

## Indice

Editorial .....	1
Materiales de carbono en fotocatalisis .....	2
Procesos catalíticos basados en el empleo de carbones activados para la eliminación de contaminantes peligrosos .....	6
Procesos de transformación del Carbón .....	12
Reseña Tesis Doctoral. Combustión de gases con separación inherente de CO <sub>2</sub> mediante transportadores de oxígeno basados en NiO .....	14
Reseña Tesis Doctoral. Materiales carbonosos avanzados para el almacenamiento de energía: hidrógeno y energía mecánica (compresores de adsorción) .....	15
Reseña Tesis Doctoral. Desarrollo de tecnologías de concentración y eliminación de hidrocarburos aromáticos policíclicos. Producción de carbones activados, adsorción cíclica y combustión catalítica .....	16
Reseña Tesis Doctoral. Preparación de materiales gráficos: aplicación como ánodos en baterías de ión-litio .....	16
Reseña Tesis Doctoral. Policarbonato de Bisfenol A como Precursor de Adsorbentes Carbonosos .....	17
Reseña Tesis Doctoral. Combustión de gas con captura de CO <sub>2</sub> mediante transportadores sólidos de oxígeno basados en CuO .....	17
Reseña Libro. Nuevos materiales y tecnologías para el tratamiento del agua .....	18
Reseña Libro. Energía sin CO <sub>2</sub> . Realidad o utopía .....	18
Reseña XII Congreso Nacional de Materiales .....	19

Editores:  
**J. Ángel Menéndez Díaz**  
**Ana Arenillas de la Puente**

## Editorial

Estimados socios del GEC y lectores del Bol. Grupo Español Carbón, como podéis ver en este nuevo boletín hemos publicado, al igual que en el número anterior, tres artículos, lo que confiamos empiece a ser lo habitual en los próximos números. Para ello necesitamos, que sigáis mandándonos vuestras aportaciones, bien a través de la página web o directamente al correo electrónico de alguno de los editores. Esto ya lo vienen haciendo habitualmente las personas que nos mandan las reseñas de sus tesis doctorales, cursos o congresos, como el que organiza la Sociedad Española de Materiales el año que viene en Alicante, el cual reseñamos en este boletín. Sin embargo no es tan frecuente que alguien tome la iniciativa, sin ser invitado por alguno de los editores, de escribir un artículo para el boletín. Desde aquí queremos animaros a que lo hagáis. Sin duda será un buen medio para difundir vuestro trabajo, ya que, como ya comentamos en alguna editorial

anterior, nuestro boletín tiene una amplia difusión no solo entre los miembros del GEC, si no también entre muchas otras personas de varios países de habla hispana, Estados Unidos y otros. En este sentido, estamos pensando en realizar algunos cambios tales como aumentar en número de editores, mejorar la página web del boletín, incluyendo plantillas con el formato de los distintos tipos de colaboraciones y otros que esperamos se empiecen a hacer visibles a partir del año que viene y que contribuyan a aumentar la difusión y repercusión de nuestro boletín.

Nos despedimos en esta ocasión no hasta el próximo número, sino hasta el mes que viene donde esperamos encontrarnos nuevamente en la XI Reunión del GEC, en Badajoz, de la cual os avanzamos el programa que, antes de cerrar esta editorial, nos han hecho llegar desde el comité organizador de la Reunión.

## XI Reunión del GEC

Badajoz, 23-26 de octubre de 2011



Más información en la WEB DE LA REUNIÓN: <http://xigec.eweb.unex.es/>

Hora	23/10/2011	24/10/2011	25/10/2011	26/10/2011
9 - 10		Acto de apertura	Conferencia plenaria	
10 - 11		Comunicaciones orales (I)	Comunicaciones orales (V)	Comunicaciones orales (VIII)
11 - 12		Café		
12 - 13		Comunicaciones orales (II)	Comunicaciones orales (VI)	Comunicaciones orales (IX)
13 - 14		Almuerzo		
14 - 15		Comunicaciones orales (III)	Comunicaciones orales (VII)	Comunicaciones orales (X)
15 - 16		Café		
16 - 17	Entrega de documentación	Comunicaciones orales (IV)	Tarde libre	Reunión del GEC
17 - 18		Sesión de paneles		
18 - 19				
19 - 20				
20 - 21				

## Materiales de carbono en fotocatalisis

Leticia F. Velasco, Conchi O. Ania

Instituto Nacional del Carbón (INCAR), CSIC, Oviedo 33080, España

### 1. Introducción

En los últimos años han emergido una serie de tecnologías destinadas a la eliminación completa de compuestos aromáticos persistentes de las aguas, siendo la degradación fotocatalítica una de las más prometedoras [1]. Esta tecnología, englobada dentro de los denominados procesos avanzados de oxidación (PAO), ofrece la ventaja de destruir los contaminantes, en comparación con las técnicas convencionales de separación que sólo transfieren los contaminantes de una fase a otra.

La IUPAC [2] define la fotocatalisis como "la aceleración de una reacción química por actuación de un catalizador sólido, activado mediante excitación electrónica al incidir sobre él radiación luminosa de un determinado contenido energético". La radiación incidente pertenece a la región visible o ultravioleta del espectro electromagnético, y actúa solamente como activador o inductor de la reacción y no como catalizador, pues se consume en el proceso. El material que se utiliza como fotocatalizador es un semiconductor, el cual se caracteriza por poseer una estructura electrónica de bandas adecuada que le permite generar pares electrón/hueco (excitones) al ser irradiado con luz de una longitud de onda adecuada. Estos, a su vez, favorecen la formación de otras especies altamente reactivas (radicales hidroxilo, superóxido,...), las cuales pueden desencadenar la reacción química deseada tal como la degradación de contaminantes (Figura 1).

