

Aplicaciones de adsorbentes y catalizadores en procesos medioambientales y energéticos

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

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

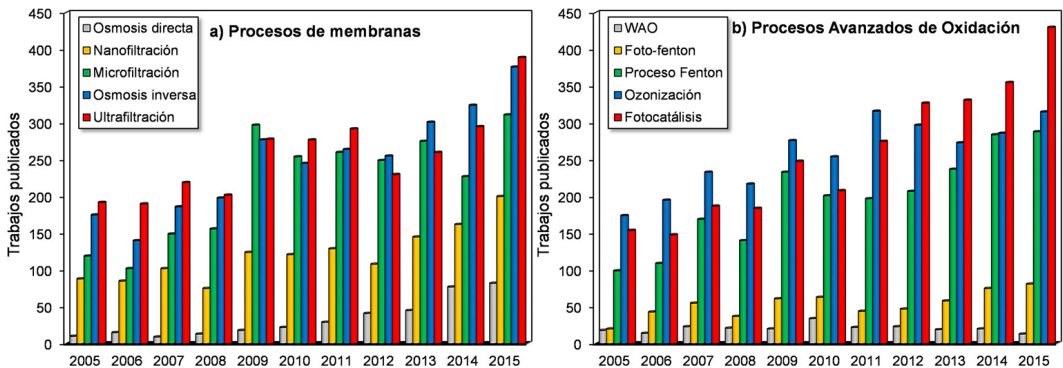


Figura 1. Trabajos publicados durante la última década en tratamiento de aguas utilizando diferentes: a) procesos de membranas y b) procesos avanzados de oxidación (Fuente usada: Scopus).

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 trascurso 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

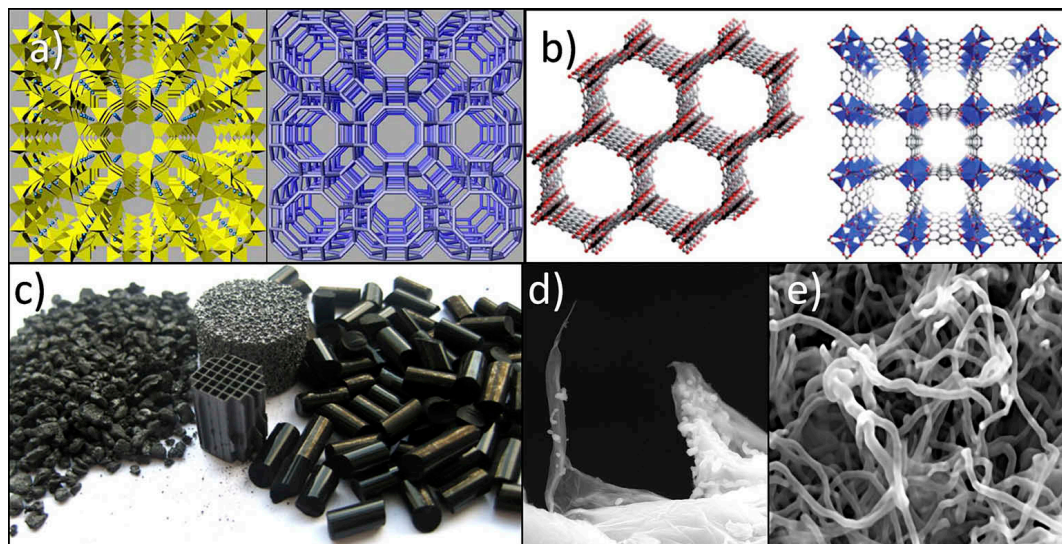


Figura 2. Tipos de catalizadores usados en diferentes aplicaciones: a) zeolitas; b) MOFs; y c, d y e) materiales de carbón con diferentes macro- y nano-estructuras.

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).

