chemistry and Physics*, v. 22, no. 3-4, p. 457-475.
- Winter, M., and R. J. Brodd, 2004a, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?: *Chemical Reviews*, v. 104, no. 10, p. 4245-4270.
- Winter, M., and R. J. Brodd, 2004b, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?: *Chemical Reviews*, v. 104, no. 10, p. 4245-4270.
- Wroblowa, H. S., C. P. Yen, and G. Razumney, 1976, Electroreduction of oxygen: A new mechanistic criterion: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 69, no. 2, p. 195-201.

- Yang, L. et al., 2011, Boron-Doped Carbon Nanotubes as Metal-Free Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction: *Angewandte Chemie International Edition*, v. 50, no. 31, p. 7132-7135.
- Yeager, E., 1986, Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure: *Journal of Molecular Catalysis*, v. 38, no. 1-2, p. 5-25.
- Zapata-Benabithé, Z., F. Carrasco-Marín, J. de Vicente, and C. Moreno-Castilla, 2013a, Carbon Xerogel Microspheres and Monoliths from Resorcinol-Formaldehyde Mixtures with Varying Dilution Ratios: Preparation, Surface Characteristics, and Electrochemical Double-Layer Capacitances: *Langmuir*, v. 29, no. 20, p. 6166-6173.
- Zapata-Benabithé, Z., J. de Vicente, F. Carrasco-Marín, and C. Moreno-Castilla, 2013b, Synthesis, surface characteristics, and electrochemical capacitance of Cu-doped carbon xerogel microspheres: *Carbon*, v. 55, p. 260-268.
- Zhai, Y., Y. Dou, D. Zhao, P. F. Fulvio, R. T. Mayes, and S. Dai, 2011, Carbon Materials for Chemical Capacitive Energy Storage: *Advanced Materials*, v. 23, no. 42, p. 4828-4850.

CAPÍTULO VII

Adsorption of organic compounds in aqueous solution with activated carbons

Ana P. Carvalho

Universidade de Lisboa

1. Introduction

None of us can imagine how our daily life would be without a great number of personal care products or living without medicines that, fortunately nowadays can help to overcome from a simple headache to most severe diseases. Despite the unquestionable benefits of all of these products to the human health and wellbeing, in other situations, their ubiquitous use leads to undesirable problems, as for example, those related with water pollution.

Since the pioneer study of Stummm-Zollinger & Fair (1965) reporting the presence of steroids hormones in effluents of wastewater treatment plants, and especially after the detection of clofibric acid (metabolite of clorofibrate, the active ingredient of blood lipid regulators) in 64 drinking water samples collected in Berlin, in 1994 (Stan et al., 1994), the scientific community and the governmental entities started to consider this type of compounds as a threat for the environment and public health.

At present, pharmaceutical compounds are considered emergent pollutants and a great number of monitoring studies have been performed to assess their presence in the aquatic environment (Rivera-Utrilla et al., 2013; Rodriguez-

Mozaz et al., 2015). Although being detected at trace level (e.g. in the order of ng L^{-1} - mg L^{-1}) the potential noxious effect of these compounds have been demonstrated, drawing the attention of the authorities for this issue. In this sense, the report of the European Parliament and the Council for the Review of Annex X of the Directive 2000/60/EC on priority substances in the field of water policy (2012) included three pharmaceutical compounds (diclofenac, 17-beta-estradiol, 17-alfa-ethinylestradiol) in the watching list, being this a first step for a future regulation. The European Medicine Agency also expressed its concern about this problematic, recommending a 100 ng L^{-1} limit for all types of pharmaceuticals in surface water (Ternes & Joss, 2006).

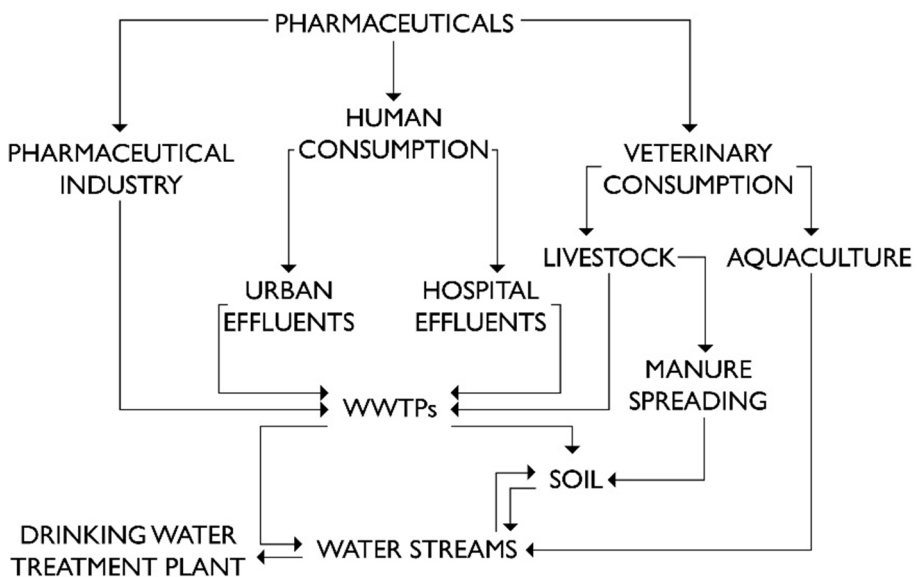


Fig. 1. Main routes of water streams pollution by pharmaceutical compounds and their metabolites.

The simplified scheme reproduced in Fig. 1 presents the main pathways by which pharmaceuticals enter in the aquatic environment due to the lack of effectiveness of the current wastewater treatment plants (WWTPs) to degrade these compounds.

Unlike PPCPs, pesticides have long been recognized as environmental and public health problems, being their limits and uses strictly regulated (Council Directive 80/68/EEC, 1979; European Parliament and the Council Directive 2000/60/EC, 2000). However despite all the efforts to control the amount of pesticides that are used for the continuous increase of crops yields, the fact is that these nasty compounds leach out from the soil reaching the surface and groundwater bodies. The recently published work by the group of Damià Barceló (Alonso et al., 2015) is an illustrative example of how pesticides are, as the authors mention, a "toxic heritage". The study was focused on pyrethroids, a class of insecticides for which carcinogenic, neurotoxic, immunosuppressive, and allergenic effects, as well as reproductive potential toxicity in mammals, were already suggested from the results of various studies (Jin et al., 2012; Scollon et al., 2011; Shafer et al., 2008). This particular class of insecticides are worldwide detected in surface water in concentrations in the order of ng L^{-1} (Amweg et al., 2006; Feo et al., 2010), and due to their hydrophobicity they can be easily absorbed and accumulated in animal tissues. The aim of the study developed by Alonso et al. (2015) was to go a step further, proving that mother dolphins transferred pyrethroids to their fetus through placenta. The analysis of the tissue samples of mother-fetus pair from wild dolphins from the Brazilian coast revealed that higher concentrations of pyrethroids were detected in the fetuses than in their respective mothers.

The effective removal of a large number of compounds with very different chemical nature is actually a great challenge to

water treatment plants (either wastewater or drinking water facilities), that can only be overcome through finding new solutions, which ideally must be easily implemented in the existing facilities. To fulfil this goal, the contribution of the scientific community is of paramount importance in various levels, namely in developing new materials or elucidating the mechanism of the process occurring in different stages of the WWTPs, thus allowing its further optimization.

WWTPs can involve up to three consecutive steps, as listed in Table 1. Unlike primary and secondary stages, tertiary treatment is not universally implemented although it would allow a more efficient degradation of recalcitrant pollutants, that is, compounds that fail to be degraded by the biological process. The effectiveness of some of the advanced processes to be implemented as a tertiary step are well documented in the literature, as is the case of photocatalysis using semiconductors like TiO_2 (Miranda-García et al., 2011, Wang et al., 2012). However, there are also studies pointing out that some of the processes occurring in the tertiary treatment can lead to the formation of even more noxious compounds than the pristine molecule. For example, chlorination with ClO_2 is effective to oxidize sulphonamides, macrolide-derived antibiotics, and estrogens (Huber et al., 2005), but in the case of functionalized drugs (e.g. acetaminophen), undesirable oxidation products might be obtained (Pinkston & Sedlak., 2004).

As specified in Table 1, adsorption onto activated carbons is one of the end-of-pipe technologies, and has the advantage of being easily implemented, allowing the removal of a great number of micropollutants (Li et al., 2011). When highly polluted influents arrive at WWTPs activated carbons are also employed in early steps of the wastewater treatment process, aiming the preservation of the microorganisms operating in the secondary treatment.

Adsorption of organic compounds in aqueous solution...

	Process	Effluent quality
Primary or pre-treatment	Sedimentation and primary clarifiers Screening out coarse solids and other floating materials Skim off oil, grease and fat	Not applied
Secondary or biological	Microorganisms remove biodegradable soluble organic substances Clarification	Suitable for discharge into surface waters, restricted irrigation and some industrial applications
Tertiary	Disinfection with UV radiation, ozone or chloride and/or advanced water treatment technologies (i.e. activated carbons adsorption and advanced oxidation processes)	May be sufficiently clean to become a reclaimed water source which may be reused as groundwater for irrigation purposes (i.e. agricultural, golf course, green way or park)

Table 1. Treatment processes made in each step of municipal wastewater treatment plants.

Among the available technologies, the use of granular activated carbon columns is one of the most used in the tertiary treatment. Furthermore, the application of activated carbons in hybrid technologies is becoming increasingly explored. Actually, it was already demonstrated that the addition of powdered activated carbon to the ultrafiltration membrane module of a membrane bioreactor allowed to achieve high removal percentages of erythromycin and carbamazepine, both hydrophilic and resistant to biological degradation medicines (Nguyen et al., 2012)

In drinking water treatment plants, the technologies based on adsorption onto activated carbons are present in

various stages of the process, allowing the adsorption of unwanted compounds onto the carbons and consequently decrease their concentration to values below the analytical quantification limits. An illustrative example of the advantage of the use of activated carbon filtration is the study developed by Kim et al. (2007) in a drinking water plant of Seoul, where the drastic reduction of ibuprofen concentrations of the 15 ng L⁻¹ concentration detected in the influent to quantification limits has proved to be linked to the use of granular activated carbon filtration.