Desde que en 1972 Fujishima y Honda descubrieron que, expuesto al sol, el  $\text{TiO}_2$  podía producir la disociación fotocatalítica del agua [3], este semiconductor se ha convertido en el fotocatalizador más utilizado en aplicaciones medioambientales [4]. Su baja energía de banda prohibida o *band gap* (3,2 eV), junto con una elevada estabilidad y efectividad bajo luz ultravioleta, bajo coste, inocuidad,..., son los principales factores que han contribuido a este hecho. Además el potencial de oxidación redox de un gran número de compuestos orgánicos se sitúa por encima de la banda de valencia del dióxido de titanio, condición imprescindible para su foto-oxidación (Figura 1). Sin embargo también presenta una serie de desventajas como son una baja decantabilidad en el medio de reacción dificultando

su recuperación y posterior reutilización, elevada recombinación de los pares electrón-hueco, y escasa absorción en el espectro solar (inferior al 5 %). Por todo ello, la búsqueda de fotocatalizadores que mejoren la eficiencia del proceso de fotodegradación y minimicen los problemas operacionales del óxido de titanio es uno de los objetivos principales de la investigación actual en el área de la fotocatalisis.

Además del óxido de titanio, semiconductores de metales de transición -principalmente óxidos, sulfuros y óxidos mixtos- han sido utilizados como fotocatalizadores para diversas aplicaciones medioambientales [5].

### 2. Composites semiconductor/carbono

En los últimos años, la inmovilización de semiconductores sobre materiales de carbono ha despertado un enorme interés, dando lugar a un gran número de publicaciones científicas (Figura 2). Debido a la variedad de propiedades físico-químicas, texturales y estructurales que presentan los materiales de carbono, un gran número de ellos (incluyendo carbón activado, nanotubos y nanofibras de carbono, grafeno, fullereno, espumas de carbono, negro de carbono,...) han sido utilizados en la síntesis de fotocatalizadores híbridos semiconductor/carbono [6-12], si bien es el carbón activado el más estudiado hasta la fecha debido a su elevada superficie específica.

Una de las estrategias para mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico consiste en aumentar el área superficial del catalizador, con objeto de incrementar la superficie irradiada y de mejorar el contacto catalizador/contaminante. Así, en los últimos años la investigación en el campo de la fotocatalisis se ha dirigido fundamentalmente a la preparación de semiconductores de elevada área superficial o bien a depositarlos sobre soportes porosos [13-17] de diversa naturaleza.

Cuando se deposita el semiconductor sobre un soporte poroso, se persigue un doble objetivo. En primer lugar, favorecer el contacto entre el compuesto a degradar y la superficie del catalizador, acelerando de este modo el proceso de descomposición mediante la transferencia de moléculas adsorbidas

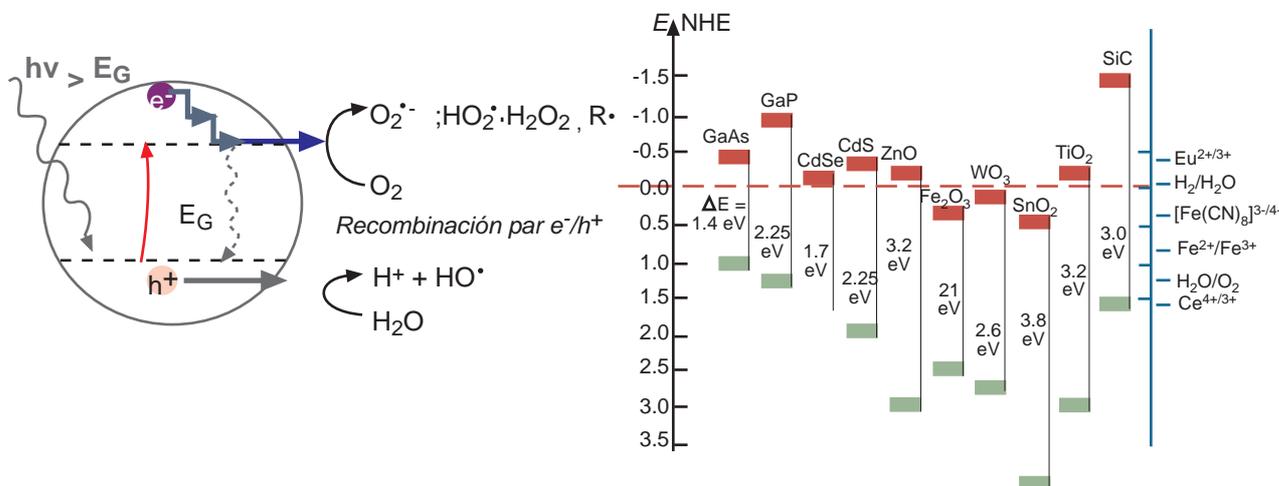
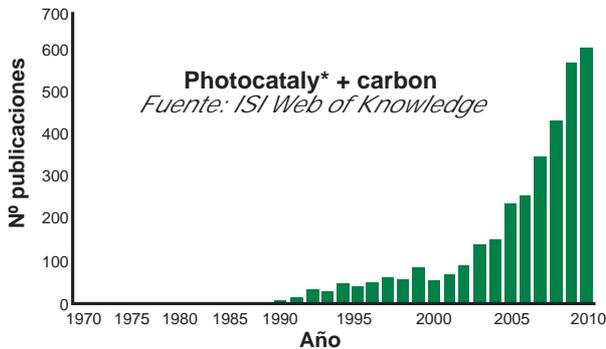


Figura 1. Etapas del proceso de fotocatalisis heterogénea en un semiconductor y posición de las bandas de conducción y de valencia de los diferentes semiconductores.