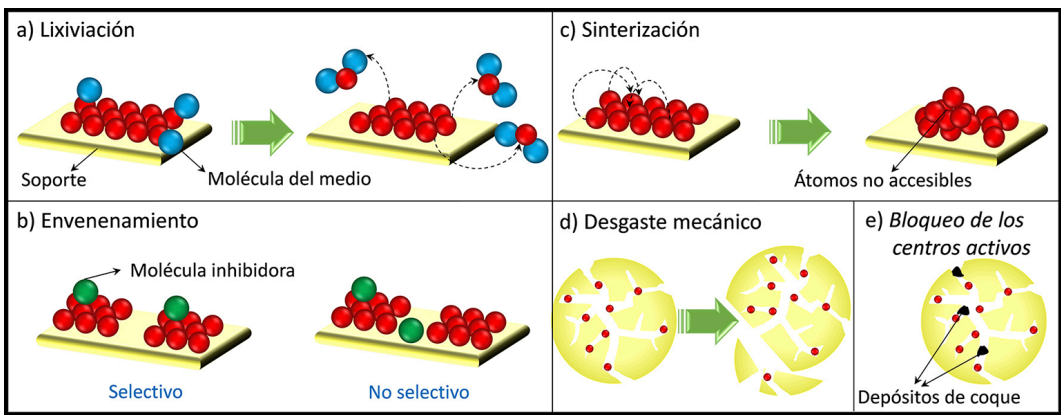


Figura 3. Causas que producen la desactivación de catalizadores.

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.

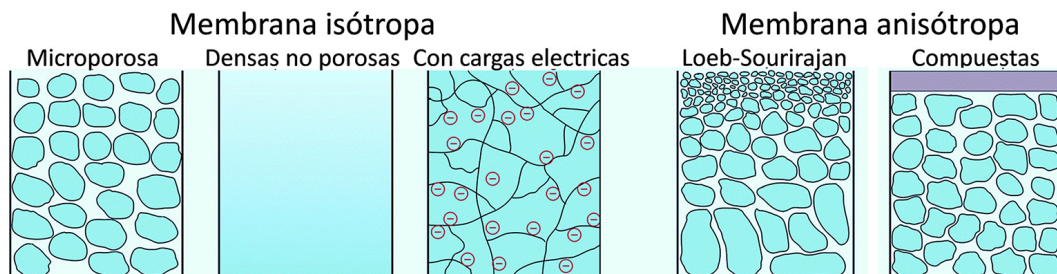


Figura 4. Tipos de membranas atendiendo a su estructura. Adaptada de (Lee et al. 2016).

- **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.

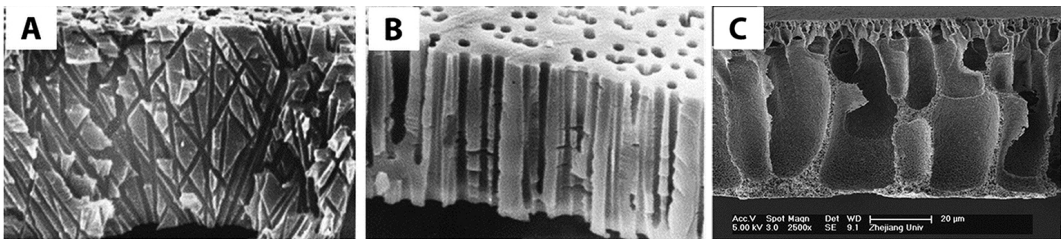


Figura 5. Imágenes transversales de SEM para membranas de: a) policarbonato con canales no-paralelos, b) PP con poros paralelos y c) poliéster-PVDF. Adaptada de (Lee et al. 2016).

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.

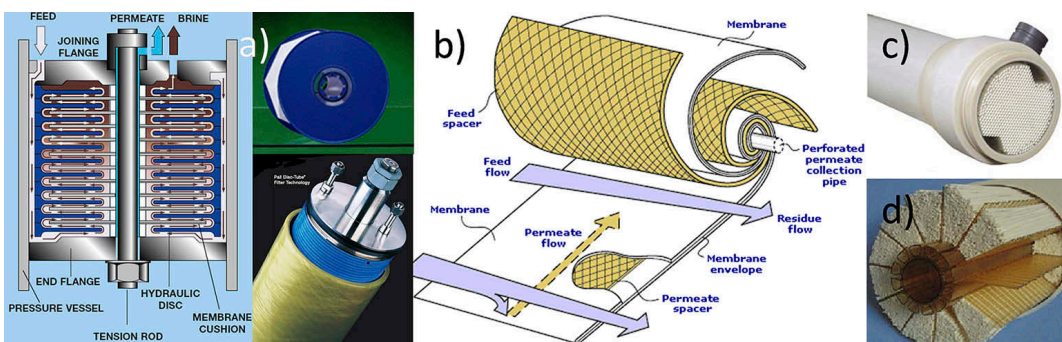


Figura 6. Imágenes y esquemas de diferentes configuraciones de membranas: a) módulos placa-bastidor, b) enrolladas en espiral, c) módulos tubulares y d) empaquetamientos de fibras huecas.

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 superficiales 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.