2. Activated carbons

Activated carbons are the preferred adsorbents for the adsorption processes implemented in WWTPs since these materials combine a highly developed porous network (specific surface areas and pore volumes) with the presence of surface functionalities resulting from the presence of heteroatoms, i.e., atoms other than carbon (Banosz & Ania, 2006; Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006). The pore network of these materials is, in general, constituted by a large percentage of micropores ($\phi < 2$ nm (Thommes et al., 2015)) that are known to be active sites for the adsorption of most organic pollutants. The presence of a mesopore network is important to allow the diffusion of the organic molecules towards the inner structure of the adsorbents. For this reason, mesopores ($2 \text{ nm} < \phi < 50 \text{ nm}$) are also known as transport pores.

Another advantage of activated carbons is their versatility of forms, shapes and structures. In the case of water remediation technologies the most used forms are powder (PAC) and granular (GAC) activated carbons, but monoliths, fibers and cloths are also important forms to be applied, namely, in gas adsorption processes.

Activated carbons can be prepared from a large number of precursors that must present several characteristics. First of all, they must have a high carbon content and low amount of inorganic matter. Simultaneously the precursor must be available in large quantities and be the cheapest possible due to the low yield of the activation procedure, that is why commercial activated carbons are produced mainly from coal (see for example the website of Cabot-Norit: <http://www.cabotcorp.com/solutions/products-plus/activated-carbon>). The other widely used precursor is coconut husk, since it allows the preparation of high density carbons, as it is for example the case of the granular carbon GCN 830 commercialized by Cabot-Norit. According to the datasheet available on <http://www.cabotcorp.com/solutions/products-plus/activated-carbon/granulated>, this material has an apparent density of 510 kg m^{-3} . Along with the specific surface area, density must also to be considered when selecting a carbon to be applied in a large scale process.

Besides the two raw materials mentioned above, a considerable number of studies in the literature report the use of industrial and agricultural biomass residues as precursors of activated carbons. The main goal of these studies is to transform a renewable biomass, which in most of the cases is an industrial waste problem, into a product that can be applied, for example, in environmental remediation processes. Some of the wastes that have been transformed into activated carbons with similar, or even better, properties and performances for liquid phase adsorption that those obtained with commercial carbons are: olive stones (Rodríguez-Valero et al., 2001; Ubago-Pérez et al., 2006), peach stones (Cabrita et al., 2010); orange peel (Foo & Hameed, 2012); sisal (Mestre et al., 2011), coffee grounds (Kante et al., 2012; Reffas et al., 2010), and cork (Mestre et al., 2007; 2014b).

The conventional preparation procedures for the manufacturing of activated carbons are the physical (thermal) and chemical activation. Details concerning this subject can be found in various reviews and in the textbook of Marsh & Rodríguez-Reinoso (2006). The most commonly reported activating/oxidizing agents for physical activation are steam (Budinova et al., 2006; Mestre et al., 2014b) and CO_2 (Veksha et al., 2016). Regarding chemical activation, several compounds can be employed, being H_3PO_4 , (Reffas et al., 2010; Romero-Anaya et al., 2012; Veksha et al., 2016), ZnCl_2 (Kante et al., 2012), KOH , (Mestre et al., 2014b, 2015; Wang & Kaskel, 2012) and K_2CO_3 (Mestre et al., 2007, 2011, 2014b, 2015) those more extensively explored in the studies reported in the literature.

The characteristics of the materials, namely texture, surface chemistry and density can be controlled by the precursor, the activation methodology and through the variation of a great number of experimental parameters. This is an enormous advantage of these materials that allows to customize the carbon to obtain a high performance for a specific process.

More recently, less conventional preparation methodologies have been explored. Fechler et al. (2013) prepared aerogel-like carbons with high apparent surface area (up to $673 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), allied with a developed mesopore network, by hydrothermal carbonization of glucose in the presence of eutectic salt mixtures. The best results were obtained for the system lithium chloride/zinc chloride. The hydrothermal treatment was made at $180 \text{ }^\circ\text{C}$ overnight.

A different approach was followed in the study developed by Wang et al., 2010, in which the lignocellulosic raw material (rice husk) was treated with concentrated sulfuric acid to extract the saccharic units. The hydrochar obtained after polymerization of the sugars in acid media was chemically activated with H_3PO_4 or KOH , leading to materials exhibiting

specific surface areas of, 2700 m² g⁻¹ and 2488 m² g⁻¹, respectively.

The activation of sucrose derived hydrochars with spherical morphology allowed Mestre et al. (2015) to prepare materials with different textural and morphologic properties, depending on the activation agent used. KOH lead to sponge-like materials with specific surface areas reaching ~2500 m² g⁻¹ but with very low density. When K₂CO₃ was used the porosity development was not so high (~1400 m² g⁻¹) but the spherical morphology was retained, leading to porous materials with very high density (Mestre et al., 2014c).

In the particular case of carbon materials prepared at low to moderate temperatures (< 600 °C) or derived from precursors with high percentage of inorganic matter, before assessing their potentialities as adsorbents for water remediation purposes, it is important to assure that there is no leaching of undesirable contaminants for the media. In this sense, metals mobility through leaching tests must be made to evaluate the possible toxicity that could arise from the use of the materials. According to standard procedures (European Standard EN 12457-2) the sample must be mixed with ultrapure water for 24 h using a liquid to solid ratio of 10 dm³ kg⁻¹. The leached must be analyzed by atomic absorption spectrophotometry to evaluate the amount of several elements, such as Hg, Mn or Pb. To draw conclusions about a potential toxicity of the carbon material the results must be compared with the values reported on the European Council Decision 2003/33/EC.

The leaching of noxious organic compounds that can occur when carbons have high volatiles amounts must also be considered. In the study developed by Galhetas et al. (2015) the authors address this issue evaluating the total organic carbon (TOC) of the leachates obtained as described above for the metals mobility assays. Since the TOC values measured were below the quantification limit of the method used (1.0 mg

dm⁻³), the authors considered the use of the tested samples for liquid phase assays. Even though this was a simple approach to assess the possible contamination with organic compounds due to the use of carbon materials, it is not a common practice.

3. Adsorption from solution - batch assays

Studies of adsorption from aqueous solutions in batch reactors are relatively easy to be implemented and, as schematized in Fig. 2, comprise four major steps.

Even though the first step is obvious, it was introduced in the scheme to highlight the importance of some preliminary tests that have to be done in most of the cases. Before start any study it is mandatory to perform blank experiments to rule out the possibility of the pollutant being adsorbed in the walls of the vial, or, if magnetic stirring is to be used, in the magnetic stirrer. The first test is especially important in the case of dyes and metals adsorption assays since in relatively low concentration these species can be effectively adsorbed by the glass surface of the vials.

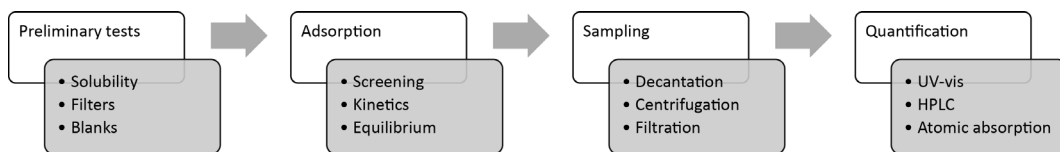


Fig. 2. Scheme of the major steps of batch adsorption studies.

During the adsorption step it is essential to guarantee that the assays are made under constant temperature and continuous stirring. When a magnetic stirrer is used, the temperature is normally controlled with a thermostatic bath; while when an orbital shaking apparatus is the option to stir

the mixtures the control of the temperature is made, in most of the cases, controlling the laboratory ambient temperature.

The third step requires different approaches, depending on whether granular or powder carbons samples are being used. For granular samples, a simple decantation is normally adequate to recover the liquid phase and to further quantify the solute remaining in the solution. However if the assay is focused on a powdered carbon, the separation methodology is a centrifugation or a filtration, usually with syringe filters. This last option is always preferable, especially in the case of kinetic assays, but to be applied it must be previously optimized, i.e. it has to be proved that the filter does not retain the pollutant to be quantified.

The final step is the quantification of the pollutant remaining in solution after the contact with the adsorbent. Several analytical techniques can be used, being UV-vis spectrophotometry, HPLC and atomic absorption the most reported ones, which obviously have to be optimized before starting the experiments. Once the equilibrium concentration is known, the uptake is calculated using eq. 1

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{W} V \quad (\text{eq. 1})$$

where q_t is the amount (mg g^{-1}) of compound adsorbed at time t , C_0 is the initial concentration (mg dm^{-3}) and C_t the concentration at time t (mg dm^{-3}), V is the volume (dm^3) of the adsorbate solution, and W is the weight (g) of dried carbon.

Regarding the planning of the assays, it is usual that, as schematized in Fig. 3, the study starts with screening assays to establish the experimental conditions (mass of carbon, and concentration and volume of pollutant solution) that allow an incomplete removal of the pollutant, which is mandatory

to correctly perform the kinetic assays. In fact, if the solute is completely removed from the solution, the equilibrium $specie_{\text{solution}} \leftrightarrow specie_{\text{adsorbed}}$ is no longer present. For these screening assays it is common to use a 24 h contact time, or higher if using GAC, and/or in the case of slow adsorption processes.

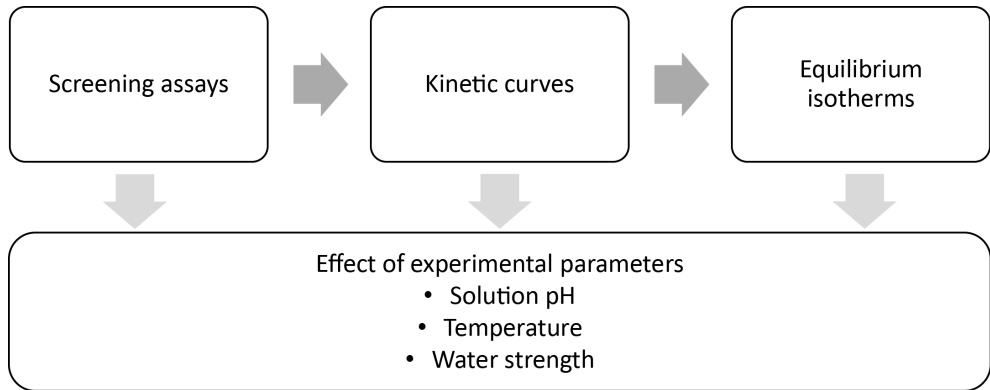


Fig. 3. Common working plan for batch adsorption studies in solution.