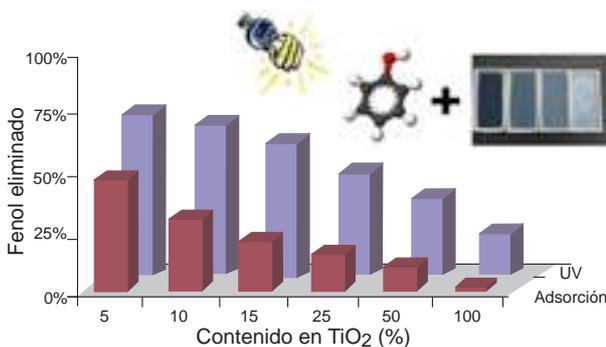
a la superficie del TiO<sub>2</sub>. Por otro lado, se modifica el tamaño de partícula del fotocatalizador, facilitando su recuperación del medio de reacción por simple decantación o filtración [17,18].



**Figura 2.** N° de publicaciones anuales empleando materiales de carbono en fotocatalisis.

Los materiales de carbono contribuyen a la mejora del proceso fotocatalítico fundamentalmente a través de uno de los tres mecanismos siguientes: minimización de la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados, modificación del band gap del fotocatalizador hacia mayores longitudes de onda, y presencia de centros de adsorción que aceleran el contacto entre el contaminante y el catalizador.

Se ha observado que existe una clara correlación entre la actividad fotocatalítica del composite C/TiO<sub>2</sub> y las propiedades texturales y la química superficial del carbón activado utilizado como soporte. Concretamente, la capacidad de adsorción del material carbonoso limita la accesibilidad y difusión del contaminante a través de su estructura porosa hasta la superficie de la especie foto-activa, afectando directamente a la cinética del proceso de degradación. Este cambio en la velocidad de degradación de los contaminantes en función de las propiedades del material de carbono se ha descrito en la literatura como efecto sinérgico entre el TiO<sub>2</sub> y el material carbonoso para la degradación de compuestos fenólicos (Figura 3) [19, 20].



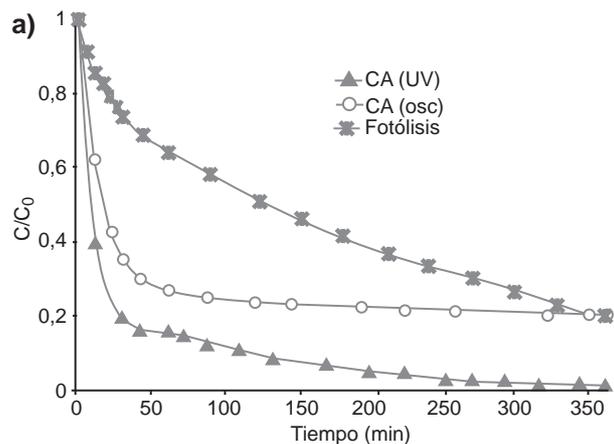
**Figura 3.** Porcentaje de fenol eliminado en presencia de fotocatalizadores C/TiO<sub>2</sub> con contenido variable en TiO<sub>2</sub> en los experimentos de adsorción y fotodegradación (UV).

Por otro lado, también se ha observado como la química superficial del carbón activado, en particular su punto de carga cero, tiene una gran influencia en la fotoactividad y selectividad del catalizador híbrido C/TiO<sub>2</sub> empleado, de manera que la presencia del material de carbono puede modificar el mecanismo de degradación [19-21] de compuestos fenólicos, o incluso desplazar el intervalo de absorción del catalizador hacia la región visible del espectro electromagnético [22].

### 3. Comportamiento foto-catalítico intrínseco de materiales de carbono

Tradicionalmente, la actividad fotocatalítica de composites carbono/semiconductor se atribuye al semiconductor inmovilizado, mientras que el material de carbono se considera un soporte inerte cuyo papel se limita a mejorar la cinética de degradación del compuesto a eliminar por efecto de la estructura porosa.

Recientemente se ha descrito un comportamiento fotocatalítico anómalo en ciertos materiales de carbono sometidos a irradiación UV en ausencia de semiconductores [7, 23-24]. En contacto con una disolución de fenol, cuando determinados carbonos activados se sometieron a irradiación UV se observó un considerable aumento en la velocidad de eliminación de fenol en disolución en comparación con la tasa de eliminación de este compuesto debido exclusivamente a la adsorción en la porosidad de los carbonos (reacción no catalítica llevada a cabo en ausencia de irradiación ultravioleta) (Figura 4a). A partir de los valores de la concentración final de carbono orgánico total (COT) en el medio de reacción se puede hacer una estimación del éxito del proceso de fotodegradación, evaluando el porcentaje de contaminante que se ha mineralizado (es decir, se ha transformado en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O). Si bien en la reacción de fotólisis se elimina un 80% del fenol inicial presente en el medio (Figura 4a), la evolución del COT en disolución pone de manifiesto que no se produce mineralización alguna (Figura 4b). Sin embargo, es significativo señalar que mientras el valor final del COT para el proceso de adsorción es de 15 mg C/L, al irradiar con luz UV este valor disminuye hasta 10 mg C/L, no variando la capacidad de adsorción del material en uno u otro experimento. Con todo, la utilización de carbonos activados como fotocatalizadores (sin aditivos semiconductores) permite mejorar la degradación de fenol, en comparación con la reacción de degradación fotocatalítica.