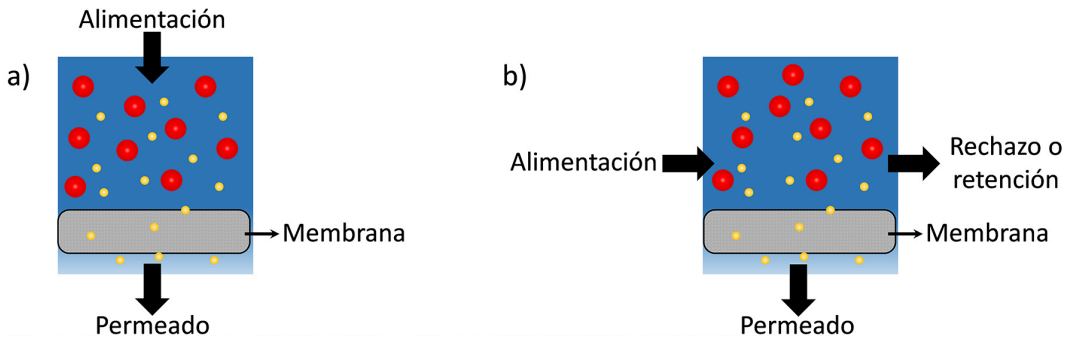


Figura 7. Modos de operación en procesos de filtración con membranas: a) en línea y b) tangencial.

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

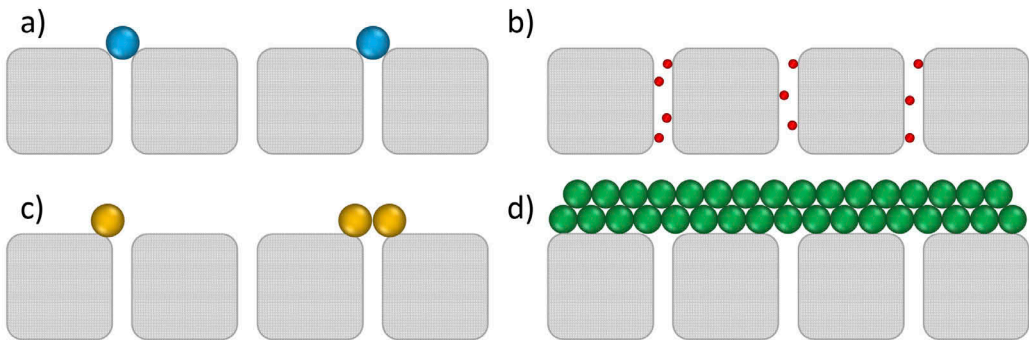


Figura 8. Mecanismos de ensuciamiento (fouling) de membranas porosas: a) bloqueo completo de poros, b) bloqueo interno de poros, c) bloqueo parcial de poros y d) creación de capa superficial.