Kinetic results give important information to an eventual application of the system in a larger scale and, for academic studies, allow to determine the time that a given system needs to reach equilibrium and gives insights into the mechanism of the adsorption process. The equilibrium experiments are usually the last step of the process, i.e., the assays that allow to obtain the adsorption isotherms and consequently the adsorption capacity.

From the analysis of kinetic and equilibrium results using several theoretical models (see the most relevant ones in Table 2), important information concerning the mechanism of the adsorption process can be obtained. However, deeper insights can only be achieved when the results are analyzed along with the properties of the carbon and the

physico-chemical properties of the target compound. The adsorption from solution is, in fact, a complex process that is strongly dependent on many factors including texture (specific surface area and pore size distribution) and surface chemistry (functional groups) of the carbon, properties of the target molecule (e.g. solubility, speciation, molecular dimensions), and the operating conditions (e.g. solution pH and temperature), including the properties of the solvent used, as it will be illustrated in the case studies presented in the following paragraphs.

Model	Non-linear form	Linear form	Reference
Kinetic			
Pseudo-first order	$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) t$	Ho, 2006
Pseudo-second order	$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t$	Ho, 2006
<i>Parameters: k_1 - pseudo-first order rate constant (h^{-1}), k_2 - pseudo-second order rate constant ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$), q_e and q_t - adsorbate uptake (mg g^{-1}) at equilibrium and at time t (h).</i>			
Isotherm			
Langmuir	$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$	Langmuir, 1918
Freundlich	$q_e = K_F (C_e)^{1/n}$	$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$	Freundlich, 1906
<i>Parameters: q_e – uptake at equilibrium (mg g^{-1}), b – Langmuir constant ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$), K_F – Freundlich constant ($\text{mg}^{1-1/n} (\text{dm}^3)^{1/n} \text{g}^{-1}$), n – Freundlich exponent, q_m - monolayer adsorption capacity (mg g^{-1}), C_e – solution concentration at equilibrium (mg g^{-1}).</i>			

Table 2. Most commonly used kinetic and isotherm models in their non-linear and linear forms.

3. 1st case study – Effect of texture: iopamidol adsorption

This study was developed by Mestre et al. (2014a) and illustrates the importance of a deep textural characterization of the carbons, namely concerning the microporosity, to understand the mechanism of the adsorption from solution. At the same time, it is also an example of the interdisciplinary character needed in most cases to elucidate the complexity of the phenomenon.

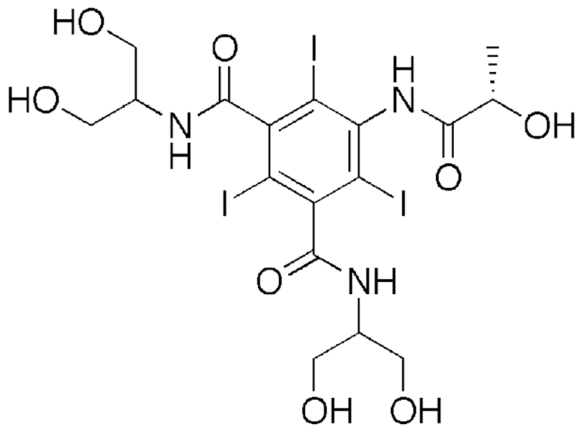


Fig. 4. Molecular structure of iopamidol.

The work was focused on the adsorption of iopamidol (Fig. 4), an iodinated contrast media (ICM) that allows blood vessels and other non-bony tissues to be more clearly seen in X-ray examination. This type of compounds has special importance in the diagnosis of certain disorders as, for example, heart or brain diseases.

The annual consumption of ICM reaches very high values since for a clinical exam intravenous doses up to 200 mg are used, and according to Christiansen (2005) it is estimated that approximately 75 million doses of ICM are given worldwide each year. Having this information in mind, and also the fact that ICM are highly water soluble compounds (in the particular case of iopamidol water solubility is $> 200,000 \text{ mg dm}^{-3}$ (Mestre et al., 2014a) designed to have high biochemical stability, they are excreted mainly in non-metabolized form, one could anticipate that the common water treatment technologies would fail to

degrade this class of medicines. In fact, ICM have been detected worldwide in sewage and wastewater effluents in concentrations in the order of mg dm^{-3} (Kormos et al., 2011) and even in potable water concentrations of 0.244 mg dm^{-3} were detected (Kormos et al., 2009).

Regarding the efficiency of activated carbons to eliminate iopamidol from aqueous media available literature does not allow to draw consistent conclusions, since in three WWTPs located in Germany, registered iopamidol elimination in GAC filtration facilities ranged from 8% up to 78% (Kormos et al., 2011).

In this context, the objective of the study carried out by Mestre et al. (2014a) was to evaluate the influence of the textural characteristics of activated carbons on the iopamidol adsorption mechanism. To achieve this goal the authors used two commercial carbons (NS and VP) and three lab-made carbons, prepared from chemical activation of sisal with KOH (samples S1, S2 and S3). The textural properties of the materials are summarized in Table 3. The possible influence of the surface chemistry was discarded since, although the lab-made carbons are slightly acid carbons ($\text{pH}_{\text{PZC}} \sim 6.5$) and commercial samples have basic surface properties ($\text{pH}_{\text{PZC}} \sim 10$), at the iopamidol dissolution pH (~ 5) all the samples have identical surface net charge and the compound is in its neutral form ($\text{pK}_a 10.7$).

Sample	A_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	α_s Method			V_{meso}^4 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
		V_{micro}^1 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{ultra}^2 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{super}^3 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	
CP	907	0.40	0.16	0.24	0.03
VP	758	0.30	0.15	0.15	0.13
S1	564	0.22	0.17	0.05	0.01
S2	752	0.31	0.15	0.16	0.02
S3	615	0.23	0.10	0.13	0.08

$^1V_{\text{micro}}$ – total micropore volume ($\phi < 2 \text{ nm}$); $^2V_{\text{ultra}}$ – ultramicropore volume ($\phi < 0.7 \text{ nm}$).

$^3V_{\text{super}}$ – supermicropore volume ($0.7 < \phi < 2 \text{ nm}$); $^4V_{\text{meso}}$ – mesopore volume ($2 < \phi < 50 \text{ nm}$): difference between the volume adsorbed at $p/p^0 = 0.975$ and V_{micro} .

Table 3. Textural properties of the commercial and sisal-derived carbons. The microporosity was analyzed applying the α_s method using the reference isotherm reported by Rodríguez-Reinoso et al. (1987). (Adapted from Mestre et al., 2014a).

The adsorption kinetic results (Table 4) reveal that the textural properties of the carbons do play a determinant role in the adsorption of iopamidol. In one hand, the results of the two commercial carbons pointed out that, in the experimental conditions used, the presence of a developed mesopore network allows a quicker adsorption process, since the time needed for the essentially microporous sample (CP) to reach equilibrium was four times longer than that of carbon VP. On the other hand, regarding the removal efficiency, the performance of the samples were quite distinct, with the commercial carbons showing considerable higher iopamidol uptakes than any of the lab-made carbons. The almost negligible uptake of sample S1 revealed that a micropore network composed only by narrow micropores (ultramicropores) does not promote the adsorption of this

compound, which is achieved only when wider micropores (supermicropores) are present.

Sample	Pore network	Micropore network	Time to reach equilibrium (h)	q_e (mg g ⁻¹)
CP	micro	ultra+super	17	122.9
VP	micro+meso	ultra+super	4	115.5
S1	micro	ultra	n.a.	6.4
S2	micro	ultra+super	n.a.	37.5
S3	micro+meso	ultra+super	n.a.	40.1

n.a.- not available; to determine contact time to reach equilibrium the authors obtained limited iopamidol uptake values between 1 h and 4 days; Experimental conditions: 120 mg dm⁻³; 6 mg of carbon; 9 cm³ of solution; 30 °C.

Table 4. Summary of the textural characteristics of the samples, and some data from kinetic adsorption assays: time to reach equilibrium and iopamidol uptake at equilibrium (q_e) calculated by the pseudo-second order kinetic model in the case of commercial carbons and after 4 days of contact time for sisal derived carbons.

To interpret these data the authors used DFT calculations to assess the molecular dimensions of iopamidol. The values corresponding to the lowest energy conformation are presented in Table 5, showing that the critical dimension for iopamidol diffusion is 0.6 nm. This value is in fact, quite close to the maximum width considered in the literature for narrow micropores (ultramicrospheres: $\phi < 0.7$ nm (Thommes et al., 2015)), what indicates that the access of iopamidol to the ultramicrospheres must have considerable steric limitations. In other words, the result explained the negligible removal of iopamidol attained with sample S1.

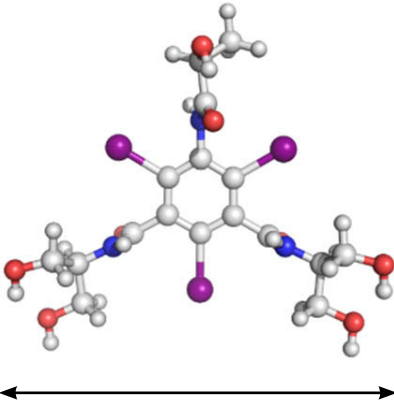
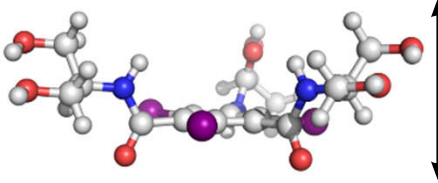
Lateral distance	Height
	
1.5 nm	0.6 nm (critical dimension)

Table 5. Dimensions of the lowest energy conformation of iopamidol molecule (Mestre et al., 2014a).

At this point the authors made a first attempt to correlate the iopamidol uptake and the textural parameters considering the volume of mesopores and wider micropores (supermicropores). As displayed in Fig. 5, it seems that, in the experimental conditions used in the kinetic assays, the iopamidol uptake at equilibrium is linearly correlated with the values of $V_{\text{super}} + V_{\text{meso}}$, although a higher uptake would be expected in the case of sample S3.

The equilibrium results reported in this study revealed very different behaviors for the commercial and the two sisal-derived samples assayed (S2 and S3). Actually, while the isotherms obtained with carbons CP and VP are typically L curves according to the Gilles classification (Giles et al., 1960), the results obtained with the lab-made carbon are two-step isotherms, as schematized in Fig. 6.