**b)**

	CA(UV)	Fotólisis
Catecol (mmol/L)	0,003	0,053
Hidroquinona (mmol/L)	0,001	0,003
Benzoquinona (mmol/L)	< 0,001	0,012
COT (mg C/L)	9,7	76
% mineralización	87	0

**Figura 4.** a) Evolución de la concentración de fenol en ausencia de catalizador (fotólisis) y en presencia de un carbón activado sin (osc) y con luz ultravioleta (UV). b) Concentración final de los intermedios aromáticos de fotodegradación, carbono total y porcentaje de mineralización tras 6 horas de irradiación con luz UV. COT inicial disolución de fenol = 76 mg C/L.

Para poder comparar la eficiencia de los materiales de carbono como catalizadores en la fotodegradación de fenol, en comparación con la degradación fotoasistida en ausencia de catalizador se evaluó el rendimiento cuántico de ambos procesos bajo las mismas condiciones de irradiación (previa determinación del flujo de fotones incidente proporcionado por la fuente de irradiación mediante actinometría [25]). El rendimiento cuántico de fotodegradación de un determinado compuesto -  $\phi$  -, definido por la IUPAC como el número de moles (N) degradado por mol de fotones absorbidos, se puede determinar mediante la ecuación [2]:  $\Delta N = \phi I_A \Delta t$  siendo  $I_A$  el flujo de fotones absorbido por la muestra, N el número de moles degradados y t el tiempo de irradiación.

El valor del rendimiento cuántico obtenido para la degradación de fenol por irradiación UV en ausencia de catalizador (fotólisis), fue de 16 mmol/Einstein s. En presencia de los materiales de carbono, estimar el rendimiento fotoquímico es una tarea complicada, entre otros motivos, debido a las dificultades asociadas a la evaluación del flujo de fotones incidente, o la tasa de eliminación de fenol por adsorción.

Por un lado, en presencia de materiales de carbono porosos, la fotodegradación es un proceso complejo debido a que co-existen simultáneamente varios procesos: reacción fotolítica, foto-oxidación catalizada y adsorción física. Durante la irradiación, la disolución inicial de fenol se convierte en una mezcla multi-componente, debido a que la ruta de degradación de fenol genera derivados fenólicos hidroxilados (benzoquinona, catecol, hidroquinona, resorcinol) y ácidos orgánicos de cadena corta (maleico, malónico, etc.) [26]. Estos compuestos pueden sufrir nuevas reacciones de fotodescomposición por acción de la luz UV, o competir con el fenol inicial por los sitios de adsorción de la porosidad del material de carbono usado como fotocatalizador.

Por otro lado, al tratarse de sólidos opacos una fracción importante de luz es absorbida por los materiales de carbono, dificultando determinar con exactitud el flujo fotónico incidente; además la presencia de partículas de catalizador suspendidas en el medio de reacción da lugar a cierta dispersión de la luz (*light scattering*).

Por lo tanto, para poder evaluar el rendimiento cuántico de materiales de carbono utilizados como fotocatalizadores, y al mismo tiempo discriminar si la respuesta fotoquímica observada [22,24,27] en la degradación de fenol al irradiar materiales de carbono con luz UV en ausencia de aditivos conductores, es un comportamiento intrínseco y generalizado de los materiales de carbono, se diseñaron una serie de experiencias fotocatalíticas innovadoras. El objetivo perseguido consistió en seguir la reacción de foto-oxidación desde una perspectiva diferente: analizando la composición en

disolución y en el interior de la porosidad de los catalizadores de carbono.

La sistemática experimental (Figura 5) consistió en una primera etapa de pre-adsorción del contaminante en los materiales de carbono, poniendo en contacto los catalizadores en agitación con el compuesto a degradar. De esta manera durante la irradiación posterior se eliminan tanto la componente de degradación no catalizada (fotólisis) como la cinética de adsorción de fenol, puesto que la pre-adsorción se lleva a cabo hasta que todo el compuesto desaparece de la fase acuosa, y por tanto es retenido en la porosidad de los catalizadores. La segunda etapa consiste en irradiar los catalizadores pre-adsorbidos con luz UV; finalmente se analiza la composición de la fase acuosa y se realiza una extracción de los sólidos carbonosos con disolventes orgánicos, con objeto de cerrar el balance de materia. De este modo, la fotodegradación del compuesto pre-adsorbido ha de ocurrir necesariamente en el interior de la porosidad del material de carbono.

Otra ventaja de este tipo de experimentos es que permite la evaluación de un pseudo-rendimiento cuántico ( $\phi_{ps}$ ), para determinar la eficiencia de fotodegradación de fenol cuando se utilizan materiales de carbono como catalizadores. Como se ha mencionado anteriormente, no es posible determinar con exactitud el flujo de fotones absorbido por las moléculas de fenol retenidas en la porosidad de los materiales de carbono, debido a que estos absorben una fracción de la radiación incidente proporcionada por la lámpara.