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

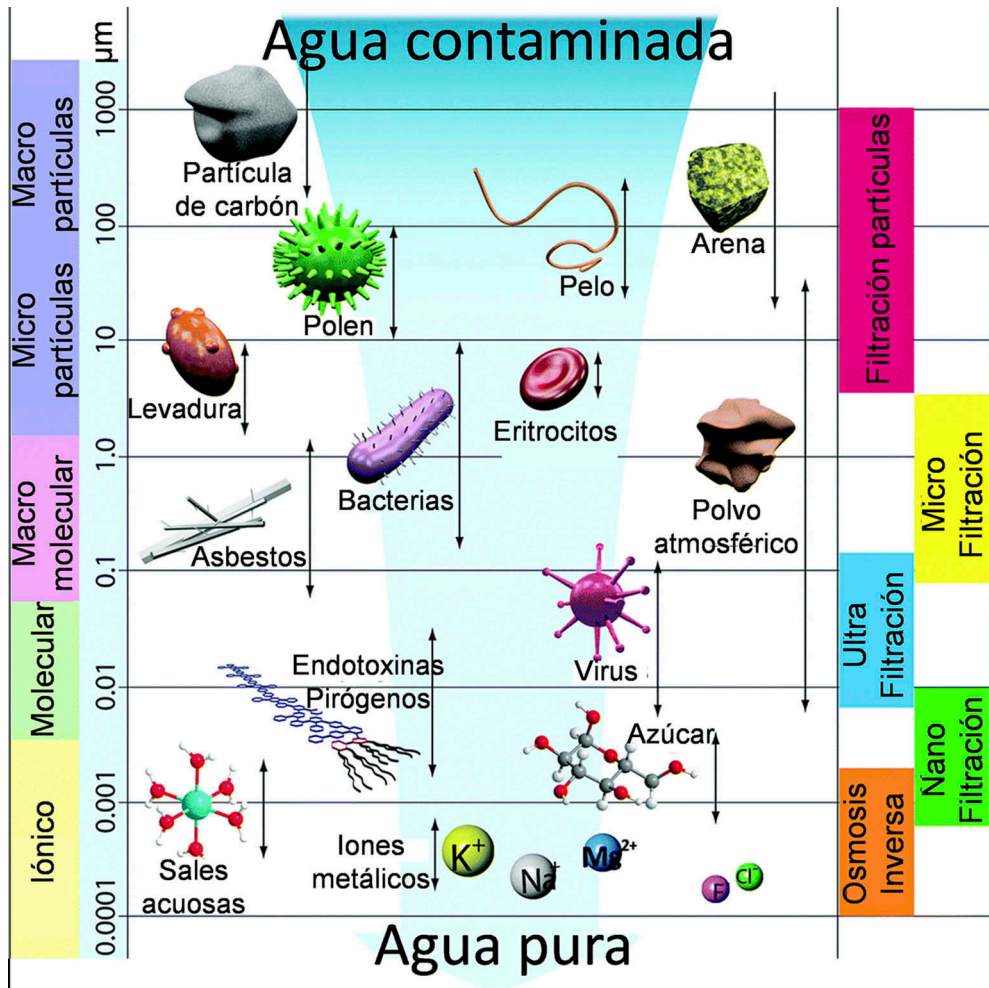


Figura 9. Procesos de filtración con membranas. Adaptada de (Lee et al. 2016).

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 fotocátalisis, 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

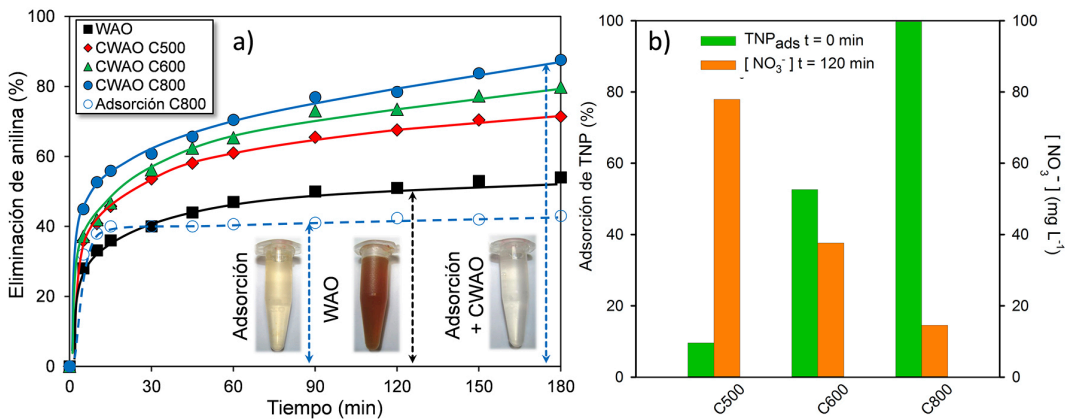


Figura 10. (a) Eliminación de anilina por adsorción, WAO y CWAO usando carbones activados con diferente porosidad. (b) Eliminación de TNP y concentración de nitratos formados tras la oxidación de TNP. Adaptado de (Morales-Torres et al. 2011, Morales-Torres et al. 2010b).

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 dónde 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 cristalitos de α -Fe₂O₃ (Quintanilla et al. 2008). Los productos intermediarios de reacción, o incluso moléculas de contaminante, quedan fuertemente adsorbidos sobre la superficie del catalizador, lo que conlleva a una disminución de la actividad tras el primer ciclo de reacción. Sin embargo, catalizadores Pt/AC presentaron actividad constante tras un segundo ciclo (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).

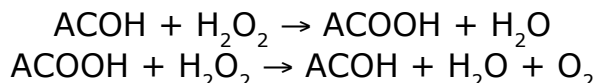
El avance de la reacción de CWAO depende de la dispersión de la fase activa. Usando catalizadores Pt/C para CWAO de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular y anilina, el catalizador con mayor dispersión presentaba la mayor actividad catalítica (Gomes et al. 2005, Morales-Torres et al. 2011). Esta 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

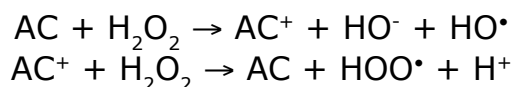
gas-líquido, lo que implica ciertas limitaciones en el diseño de los reactores debido a la velocidad de transferencia de masa. En la oxidación húmeda supercrítica (SWAO) se elimina la diferencia de fases y se consiguen elevadas velocidades de oxidación, que permiten la degradación de compuestos tóxicos 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.