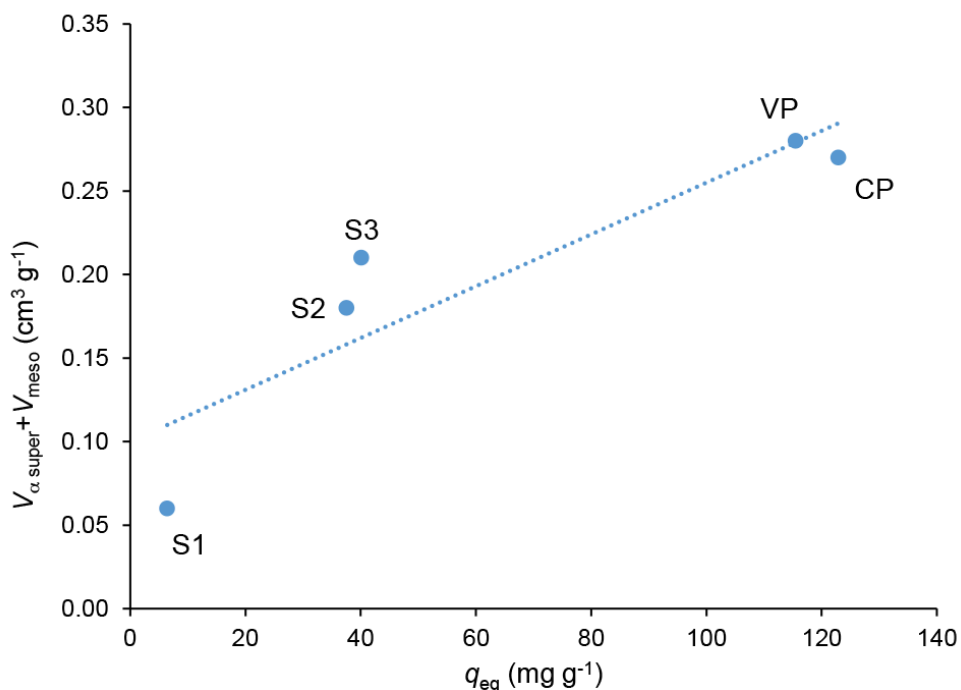


Fig. 5. $V_{\alpha\ super} + V_{meso}$ values of the activated carbon samples versus iopamidol uptake at equilibrium (120 mg dm^{-3} ; 6 mg of carbon; 9 cm^3 of solution; $30\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Two-step isotherms are not frequently reported in the literature, being usually associated to the adsorption of surfactants in solids (Jonsson et al., 1998) or pesticides in soils (Czinkota, et al., 2002). This type of isotherm was also reported by Blázquez, et al. (2010) for the adsorption of metal ions in biosorbents, and to analyze the data the authors considered a two-step Langmuir type isotherm, that is, the Langmuir equation in its linear form (see Table 2) was fitted independently to the data of each step.

The same approach was considered to analyze the iopamidol results, allowing the assessment of the iopamidol monolayer capacity in each of the carbons tested. The values

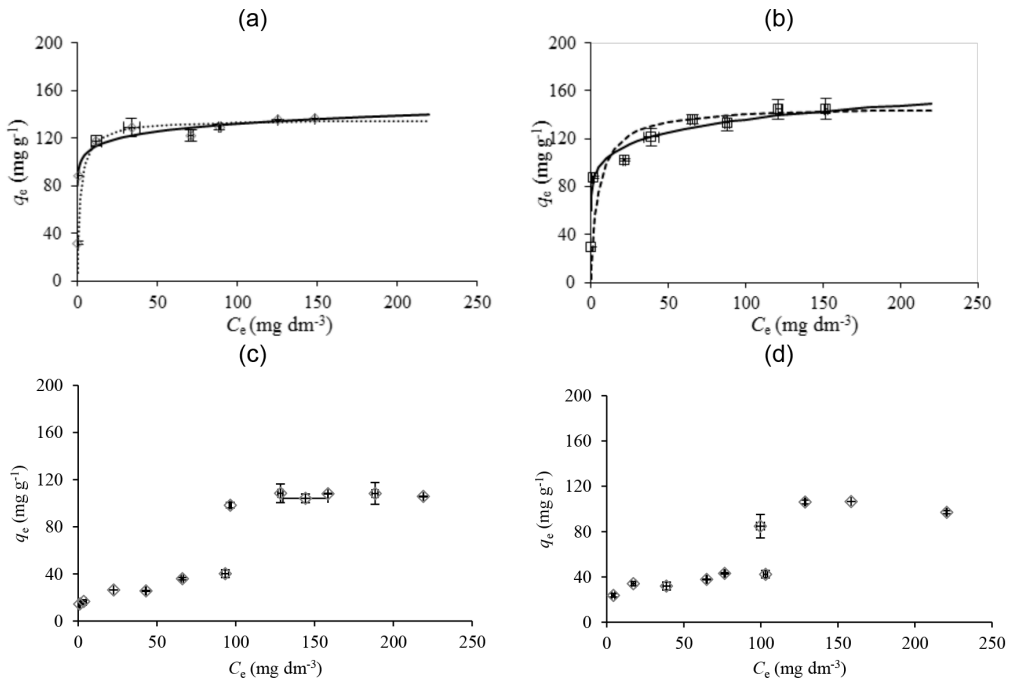


Fig. 6 . Iopamidol adsorption isotherms on the samples CP (a), VP (b), S2 (c) and S3 (d). Reprinted from reference Mestre et al. (2014a) with permission from Elsevier.

reported are reproduced in Table 6. Assuming the q_m values obtained for the second step as characteristic of the iopamidol adsorption capacity of the sisal-based carbons, it can be concluded that the results compare favorably with those of the commercial carbons.

Sample	Data	q_m (mg g^{-1})
CP	All	135.5
VP	All	147.0
S2	1 st step	40.7
	2 nd step	112.4
S3	1 st step	44.6
	2 nd step	105.3

Table 6. Monolayer adsorption capacity of iopamidol for commercial carbons (CP and VP) and sisal-derived materials (S2 and S3).

The two-steps isotherms obtained with the lab-made samples allowed the authors to explain the difference in iopamidol uptake observed in the kinetic assays. The lower value presented by the sisal-derived samples is due to fact that the experimental conditions of the kinetic assays corresponds to the last point of the first step of the isotherm.

To explain the different isotherms configurations was more complex because, the two-step isotherm an unusual result for the adsorption of pharmaceuticals in activated carbons, was more complex.

Since these type of isotherms have been reported for the adsorption of surfactants, and above a certain concentration these species tend to form aggregates, the authors carried out conductivity measurements of iopamidol solutions in the concentration range used to define the isotherms (0 – 250 mg dm^{-3}). The results showed an accentuated decrease of the molar conductivity of the solution up to 50 mg dm^{-3} , after what an almost undetectable decay of the conductivity values was observed, suggesting molecular aggregation for higher iopamidol concentrations ($\geq 100 \text{ mg dm}^{-3}$).

Considering that the results of the conductivity assays pointed out that at least two iopamidol molecular species could

be present in the working concentration range, and the fact that in both isotherms, q_m (2nd step) $\sim 3 x_m$ (1st step), the authors extended the molecular dimension calculations to iopamidol aggregates, namely, dimers and trimers. The results reported are presented in Table 7. The results also proved that dimers and trimers are linked with lower Gibbs energies indicating that the molecule tends to forms aggregates, thus the higher concentrations of monomer occur only in diluted solutions.

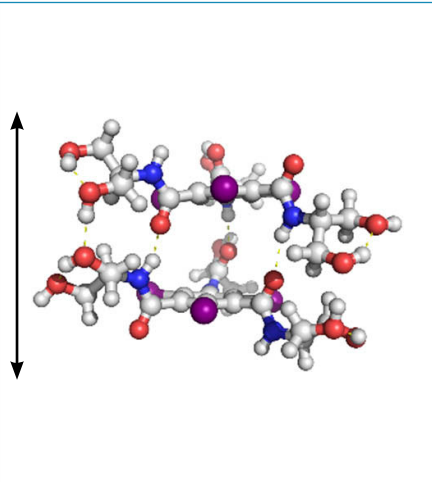
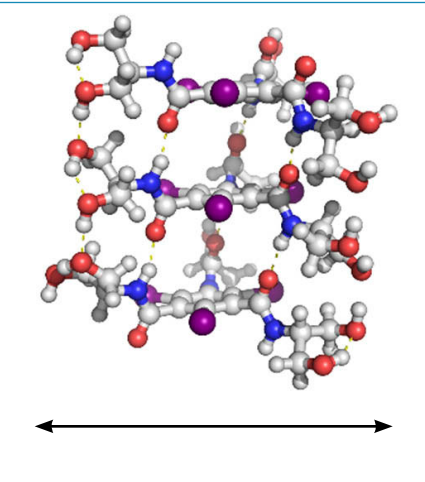
Aggregate	
Dimer	Trimer
	
1.2 nm	nm

Table 7. Critical dimension of the lowest energy conformation of iopamidol dimer and trimer (Mestre et al., 2014a).

Considering that all the three iopamidol species are present in solution, it became evident that the carbons textural characteristics must play an important role in the adsorption process of this compound. To verify this hypothesis the authors performed a detailed characterization of the microporosity through CO₂ adsorption isotherms at 0 °C. To

obtain the micropore size distributions the authors followed the methodology proposed by Pinto et al. (2010). The results are reproduced in Fig. 7 along with the critical dimensions of the iopamidol species and the micropore volume accessible to each specie. This combination of results revealed that in the case of carbons CP and VP, the three iopamidol species have no steric hindrances to access their micropore network. However, in the case of sisal-derived carbons only the monomer can diffuse into the micropore system of the samples, which will correspond to the first step of the isotherm. The second step of the isotherms corresponds to the adsorption of dimer and trimer species in larger porosity, in line with the relation between the q_m values of the first and second step of the isotherms mentioned before.

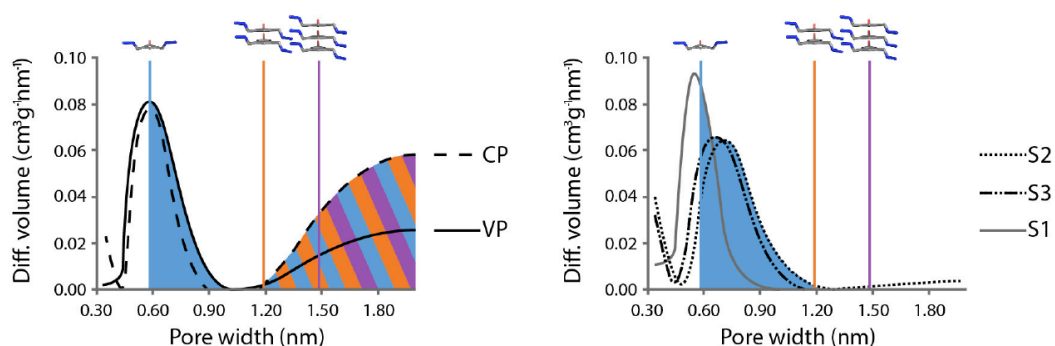


Fig. 7. Micropore size distributions obtained from the CO₂ isotherms on commercial carbons (CP and VP) and sisal-derived carbons (S1, S2 and S3), following the method described in (Pinto et al., 2010). Critical dimensions and micropore volume accessible to iopamidol species are also presented. (Adapted from Mestre et al., 2014a).