No obstante, es razonable pensar que la cantidad de luz incidente en presencia de materiales de carbono es inferior a la determinada en la reacción fotolítica, donde no hay adsorción ni dispersión de luz por el catalizador. Asumiendo que toda la radiación incidente reacciona con las moléculas de fenol retenidas en la porosidad (es decir, despreciando la componente de absorción y dispersión del catalizador), se podría estimar un pseudo-rendimiento cuántico ( $\phi_{ps}$ ). Este parámetro así calculado proporciona el límite mínimo del valor real del rendimiento cuántico ( $\phi$ ), permitiendo comparar diferentes materiales de carbono entre sí, y con la reacción fotolítica.

El análisis de varios materiales de carbono con distintas propiedades texturales, estructurales y fisicoquímicas ha permitido además establecer una relación entre la respuesta fotoquímica observada en los distintos carbones [24] y su eficiencia de foto-oxidación de fenol en disolución acuosa. Entre los carbones seleccionados destacan carbones activados de origen mineral y vegetal, materiales de carbono de naturaleza hidrófoba e hidrófila, carbones porosos obtenidos a partir de técnicas de nanomoldeo y carbonización hidrotermal, carbones con distinto grado de grafitización, grafitos, grafitos expandidos, etc.

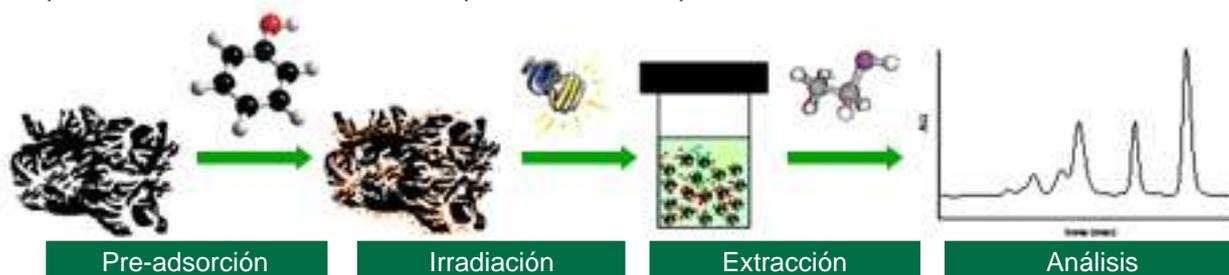
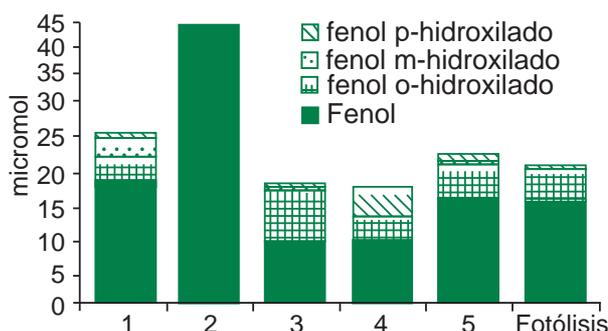


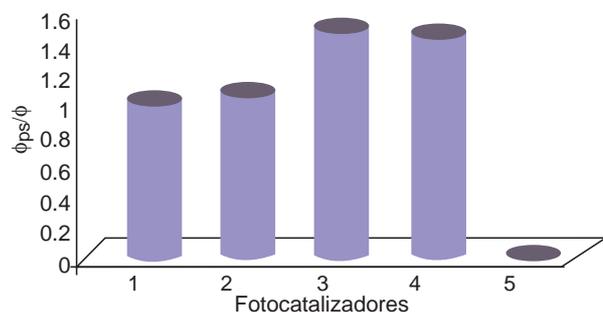
Figura 5. Esquema del procedimiento experimental.

Con independencia de la naturaleza de los materiales de carbono estudiados, no se detectó ningún compuesto en la fase acuosa durante o tras la irradiación de los carbones pre-adsorbidos, lo que indica que no ocurre lixiviación del fenol (ni de sus compuestos de degradación). Por otro lado, no todos los materiales de carbono pre-adsorbidos presentaron actividad fotocatalítica (Figura 6), lo que demuestra que no se trata de una propiedad intrínseca de los materiales de carbono sino que este comportamiento depende en gran medida de la estructura y/o composición química de los mismos. Además, la naturaleza y cantidad de los intermedios de degradación detectados varía en función del material de carbono irradiado, lo que confirma que el mecanismo de foto-oxidación de fenol se modifica en presencia del catalizador de carbono.



**Figura 6.** Identificación y cuantificación de los intermedios aromáticos detectados en los extractos de varios materiales de carbono (1, 2, 3, 4, 5) preadsorbidos y sometidos a irradiación UV durante 20 minutos.

El pseudo-rendimiento cuántico ( $\phi_{ps}$ ) de degradación de fenol, evaluado para cuatro carbones activados que presentaron foto-actividad intrínseca (Figura 7) muestra valores superiores o similares a los del proceso en ausencia de catalizador. Teniendo en cuenta, tal y como se ha comentado anteriormente, que el pseudo-rendimiento cuántico aquí calculado correspondería al límite inferior del valor real -puesto que se están despreciando diversos factores que no ocurren en el proceso fotolítico-, es de esperar que el rendimiento cuántico real para estos cuatro fotocatalizadores sea muy superior al correspondiente a la irradiación en ausencia de catalizador. Además, en todos los materiales de carbono que presentan foto-actividad, la tasa de mineralización de fenol fue muy superior a la de la degradación fotolítica (Figura 4a,b).