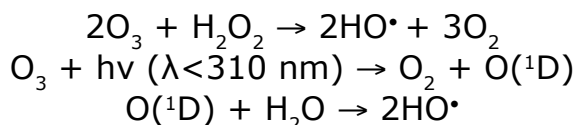
La actividad de los carbones activados usados como catalizadores en reacciones tipo CWPO está favorecida por una disminución de la acidez de su superficie (Gomes et al. 2010). Sin embargo, tras tratamientos de oxidación con ácido sulfúrico, los carbones activados presentaron mayor actividad que los carbones 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:



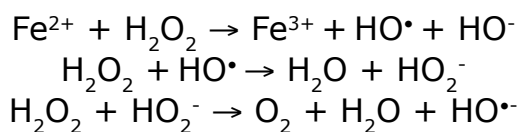
Sin embargo, el método más eficaz es la ozonización catalizada. Los principales catalizadores que se utilizan en este proceso son los óxidos metálicos (MnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3), metales u óxidos soportados ($\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), carbón activado granular (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.

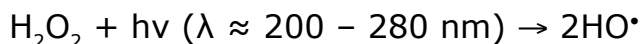
Se ha estudiado el comportamiento catalítico de diversos metales (Fe, Co y Ni) soportados en aerogeles de carbón en la degradación de colorantes usando un reactor discontinuo (Duarte et al. 2009). Los catalizadores preparados por impregnación sobre aerogeles de carbón son más activos que los correspondientes 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

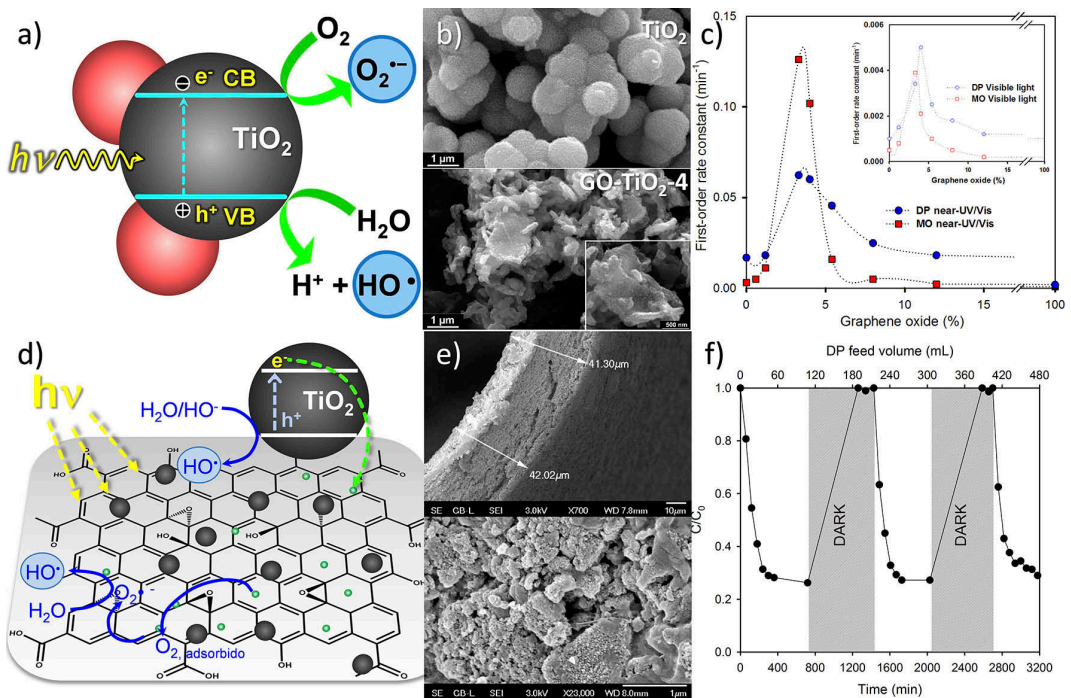


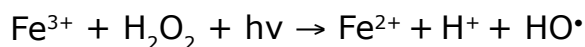
Figura 11. a) Formación de radicales a partir de la fotoexcitación de un semiconductor; b) morfología de TiO₂ y GO-TiO₂-4; c) actividad fotocatalítica de materiales GO-TiO₂ en función de su contenido en GO; d) mecanismo de reacción propuesto; e) morfología de fibras huecas de alginato con GO-TiO₂ y f) 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 [Mn(salen)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.