As a final conclusion, the authors pointed out the importance of combining different approaches to explain an uncommon two-step isotherm configuration that seems to be related with the lack of micropores wider than 1.2 nm.

A detailed characterization of the micropore structure has also proved to be important to rationalize the results of other

compounds adsorption. This approach was followed by the same group of authors to rationalize the ibuprofen adsorption data onto cork-derived carbons (Mestre et al., 2006, 2014b) and of acetaminophen and iopamidol adsorption onto sucrose derived carbons (Mestre et al., 2015)

4. 2nd case study – Effect of pH, solubility and temperature: fluroxypyr and acetamoniphen adsorption

This case study demonstrates the influence of pH, solubility, and temperature in the mechanism of adsorption from solution processes. The study was developed by Pastrana-Martínez et al. (2009) and was focused on the adsorption of an herbicide (fluroxypyr) onto carbons with different morphologies (activated carbon fiber and cloth).

The use of herbicides and pesticides is of fundamental importance to achieve large crop yields, needed to feed the continuously growing world population. Due to its extensive use, and to leaching effects, this type of compounds is detected in the aquatic environment and since they can pose

risks to the environment and humans, in most of the cases, the maximum amount allowed in different media is regulated. Regarding herbicides, according to the European Directive 98/83/EC the maximum concentration allowed for drinking water is 0.1 mg dm⁻³. (EU, Concil Directive 98/83/EC, 1998).

Fluroxypyr (Fig. 8) is an extensively used herbicide in

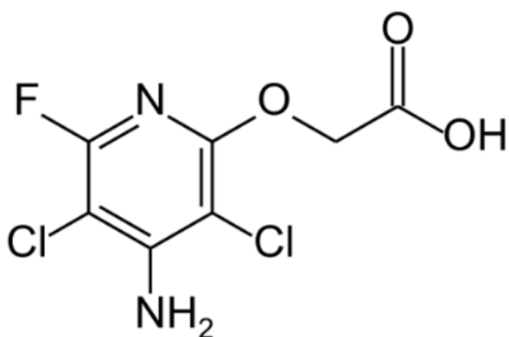


Fig. 8. Molecular structure of fluroxypyr.

the control of the proliferation of broadleaf weeds in, for example, olive trees fields. Its toxicity was assessed by the Environmental Protection Agency of USA (EPA, 1998), and although it is classified as “not likely” to be human carcinogen, toxic assays in rats proved its nephrotoxicity.

The results of the fluroxypyr adsorption equilibrium assays at 25 °C on the two carbons tested (ACF-activated carbon fiber; ACC-activated carbon cloth) are presented in Fig. 9(a) revealing that the adsorption capacity values, q_m , assessed by the fitting of the Langmuir equation to the experimental data are consistently higher in the case of sample ACC, in line with the higher micropore volume of this material ($0.913 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), in comparison with that of ACF ($0.734 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). From this graphic it is also clear that the solution pH increase has a marked effect on the monolayer capacity values which significantly decrease, especially between pH 2 and 7.

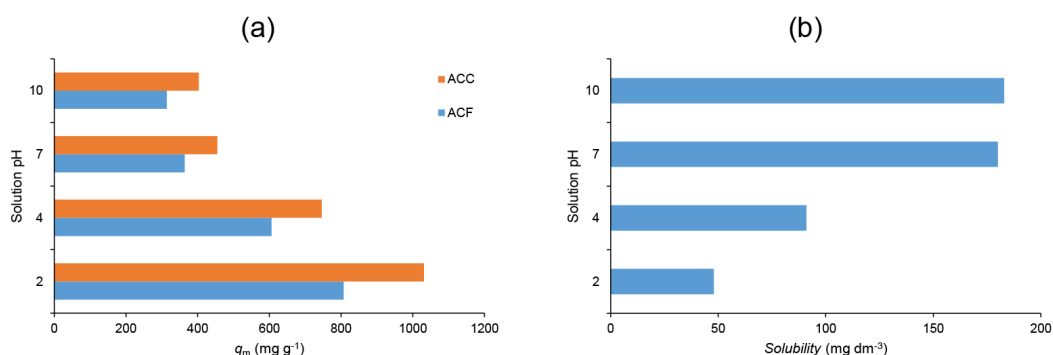


Fig. 9. Fluroxypyr (a) monolayer adsorption capacities of ACF and ACC and (b) solubility, at 25 °C for different pH values. Data from Pastrana-Martínez et al. (2009).

The authors explained these results demonstrating that fluroxypyr solubility (Fig. 9(b)) significantly increases as pH increases. Solubility is, in fact, a major parameter that controls the adsorption mechanism, since higher solubility results from

strong interactions between the adsorbate and the solvent (normally water) molecules that hinder the interactions of the specie with the carbon's surface functionalities or, in other words, disfavors adsorption.

Besides the particular case of this study, there are several works in the literature reporting the dependence of the adsorption process with the pollutant solubility (Galhetas et al., 2014; Mestre et al., 2014b). For example, in the study developed by Gallhetas et al. (2014), slower adsorption rates were observed for caffeine removal when compared with those obtained for the adsorption of acetaminophen, in line with the much higher solubility of caffeine (30 g dm^{-3} , Mestre et al., 2012) compared to that of acetaminophen (17.39 mg dm^{-3} (Granberg & Rasmuson, 1999)). Regarding the adsorption capacity, in almost all the cases a higher monolayer capacity was also achieved with caffeine. To interpret the results the authors also took into account the relationship between the microporosity characteristics of the carbons and the molecular dimensions of both compounds, being the smaller critical dimension of caffeine (0.45 nm) an additional factor that favors molecules packing inside the pore network.

To understand the accentuated difference of the solubility with the pH Pastrana-Martínez et al. considered the speciation diagram of the fluroxypyr, which demonstrates that the compound remains undissociated only up to pH 2. As the pH reaches higher values, the deprotonation of the carboxylic group occurs, followed by the amino group, leading to the formation of mono and di-negatively charged species, that obviously can establish progressively stronger interaction with the water molecules, thus explaining the increase of the solubility.

The importance of the speciation diagram goes far beyond the interpretation of solubility values. In fact, this is an essential information to understand the mechanism of adsorption from solution, especially when weak electrolytes

(e.g. most pharmaceutical compounds) are considered. The pH is actually, a critical factor of the process because it controls not only the nature of the specie present in solution, but also the surface chemistry of the carbon due to the dissociation of the surface functionalities. The carbon surface can be either positively ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ ($\text{pH}_{\text{PZC}} - \text{pH}$ at the point of zero charge) or negatively ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$) charged, thus at a given pH, the carbon surface and the adsorbate species can present similar or opposite charges.

With this information in mind, and knowing that the pH_{PZC} of the carbons ACF and ACC tested by Pastrana-Martínez et al. present values of, respectively, 7 and 8, it becomes evident that depending on the solution pH, dispersive interaction between the graphene layers and nondissociated specie or electrostatic attractions/repulsions can occur, as systematized in Table 7.

	pH			
	2	4	7	10
Fluoroxypyr specie	HFlu	Flu ⁻	Flu ⁻	Flu ⁻ ⇌ Flu ²⁻
ACF surface charge	++	++	+/-	- -
ACC surface charge	++	++	+ (low)	- -
Interaction	Dispersive	Electrostatic attraction	Electrostatic repulsion	Electrostatic repulsion
Adsorption	high	high	low	low

Table 7. Charges of the fluoroxypyr specie and carbons ACF and ACC at different pH, predominate interaction present in the system and how it affects the adsorption process.

The observed monotonous decrease of fluoroxypyr adsorption onto ACF and ACC, as the pH turned progressively more basic, can then only be explained considering the combined effect of the solubility and the different interactions

that arise from the various possible combinations of charges present in each of the solution pH assayed, pointing out the complexity of the adsorption process. In the literature there are many more examples of studies evidencing the influence of the solution pH on the adsorption process of organic compounds onto carbons (Ji et al., 2009; Mestre et al., 2007, 2009; Zhang et al., 2014).

Pastrana-Martínez et al. also evaluated the influence of the temperature on the adsorption capacity of ACF and ACC for fluoxypyr. The authors carried out assays at 25 °C and at 40 °C, at the different pHs previously mentioned. The results obtained showed that the increase of the temperature was consistently related with a decrease of the adsorption capacity. This is the expected result since adsorption, being a spontaneous phenomenon, which results in an entropy decrease, according to thermodynamic principles must be an exothermic process, thus disfavored as the temperature increases ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). However, regarding adsorption from solution, there are numerous examples in the literature that, in contrast with the results reported in the study herein described, demonstrate that the increase of temperature leads to higher adsorption capacity (Acemioğlu, 2004; Aksakal & Uçun, 2010; Galhetas et al., 2014, 2015; Guedidi et al., 2013; Kyzas et al., 2012; Mestre et al. 2007; Yu & Luo, 2014).

To explain these thermodynamically unexpected results two hypothesis have been proposed. Some authors consider that the increase of temperature results in a higher mobility of the molecules, favoring the diffusion of the species towards the narrowest porosity of the solid (Kyzas et al., 2012; Terzyk, et al., 2003; Ramos et al., 2010), while others consider the occurrence of some interactions of chemical nature in the adsorption process (Aksakal & Uçun, 2010; Galhetas et al., 2014; Mestre et al, 2007).

A study recently developed by Galhetas et al. (2015) on the adsorption of acetaminophen on four activated carbons with different surface chemistry and micropore size distribution brought a new proposal to explain the dependence of the adsorption capacity with the temperature. In the set of carbons tested, the authors found all the possible dependences, i.e., increase, decrease or no change of the acetaminophen adsorption capacity when the temperature was raised from 20 °C up to 40 °C. As the critical dimension of acetaminophen is 0.44 nm, from the micropore size distributions it was not expected that the samples would present different behaviors, since no hindrance to the diffusion towards the adsorption sites was expected.