**Figura 7.** Pseudo-rendimiento cuántico ( $\phi_{ps}$ ) evaluado para distintos materiales de carbono, normalizado frente a la degradación fotolítica de fenol ( $\phi$ ).

El origen de este comportamiento o su relación con las propiedades de los materiales de carbono aún es bastante incierto y por tanto objeto de estudio en nuestro grupo de investigación. Por ejemplo, se han analizado materiales de carbono de naturaleza hidrofóbica e hidrofílica, mostrando en ambos casos elevada foto-actividad intrínseca para la degradación de fenol en fase acuosa. Asimismo, se han estudiado

materiales de carbono sintéticos desprovistos de materia mineral inorgánica, y carbones con contenidos variable en cenizas (tras un tratamiento de desmineralización); si bien la materia mineral puede contribuir a aumentar la foto-actividad del catalizador (en función de su composición), no se ha observado ninguna tendencia clara respecto a este parámetro puesto que algunos materiales de carbono estudiados han mostrado una foto-actividad alta en ausencia de material mineral [28].

Si bien aún es necesario profundizar en estos aspectos para comprender el proceso de foto-oxidación de un determinado compuesto utilizando materiales de carbono como catalizadores, el mecanismo más plausible parece estar relacionado con la generación de portadores de carga durante la exposición del material de carbono a la radiación. Se ha postulado que bajo iluminación con luz ultravioleta, una fracción del flujo de fotones incidente provocaría la generación de portadores de carga, los cuales podrían difundir a través de las capas gráficas del material de carbono; esta migración de los electrones fotogenerados minimizaría su recombinación favoreciendo la transferencia a las moléculas que se encuentren adsorbidas (contaminante, agua). Los portadores de carga fotogenerados tendrían suficiente potencial redox para generar especies altamente reactivas ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) y/o oxidar directamente al contaminante. La formación de radicales hidroxilo al irradiar materiales de carbono con energía de longitud de onda adecuada es bastante plausible tanto en la superficie externa en contacto con la disolución acuosa [29, 13], como en el interior de los poros puesto que la co-adsorción de agua junto con el contaminante en la porosidad del material de carbono es habitual en procesos de adsorción [30].

Teniendo en cuenta que el carbón activado es el adsorbente más empleado en procesos de descontaminación de aguas, estos resultados abrirían la posibilidad de llevar a cabo la degradación in-situ de los contaminantes adsorbidos en el interior de estos materiales sin la necesidad de semiconductor alguno.

## 5 Referencias

- 1 G. Busca, S. Berardinelli, C. Resini, L. Arrighi, J. Hazard. Mater. 160, 265-288, 2008.
- 2 S.E. Braslavsky, Pure Appl. Chem. 79, 293-465, 2007.
- 3 A. Fujishima, K. Honda, Nature 238, 37-38, 1972.
- 4 E. Pelizzetti, N. Serpone (Eds.), Photocatalysis: Fundamental and Applications, Wiley, New York, 1989.
- 5 K. Rajeshwar, N.R. Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, Chem. Mater. 13, 2765-2782, 2001.
- 6 J.L. Faria, W. Wang, Carbon materials in photocatalysis. In: P. Serp, J.L. Figueiredo, editores. Carbon materials for catalysis. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 481-506, 2009.
- 7 Y. Luo, Y. Heng, X. Dai, W. Chen, J. Li, J. Solid. State Chem. 182, 2521-2525, 2009.
- 8 V. Apostolopoulou, J. Vakros, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, Colloid. Surface A 349, 189-194, 2009.
- 9 G. Yu, Z. Chen, Z. Zhang, P. Zhang, Z. Jiang, Catal. Today 90, 305-312, 2004.

- <sup>10</sup> T.N. Lambert, C.A. Chavez, B. Hernandez-Sanchez, P. Lu, N.S. Bell, A. Ambrosini, T. Friedman, T.J. Boyle, D.R. Wheeler, D.L. Huber, *J. Phys. Chem. C* 113, 19812-19823, 2009.
- <sup>11</sup> R. Yuan, J. Zheng, R. Guan, Y. Zhao, *Colloid Surface A* 254, 131-136, 2005.
- <sup>12</sup> L.F. Velasco, B. Tsyntarski, B. Petrova, T. Budinova, N. Petrov, J.B. Parra, C.O. Ania, *J. Hazard. Mater.* 184, 843-848, 2010.
- <sup>13</sup> H. Choi, E. Stathatos, D. Dionysiou, *Appl. Catal. B-Environ.* 63, 60-67, 2006.
- <sup>14</sup> M. Mohseni, *Chemosphere* 59, 335-342, 2005.
- <sup>15</sup> A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elipe, J.M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, *Appl. Catal. B-Environ.* 7, 49-63, 1995.
- <sup>16</sup> G. Li Puma, A. Bonob, D. Krishnaiah, J.G. Collin, *J. Hazard. Mater.* 157, 209-219, 2008.
- <sup>17</sup> T. Cordero, J.M. Chovelon, C. Duchamp, C. Ferronato, J. Matos, *Appl. Catal. B Environ.* 73, 227-235, 2007.
- <sup>18</sup> J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, E. Tello Rendón, C. Garriga i Cabo, O. González-Díaz, J.A. Herrera-Melián, J. Pérez-Peña, G. Colón, J.A. Navío, *Appl. Catal. B Environ.* 44, 161-172, 2003.
- <sup>19</sup> J. Matos, A. Garcia, T. Cordero, J.M. Chovelon, C. Ferronato, *Catal. Lett.* 130, 568-574, 2009.
- <sup>20</sup> W. Wang, C.G. Silva, J.L. Faria, *Appl. Catal. B-Environ.* 70, 470-478, 2007.
- <sup>21</sup> L.F. Velasco, J.B. Parra, C.O. Ania, *Adsorpt. Sci. Technol.* 28, 727-738, 2010.
- <sup>22</sup> J.M. Herrmann, J. Matos, J. Disdier, C. Guillard, J. Laine, S. Malato, J. Blanco, *Catal. Today* 54, 255-265, 1999.
- <sup>23</sup> L.F. Velasco, J.B. Parra, C.O. Ania, *Appl. Surf. Sci.* 256, 5254-5258, 2010.
- <sup>24</sup> L.F. Velasco, I.M. Fonseca, J.B. Parra, J.C. Lima, C.O. Ania, *Carbon* 2011 (en prensa).
- <sup>25</sup> H.K. Kuhn, S.E. Braslavsky, R. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* 76, 2105-2146, 2004.
- <sup>26</sup> A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, S. Rodríguez, F. García-Ochoa, *Appl. Catal. B Environ.* 39, 97-113, 2002.
- <sup>27</sup> B. Tryba, *Int. J. Photoenergy*, Nº 721824, 2008.
- <sup>28</sup> L.F. Velasco, Estudio de la fotodegradación de fenol sobre materiales carbonosos, Trabajo de Investigación, Universidad de Oviedo, Junio 2010.
- <sup>29</sup> X. Quan, Y. Zhang, S. Chen, Y. Zhao, F. Yang, *Molec Catal A: Chem* 263, 216-222, 2007.
- <sup>30</sup> L.F. Velasco, C.O. Ania, *Adsorpt.* 17, 247-254, 2011.

## **Procesos catalíticos basados en el empleo de carbones activados para la eliminación de contaminantes peligrosos**

**Juan J. Rodríguez**

*Sección de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid*

*Colocar un peldaño es lo importante y dejar que el esfuerzo del hermano apoye su raíz en nuestra espalda  
Carlos Álvarez (cantaba por entonces Elisa Serna)*

### **1. Introducción**

Sin la solemnidad, no siempre natural, de nuestras publicaciones científicas al uso, pero con el respeto que me merece y el cariño que me inspira este foro del GEC, casa común de colegas y, sin embargo, amigos, trataré de resumir las incursiones de nuestro esforzado grupo de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Madrid en el fértil campo de la catálisis y sus singulares aplicaciones en el escenario, más que nunca actual, del medio ambiente. Se centran nuestras pesquisas en el estudio a tal fin de los carbones activados, intrigantes materiales que a día de hoy han dado más juego que el "western", la novela histórica y el Barça juntos.

Aunque de manera intermitente, ha llovido ya una buena ristra de décadas desde que los carbones activados comenzaron a desplegar sus habilidades para el aseo y limpieza de aguas y gases emponzoñados, con el ánimo de evitar o reducir en la medida de lo posible, las agresiones que a través de esos ladinos vehículos pudiéramos sufrir seres tan indefensos como los humanos, además del medio que nos circunda. Pero lo cierto es que las singularmente atractivas posibilidades de estos materiales se han venido explotando, si no de forma exclusiva sí muy mayoritaria, por su condición de adsorbentes, mientras se descuidaba su potencial interés en el ámbito de la catálisis, prodigioso fenómeno que tantos problemas ha resuelto, aportando soluciones del calibre y la trascendencia de la síntesis independiente del amoníaco, por no extenderme.

Pero más vale tarde que nunca y hoy tengo para mí que el carbón activo se abre paso con voluntad cada vez más firme en el escenario de los procesos catalíticos, con una presencia decididamente creciente, no sólo en el vasto universo de las publicaciones científicas, sino también en el ámbito de las patentes, reflejo, sin duda, de un interés aplicado, que viene a materializarse en el terreno de la innovación. Y en el guión cobra fuerza la trama urdida para la defensa del medio ambiente, impulsada, sin duda, por la importancia de llamarse sostenibilidad. Así las cosas, hoy se estudian y desarrollan con creciente ahínco soluciones para depurar aguas y gases empleando carbones activados como soportes catalíticos o catalizadores en sí mismos, muy especialmente dirigidas a la eliminación de ese tipo de especies que hemos dado en llamar, no sin razón, contaminantes peligrosos. Así, en los últimos diez años, se ha quintuplicado el número de publicaciones relativas al empleo de carbones activados y otros materiales carbonosos en el campo de la catálisis, correspondiendo más de la tercera parte de los trabajos a aplicaciones en procesos de interés ambiental.

### **2. Detoxificación de aguas**

Pues bien, empezando por las aguas, que para algo está el líquido elemento en la base de nuestro origen y sustento, hemos tratado de domeñarlas, en lo que hace a su detoxificación, mediante técnicas que involucran al carbón activo y que van desde la oxidación húmeda hasta la hidrodechloración, pasando

por los afamados procesos de oxidación avanzada, siempre echando mano de la catálisis heterogénea.