However, the micropore network characteristics of the carbons must be related with the phenomenon; in fact, the thermodynamic behavior was observed when a continuous micropore size distribution was present, but not when the carbon present a micropore size distribution covering a restricted range of the microporosity or when the maximum was centered at pores with width of 0.44 nm and 0.52 nm.

To support their hypothesis, the authors needed to prove that in the adsorption phase, besides de acetaminophen monomer, other species were also present. The ^1H NMR spectroscopy data of the back-extraction solution proved the existence of acetaminophen aggregates, namely dimers, which in the low energy configuration have a critical dimension of 0.66 nm. These findings did not match with the increasing adsorption capacity observed for the samples with mainly narrow micropores, because due to its dimensions, the dimer would have constrained access to this type of microporosity.

Assuming that the texture was a key factor ruling the adsorption, the authors explained that the unexpected effect of temperature resulted of adsorbent–adsorbate interactions sufficiently strong to overcome the energetic barrier and

promote the change of the acetaminophen oligomers to a planar conformation which has a critical dimension of 0.44 nm. Therefore, when the maximum of the micropore size distributions of the samples were near this value, a great number of species can access the microporosity, thus increasing the adsorption capacity of the samples.

5. 3th case study – Effect of pH and solvation energy: clofibric acid adsorption

As it was mentioned in the introduction section, clofibric acid (Fig. 10) detection on Berlin tap water samples (Stan et al., 1994) is one of the most important facts regarding the presence of pharmaceutical compounds on the aquatic media. This compound has been consistently detected in water bodies worldwide (Heberer, 2002; Zuccato et al., 2000)

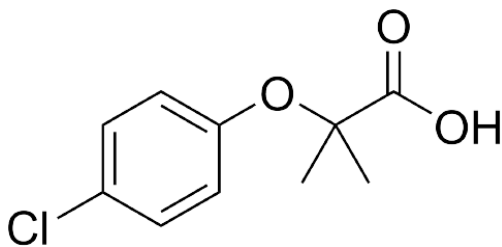


Fig. 10. Molecular structure of clofibric acid.

due to its recalcitrant behavior in conventional water treatments technologies (Matamoros et al., 2008; Onesios et al., 2009; Ternes et al., 2002).

The work described in this case study was focused on the adsorption of this pollutant, addressing the importance of the solution pH in the adsorption

mechanism from a distinct point of view than those presented in the 2nd case study. The study was developed by Mestre et al. (2010) using two cork-derived activated carbons and two commercial samples, all with different textural characteristics and presenting pH_{PZC} values ranging from 7.7 to 10.3

The first indication that the solution pH has a paramount importance on the removal of clofibric acid was obtained

through results of the kinetic assays. A drastic decrease of clofibric acid removal was observed when the solution pH increased from 2 up to 5. This was the opposite of what could be expected, since in the range of pH considered the carbons present positive surface charge ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pZC}}$) and, if at pH 2 almost all the clofibric acid species are undissociated (HClf). At pH 5 the dissociated species (Clf^-) are predominant ($\text{pK}_a \sim 3.6$, Hilal et al. (1995)), so, if only surface chemistry was ruling the process, strong attractive electrostatic interactions would enhance the adsorption.

Unexpected results were also obtained on the equilibrium assays with S-type isotherms (sigmoidal configuration) being obtained for all the carbons, as reproduced in Fig. 11. To obtain the maximum amount adsorbed (in this case designated as w_0) the curves were fitted to the Dubinin-Astakohv equation (Dubinin, 1979):

$$w^{\text{ads}} = w^0 \exp [-(A/E)^n] \quad (\text{eq. 2})$$

where w^{ads} is the adsorbed volume at temperature T and "reduced" equilibrium concentration (C_e/C_s) (concentration at equilibrium divided by adsorbate solubility), w^0 is the maximum adsorption volume, A is the adsorption affinity ($A = -RT \ln (C_e/C_s)$), and n and E (characteristic adsorption energy) are temperature independent parameters.

As in the 1st case study, to rationalize the trend of w^0 values the authors needed to consider the micropore network characteristics, namely micropore size distribution obtained from the CO_2 adsorption isotherms and the molecular dimensions of the adsorbate specie. The conclusion was that the presence of larger micropores is determinant for the adsorption of clofibric acid, particularly considering that the species are strongly solvated.

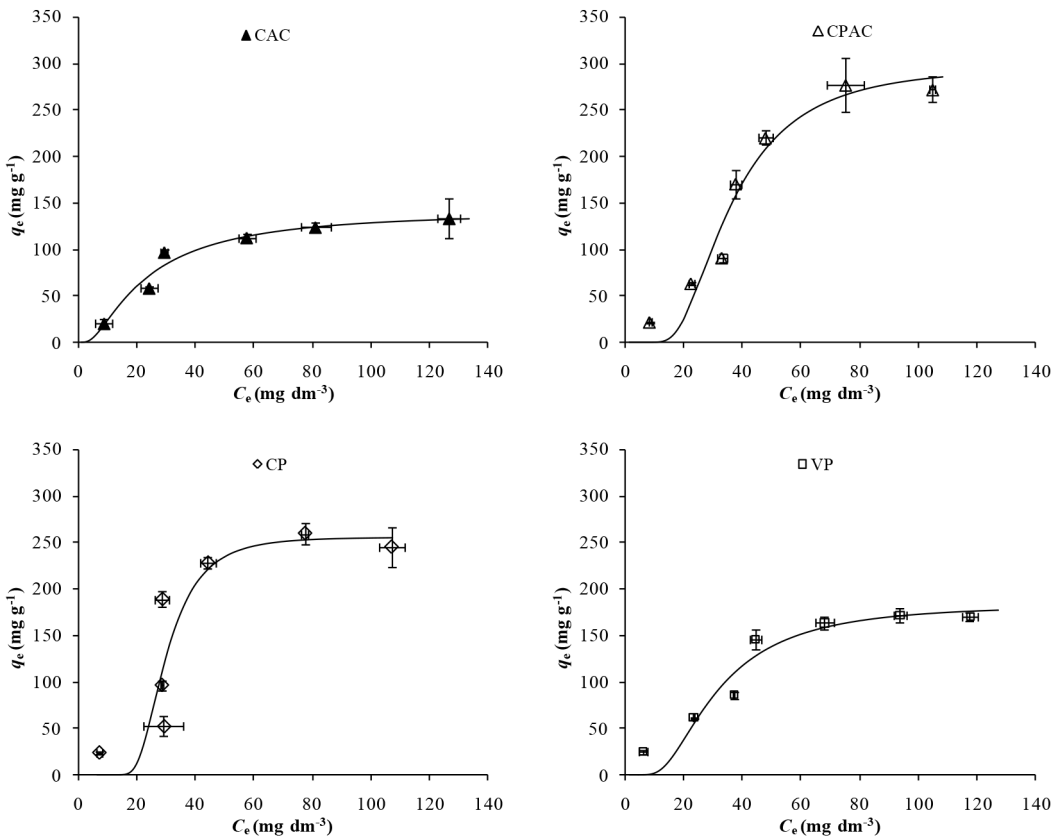


Fig. 11. Clofibric acid isotherms on commercial carbons CP and VP, and cork derived carbons CAC and CPAC at 30 °C and solution pH 3.6. Reprinted from reference Mestre et al. (2010) with permission from Elsevier.

Solvation was in fact crucial for the explanation presented by the authors to interpret the isotherms configuration which is characteristic of cooperative adsorption phenomenon. In fact, after ruling out possible explanations based on the molecular dimensions and on the possible interactions between the HOMO of the solute and the LUMO of the adsorbent (Radovic, et al., 2001), the authors considered the solvation energies of both HCl_of and Cl_of⁻ species, computed using Gaussian 03 software

and Polarised Continuum Model. The results obtained ($-18.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ and $-74.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, for HClf and Clf species, respectively) showed that a strong interaction with the water molecules is established in any case.

Therefore, in the initial part of the isotherms, which corresponds to lower concentrations, the adsorption is disfavored due to the fact that interactions of the clofibric acid species with the carbon surface are shielded by the strong interaction with the solvent.

As the concentration increases, the number of solute molecules increases, so it is reasonable to admit that adsorption of, mainly HClf species starts to occur. In fact, since the assays were carried out at $\text{pH} = \text{p}K_a$, equal amounts of HClf and Clf species are present in solution, but as HClf species began to be adsorbed, the dissociation equilibrium progressively changes towards the HClf specie (see reaction 1). In this conditions, in the reaction media the HClf specie prevails, enhancing the adsorption since it has the lower solvation energy.



The influence of the solvation energy on the clofibric acid adsorption mechanism proposed also allowed the interpretation of the kinetic results. The almost complete removal observed at pH 2 is linked with the almost exclusively presence of HClf specie (lower solvation energy), while the negligible removal at pH 5 results from the presence of a large percentage of Clf species (higher solvation energy).

6. 4th case study – Effect of water hardness: clofibric acid adsorption

The last case study illustrates the influence of water hardness on the adsorption process of a pharmaceutical compound, being an issue only addressed in very few studies (Couto et al., 2015; Pastrana-Martínez et al., 2010). However, as it is clearly demonstrated by the study recently developed by Mestre et al. (2016), the inorganic ions present in the reaction media play an important role in mechanism of clofibric acid adsorption.

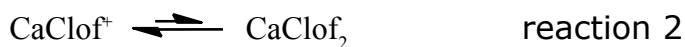
Based on the kinetic and equilibrium adsorption data, the authors evaluated the combined effect of pH and water hardness in the clofibric acid mechanism onto two commercial carbons. The samples present textural characteristics that differ mainly in the mesopore volume and similar surface chemistry properties ($\text{pH}_{\text{pZC}} \sim 10$). Experimentally, batch assays were performed using deionized water and water with hardness of 80 and 200 $\text{mg dm}^{-3} \text{CaCO}_3$, to simulate moderately hard and hard waters, respectively. The experiments were carried out at pH 3 and 8.

Regarding the effect of the solution pH, in alkaline media a decrease of the clofibric acid adsorption was observed in both activated carbons. To interpret these results, the authors determined the solubility of clofibric acid in the different experimental conditions used, and concluded that for the same hardness value a significant increase of the solubility is observed when the pH increases from 3 to 8. Thus, similarly of what was discussed in the 2nd case study, the stronger interaction with water molecules hinders the adsorption of the target compound. On the other hand, the higher solubility observed at pH 8 is an expected result, since in these conditions the anionic specie Clf^- is predominant in solution, leading to the establishment of ion-dipole interactions.

In what concerns the effect of the water hardness, the kinetic results revealed that water hardness has a strong impact when the assays are carried out at pH 8. In one of the cases the removal increases from 34 % in pure water solution to 80 % when hard water (200 mg dm⁻³ CaCO₃) was used as solvent. At pH 3 only a slight increase of the removal was observed with increasing hardness. Equilibrium data at pH 8 showed that in fact, water hardness has a strong repercussion on the adsorption capacity, which is not so important when the solution pH is 3.

To rationalize these results the authors investigated which forms of the clofibric acid-Ca²⁺ species will be likely formed in solution. From DFT computational method it was found that the formation of CaCl_of⁺ and CaCl_of₂ are associated to an energy decrease of -82 and -159 kJ mol⁻¹, respectively. Thus, whenever clofibrate (Cl_of⁻) and Ca²⁺ are present in solution, either of these complexes are liked to be formed, being pH 8 (Cl_of⁻ predominant in solution) and high hardness value (high Ca²⁺ concentration) the most favorable conditions.

The presence of these complexes in solution was demonstrated through titration assays followed by conductivity measurements, allowing the authors to rationalize the results observed considering that the increase of clofibric acid adsorption observed with increasing hardness for assays made at pH 8 is, as the consequence of the presence of CaCl_of₂ species (reaction 2):



In these conditions, the establishment of dispersive interactions with the carbons overcomes the strong interaction

with the water molecules that, as discussed above, are established in the assays that are made at this pH value.

Acknowledgments

Financial support of FCT to CQB through Strategic Project (Pest-OE/QUI/UI0612/2013). A.S. Mestre and M.A. Andrade are acknowledged for revising the manuscript, and T. Conceição for the illustrations of Figures 1 and 7.

7. References

- Acemioğlu, B. (2004). «Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash», *Journal of Colloid and Interface Science* 274, pp. 371-379.
- Aksakal, O., Uçun, H. (2010). «Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L.», *Journal of Hazardous Materials* 181, pp. 666-672.
- Alonso, M.B., Feo, M.L., Corcellas, C., Gago-Ferrero, P., Bertozzi, C.P., Marigo, J., Flach, L., Meirelles, A.C.O., Carvalho, V.L., Azevedo, Torres, J.P., Lailson-Brito, J., A.F., Malm, O., Diaz-Cruz, M.S., Eljarrat, E., Barceló, D. (2015). «Toxic heritage: Maternal transfer of pyrethroid insecticides and sunscreen agents in dolphins from Brazil», *Environmental Pollution* 207, pp. 391-402.
- Amweg, E.L., Weston, D.P., You, J., Lydy, M.J. (2006). «Pyrethroid insecticides and sediment toxicity in urban creeks from California and Tennessee», *Environmental Science and Technology* 40, pp. 1700-1706.
- Bandosz, T.J., Ania, C.O. (2006) «Surface chemistry of activated carbons and its characterization», in Bandosz,

- T.J. (ed.), *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Vol. 7, New York: Elsevier, pp. 159-229.
- Blázquez, G., Calero, M., Hernáinz, F., Tenorio, G., Martín-Lara, M.A. (2010). «Equilibrium biosorption of lead(II) from aqueous solutions by solid waste from olive-oil production», *Chemical Engineering Journal* 160, pp. 615-622.
- Budinova, T., Ekinci, E., Yardim, F., Grimm, A., Björnbom, Minkova, V., Goranova, M. (2006). «Characterization and application of activated carbon produced by H_3PO_4 and water activation», *Fuel Processing Technology* 87 pp. 899-905.
- Cabrita, I., Ruiz, B., Mestre, A.S., Fonseca, I.M., Carvalho, A.P., Ania, C.O. (2010). «Removal of an analgesic using activated carbons produced from urban and industrial residues», *Chemical Engineering Journal* 16, pp. 249-255.
- Christiansen, C. (2005). «X-ray contrast media: an overview», *Toxicology* 209, pp. 185-187.
- Council Directive 80/68/EEC on the protection of groundwater against pollution caused by certain dangerous substances, 1979.
- Couto, O.M., Matos, I., da Fonseca, I.M., Arroyo, P.A., da Silva, E.A., de Barros, M.A.S.D. (2015) «Effect of solution pH and influence of water hardness on caffeine adsorption onto activated carbons» *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 93, pp. 68-77.
- Czinkota, I., Foldenyi, R., Lengyel, Z., Marton, A. (2002) «Adsorption of propisochlor on soils and soil components equation for multi-step isotherms», *Chemosphere* 48, pp. 725-31.
- Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council on priority substances in the field of water policy, 2000.

- Dubinín M.M. (1979). «Microporous structures of carbonaceous adsorbents», in S.J. Gregg, K.S.W. Sing, F. Stoeckli (ed.), *Characterization of porous solids*, London; Society of Chemical Industry; pp. 1-11.
- European Commission, Report from the Commission to the European Parliament and the Council on the outcome of the review of Annex X to Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council on priority substances in the field of water policy, 2012.
- European Council Decision 2003/33/EC, (2002) Establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC
- European Council Directive 98/83/EC, 1998) On the quality of water intended for human consumption, 1998. Official Journal of the European Communities L330, pp. 32-54
- EN 12457-2:2002. Characterization of Waste Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges – Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 L/kg with a particle size below 4 mm.
- EPA. 1998 Fact Sheet available at:
http://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-128959_30-Sep-98.pdf
- Fechler, N., Wohlgemuth, S.-A., Jaker, P. and Antonietti, M. (2013). «Salt and sugar: direct synthesis of high surface area carbon materials at low temperatures via hydrothermal carbonization of glucose under hypersaline conditions», *Journal of Materials Chemistry A* 1, pp. 9418-9421.
- Feo, M.L., Ginebreda, A., Eljarrat, E., Barceló, D. (2010). «Presence of pyrethroid pesticides in water and sediments of Ebro River delta», *Journal of Hydrology* 393, pp. 156-162.

- Foo, K.Y., Hameed, B.H. (2012). «Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K_2CO_3 activation», *Bioresource Technology* 104, pp. 679-686.
- Freundlich, H.M.F. (1906). «Over the adsorption in solution», *Journal of Physical Chemistry* 57, pp. 385-470.
- Galhetas, M., Mestre, A.S., Pinto, M.L., Gulyurtlu, I., Lopes, H., Carvalho, A.P. (2014). «Chars from gasification of coal and pine activated with K_2CO_3 : acetaminophen and caffeine adsorption from aqueous solutions», *Journal of Colloid and Interface Science* 433, pp. 94-103.
- Galhetas, M., Andrade, M.A., Mestre, A.S., Kangni-foli, E., Pinto, M.L., Carvalho, A.P. (2015). «The influence of the textural properties of activated carbons on acetaminophen adsorption at different temperatures», *Physical Chemistry Chemical Physics* 17, pp. 12340-12349.
- Giles, C.H., Macewan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D. (1960). «Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solutions adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids», *Journal of Chemical Society* pp. 3973-3993.
- Guedidi, H., Reinert, L., Lévêque, J.M., Soneda, Y., Bellakhal, N., Duclaux, L. (2013). «The effects of the surface oxidation of activated carbon, the solution pH and the temperature on adsorption of ibuprofen», *Carbon* 54, pp. 432-443.
- Granberg, R.A., Rasmuson, A.C. (1999). «Solubility of paracetamol in pure solvents», *Journal of Chemical Engineering Data* 44, pp. 1391-1395.
- Hilal, S.H., Karickhoff, S.W., Carreira, L.A. (1995). «A rigorous test for SPARC's chemical reactivity models: estimation of more than 4300 ionization pKa's», *Quantitative Structure-Activity Relationships* 14, pp. 348-355.

- Heberer, T. (2002). «Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data», *Toxicology Letters* 131, pp. 5-17.
- Ho, Y.-S. (2006). «Review of second-order models for adsorption systems», *Journal of Hazardous Materials* 136, pp. 681-689.
- Huber, M.M., Korhonen, S., Ternes, T.A., von Gunten, U. (2005). «Oxidation of pharmaceuticals during water treatment with chlorine dioxide», *Water Research* 39, pp. 3607-3617.
- Ji, L., Chen, W., Zheng, S., Xu, Z. and Zhu, D. (2009). «Adsorption of sulfonamide antibiotics to multiwalled carbon nanotubes», *Langmuir* 25, pp. 11608-11613.
- Jin, Y., Pan, X., Fu, Z. (2012). «Exposure to bifenthrin causes immunotoxicity and oxidative stress in male mice», *Environmental Toxicology* 29, pp. 991-999.
- Jonsson B, Lindman B, Holmberg K, Kronberg B. (1998). *Surfactants and polymers in aqueous solution*, Chichester: John Wiley & Sons, p. 265.
- Kante, K., Nieto-Delgado, C., Rangel-Mendez, J.R., Bandosz, T.J. (2012). «Spent coffee-based activated carbon: Specific surface features and their importance for H₂S separation process», *Journal of Hazardous Materials* 201-202, pp. 141-147.
- Kim, S. D., Cho, J., Kim, I.S., Vanderford, B.J., Snyder, S.A. (2007). «Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters», *Water Research* 41, pp. 1013-1021.
- Kormos, J.L., Schulz, M., Wagner, M., Ternes, T.A. (2009). «Multistep approach for the structural identification of biotransformation products of iodinated X-ray contrast media by liquid chromatography/hybrid triple quadrupole linear ion trap mass spectrometry and H-1 and C-13

- nuclear magnetic resonance», *Analytical Chemistry* 81, pp. 9216-9224.
- Kormos, J.L., Schulz, M., Ternes, T.A. (2011). «Occurrence of iodinated X-ray contrast media and their biotransformation products in the urban water cycle», *Environmental Science & Technology* 45, pp. 8723-8732.
- Kyzas, G.Z., Lazaridis, N.K., Mitropoulos, A. Ch. (2012). «Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach», *Chemical Engineering Journal* 189–190, pp. 148-159.
- Langmuir, I. (1918). «The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum», *Journal of the American Chemical Society* 40(9), pp. 1361-1403.
- Li, X.Q., Hai, F.I., Nghiem, L.D. (2011). «Simultaneous activated carbon adsorption within a membrane bioreactor for an enhanced micropollutant removal», *Bioresource Technology* 102, pp. 5319-5324.
- Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F. (2006) *Activated Carbon*, Elsevier: Oxford, pp. 536.
- Matamoros, V., García, J., Bayona, J.M. (2008). «Organic micropollutants removal in a full-scale surface flow constructed wetland fed with secondary effluent», *Water Research* 42, pp. 658-560.
- Mestre, A.S., Pires, J., Nogueira, J.M.F., Carvalho, A.P. (2007). «Activated carbons for the adsorption of ibuprofen», *Carbon* 45, pp. 1979-1988.
- Mestre, A.S., Pinto, M.L., Pires, J., Nogueira, J.M.F., Carvalho, A.P. (2010). «Effect of solution pH on the removal of clofibric acid by cork-based activated carbons», *Carbon* 48, pp. 972-980.
- Mestre, A.S., Bexiga, A.S., Proença, M., Andrade, M., Pinto, M.L., Matos, I., Fonseca, I.M., Carvalho, A.P. (2011). «Activated carbons from sisal waste by chemical activation

- with K_2CO_3 . Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution», *Bioresource Technology* 102, pp. 8253-8260.
- Mestre, A.S., Marques, S.C.R., Carvalho, A.P. (2012). «Effect of the alcohol cosolvent in the removal of caffeine by activated carbons», *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51, pp. 9850-9857.
- Mestre, A.S., Machuqueiro, M., Silva, M., Freire, R., Fonseca, I.M., Santos, M.S.S., Calhorda, M.J., Carvalho, A.P. (2014a). «Influence of activated carbons porous structure on iopamidol adsorption», *Carbon* 77, pp. 607-615.
- Mestre, A.S., Pires, R.A., Aroso, I., Fernandes, E., Pinto, M.L., Reis, R.L., Andrade, M.A., Pires, J., Silva, S.P., Carvalho, A.P. (2014b). «Activated carbons prepared from industrial pre-treated cork: sustainable adsorbents for pharmaceutical compounds removal», *Chemical Engineering Journal* 253, pp. 408-417.
- Mestre, A.S., Freire, C., Pires, J., Carvalho, A.P., Pinto, M.L. (2014c). «High performance microspherical activated carbons for methane storage and landfill gas or biogas upgrade», *Journal of Materials Chemistry A* 2, pp. 15337-15344.
- Mestre, A.S., Tyszko, E., Andrade, M.A., Galhetas, M., Freire, C., Carvalho, A.P. (2015). «Sustainable activated carbons prepared from a sucrose derived hydrochar: remarkable adsorbents for pharmaceutical compounds», *RSC Advances* 5, pp. 19696-19707.
- Mestre, A.S., Nabiço, A., Figueiredo, P.L., Pinto, M.L., Santos, M.S.S., Fonseca, I.M. (2016). «Enhanced clofibrac acid removal by activated carbons: Water hardness as a key parameter», *Chemical Engineering Journal* 286, pp. 538-548.
- Miranda-García, N., Suárez, S., Sanchez, B., Coronado, J.M., Malato, S., Maldonado, M.I. (2011). «Photocatalytic

- degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO_2 in a solar pilot plant», *Applied Catalysis B-Environmental* 103, pp. 294-301.
- Nguyen, L.N., Hai, F.I., Kang, J., Price, W.E., Nghiem, L.D. (2012). «Removal of trace organic contaminants by a membrane bioreactor-granular activated carbon (MBR-GAC) system», *Bioresource Technology* 113, pp. 169-173.
- Onesions, K.M., Yu, J.T., Bouwer, E.J. (2009). «Biodegradation and removal of pharmaceuticals and personal care products in treatment systems: a review», *Biodegradation* 20, pp. 441-466.
- Pastrana-Martínez, L.M., López-Ramón, M.V., Moreno-Castilla, C. (2009). «Adsorption and thermal desorption of the herbicide fluroxypyr on activated carbon fibers and cloth at different pH values», *Journal of Colloid and Interface Science* 331, pp. 2-7.
- Pastrana-Martínez, L.M., López-Ramón, M.V., Fontecha-Cámara, M.A., Moreno-Castilla, C. (2010). «Batch and column adsorption of herbicide fluroxypyr on different types of activated carbons from water with varied degrees of hardness and alkalinity», *Water Research* 44, pp. 879-885.
- Pinkston, K.E., Sedlak, D.L. (2004). «Transformation of aromatic ether- and amine-containing pharmaceuticals during chlorine disinfection», *Environment Science and Technology* 38, pp. 4019-4025.
- Pinto, M.L., Mestre, A.S., Carvalho, A.P., Pires, J. (2010). «Comparison of methods to obtain micropore size distributions of carbonaceous materials from CO_2 adsorption based on the Dubinin-Radushkevich isotherm», *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49, pp. 4726-4730.
- Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J. (2001). «Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions», in

- Radovic LR (ed.) *Chemistry and Physics of Carbon*, vol 27, New York, Marcel Dekker, August pp. 227-405.
- Ramos, M.E., Bonelli, P.R., Cukierman, A.L., Carrott, M.M.L.R. Carrott, P.J.M. (2010). «Adsorption of volatile organic compounds onto activated carbon cloths derived from a novel regenerated cellulosic precursor», *Journal of Hazardous Materials* 177, pp. 175-182.
- Reffas, A., Bernardet, V., David, B., Reinert, L., Lehocine, M.B., Dubois, M., Batisse, N. Duclaux, L. (2010). «Carbons prepared from coffee grounds by H_3PO_4 activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL», *Journal of Hazardous Materials* 175, pp. 779-788.
- Rivera-Utrilla, J., Sanchez-Polo, M., Ferro-Garcia, M.A., Prados-Joya, G., Ocampo-Perez, R. (2013). «Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review», *Chemosphere* 93, pp. 1268-1287.
- Rodríguez-Valero, M.A., Martínez-Escandell, M., Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F. (2001). « CO_2 activation of olive stones carbonized under pressure», *Carbon* 39, pp. 320-323.
- Rodriguez-Mozaz, S., Ricart, M., Köck-Schulmeyer, M., Guasch, H., Bonnineau, C., Proia, L., de Alda, M.L., Sabater, S., Barceló, D. (2015). «Pharmaceuticals and pesticides in reclaimed water: Efficiency assessment of a microfiltration–reverse osmosis (MF–RO) pilot plant», *Journal of Hazardous Materials* 282, pp. 165-173.
- Rodríguez-Reinoso, F., Martín-Martínez J.M., Prado-Burguete, C., McEnaney, B. (1987). «A standard adsorption isotherm for the characterization of activated carbons», *The Journal of Physical Chemistry* 91, pp. 515-556.
- Romero-Anaya, A.J., Lillo-Rodenas, M.A., de Lecea, C.S.M., Linares-Solano, A. (2012). «Hydrothermal and conventional

- H₃PO₄ activation of two natural bio-fibers», *Carbon* 50, pp. 3158-3169.
- Scollon, E.J., Starr, J.M., Crofton, K.M., Wolansky, M.J., Devito, M.J., Hughes, M.F. (2011). «Correlation of tissue concentrations of the pyrethroid bifenthrin with neurotoxicity in the rat», *Toxicology* 290, pp. 1-6.
- Shafer, T.J., Rijal, S.O., Gross, G.W. (2008). «Complete inhibition of spontaneous activity in neuronal networks in vitro by deltamethrin and permethrin», *Environmental Health Perspectives* 113, pp. 123-136.
- Stan, H.J., Heberer, T., Linkerhägner, M. (1994). »Vorkommen von Clofibrinsäure im aquatischen System - Führt die therapeutische Anwendung zu einer Belastung von Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser (Occurrence of clofibric acid in the aquatic system - Is their therapeutic use responsible for the loads found in surface, ground- and drinking water)«, *Vom Wasser* 83, pp. 57-68.
- Stumm-Zollinger, E., Fair, G.M. (1965). «Biodegradation of steroid hormones», *Journal of Water Pollution Control Federation* 37, pp. 1506-1510.
- Ternes, T.A., Joss, A. (2006) *Human pharmaceuticals, hormones and fragrances: the challenge of micropollutants in urban water management*, IWA: London, 2006.
- Ternes, T.A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H-J., Haist-Guld, B., Preuss, G., Wilme, U., Zulei-Selbert, N. (2002). «Removal of pharmaceutical during drinking water treatment», *Environmental Science & Technology*, 36, pp. 3855-3863.
- Terzyk, A.P., Rychlicki, G., Biniak, S., Lukaszewicz, J.P. (2003) «New correlations between the composition of the surface layer of carbon and its physicochemical properties exposed while paracetamol is adsorbed at different temperatures and pH», *Journal of Colloid Interface Science* 257, pp. 13-30.

- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodríguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W. (2015). «Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)», *Pure Applied Chemistry* 87 pp. 1051-1069.
- Ubago-Pérez, R., Carrasco-Marín, F., Fairén-Jiménez, D., Moreno-Castilla, C. (2006). « Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones», *Microporous and Mesoporous Materials* 92, pp. 64-70.
- Veksha, A., Bhuiyan, T., Hill, J. (2016). «Activation of Aspen wood with carbon dioxide and phosphoric acid for removal of total organic carbon from oil sands produced water: Increasing the yield with bio-oil recycling», *Materials* 9, pp. 20.
- Wang, J., Kaskel, S. (2012). «KOH activation of carbon-based materials for energy storage», *Journal of Materials Chemistry* 22, pp. 23710-23725.
- Wang, L., Guo, Y., Zhu, Y., Li, Y., Qu, Y., Rong, C., Ma, X., Wang, Z. (2010). «A new route for preparation of hydrochars from rice husk», *Bioresource Technology* 101, pp. 9807-9810.
- Wang, X., Tang, Y., Chen, Z., Lim, T.-T. (2012). «Highly stable heterostructured Ag-AgBr/TiO₂ composite: a bifunctional visible-light active photocatalyst for destruction of ibuprofen and bacteria», *Journal of Materials Chemistry* 22, pp. 23149-23158.
- Yu, L., Luo, M. (2014). «The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon», *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, pp. 220 -229.
- Zhang, Y.L., Liu, Y.J., Dai, C.M., Zhou, X.F., Liu, S.G. (2014). «Adsorption of clofibric acid from aqueous solution by

graphene oxide and the effect of environmental factors»,
Water Air and Soil Pollution 225; pp. 2064-2074.

Zuccato, E., Calamari, D., Natangelo, M., Fanelli, R. (2000).
«Presence of therapeutic drugs in the environment»,
Lancet 355, pp. 1789-1790.

un
i Universidad
Internacional
de Andalucía
A



9 788479 933098