### 3. Oxidación húmeda catalítica (CWAO)

Ha dado en llamarse oxidación húmeda una artimaña que se ocupa de la destrucción (duro término éste) de especies orgánicas contenidas en aguas y lodos, haciendo para ello uso del aire, bien de dominio público y rico en el comburente universal, oxígeno. La cosa parece simple, pero las apariencias engañan no pocas veces y, así, esta tecnología presenta, como casi todo en la vida, sus dificultades, que en la práctica han dado en moderar su ímpetu y rebajar sus pretensiones. A nuestro aliado el oxígeno le cuesta reaccionar, prudente actitud que permite a los terrícolas un respiro (nunca mejor dicho). En consecuencia, cuando de él se requieren prestaciones especiales, no queda sino animarle. Y nada mejor para ello que caldear el ambiente y apretar las filas. Así, temperatura y presión fueron los recursos de Zimmermann para presentar en sociedad, hace ya más de media centuria, su genuino proceso, alumbrado, entre otras cosas, precisamente para la regeneración de carbón activo usado. Pero las temperaturas y presiones del proceso, así, a pelo, resultan tales que se impone la necesidad de equipos costosos, quedando, además, restringido el uso de esta práctica a aguas o lodos con carga orgánica lo bastante alta para mantener la operación sin aporte externo de energía calorífica. No es sino la economía, que impone implacable su prosaico credo, con particular celo en materia de residuos.

Entonces, ¿qué hacer con tantas aguas residuales como genera la industria con un sinnúmero de especies en magras proporciones pero tóxicas por su naturaleza, condición que impide el recurso a ese tradicional expediente que representan los tratamientos biológicos? Intentemos rebajar la temperatura necesaria (y concomitantemente la presión) haciendo uso de un catalizador apropiado, entendiendo como tal aquél que, por reunir con salero eficacia y economía, haga viable el arte de lo posible. La bibliografía resulta pródiga en el estudio de combinaciones de soportes y fases activas para la confección de catalizadores para CWAO, con criterios no siempre alineados con la inexorable tozudez de la economía. Atentos a su reclamo, nuestro grupo viene trabajando en la preparación y ensayo de catalizadores a base de hierro (no más de 2-3 %), modesto y popular elemento, soportado sobre carbón activo, tampoco nada del otro mundo. Sin más pretensión que informar, la caracterización del catalizador nos permite afirmar que la fase metálica se encuentra en el mismo mayoritariamente como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , con un tamaño medio de partícula en torno a 7 nm [1]. Se trata de un catalizador económico y leal, que ha mostrado muy buen comportamiento, tanto por su actividad, como por su estabilidad. Con él se ha conseguido reducir la temperatura de trabajo hasta unos 125 °C, nivel ciertamente bajo, capaz de garantizar la salvaguarda del carbón activo y posibilitar el empleo efectivo de la oxidación húmeda para un amplio abanico de aguas residuales industriales. Valga como prueba de las virtudes del catalizador una breve alusión a resultados obtenidos con fenol [2-4], compuesto muy utilizado como referente en estudios de oxidación húmeda y avanzada. Operando en continuo, en reactor de lecho fijo, en condiciones de "goteo" (*trickle bed* en la extraña pero funcional jerga del Imperio), a la temperatura antes indicada y 8 atm de presión, se ha conseguido conversión completa del susodicho

(a 1 g/L en la corriente de entrada) y hasta un 80 % de mineralización, con ausencia en el efluente de los intermedios aromáticos de alta toxicidad (catecol, hidroquinona y benzoquinona), correspondiendo el carbono orgánico total (TOC) remanente a ácidos orgánicos ligeros, sin relevancia en términos de ecotoxicidad, indicador, éste, que ha ganado gran predicamento en el ámbito de las aguas residuales industriales. El catalizador ha demostrado su entereza en experiencias de casi diez días de operación sin descanso, en las que no ha dado la menor muestra de flaqueza y al cabo de las cuales la lixiviación de hierro, caballo de batalla de buena parte de los catalizadores metálicos ensayados para oxidación húmeda, no superaba el 3 % de la carga inicial del mismo. Ciertamente es que se observó una significativa disminución de la superficie específica de los catalizadores usados (pasando de casi 1.000  $\text{m}^2/\text{g}$  a aproximadamente la mitad) sugerente de deposición de oligómeros fenólicos, pero sin efectos negativos que pudieran apreciarse sobre su comportamiento durante el plazo ensayado. A día de hoy, todo indica que nos encontramos ante un material con muy buenas maneras para la lidia, a pesar de su discreto "*glamour*".

### 4. Oxidación avanzada

¿Y si los venenos que emponzoñan las aguas se encontraran en proporciones realmente bajas, y, sin embargo, todavía dañinas, circunstancia vigente en no pocas aguas residuales de la industria? Contar con su calor de reacción resulta, sin duda, ilusorio en tales circunstancias, de modo que conviene arbitrar alguna estrategia que permita actuar en condiciones prácticamente ambientales. Para ello están los procesos de oxidación avanzada (AOPs), cuyo valor se sustenta sobre un oxidante ciertamente enérgico, el radical hidroxilo. El proceso Fenton, basado en la acción combinada de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{Fe}^{2+}$  para generar la especie señalada, constituye, por su simplicidad y economía, eximio exponente de estos AOPs. Pero no está exento de miserias que entorpecen su salto a la gloria. Siendo, como es, un proceso homogéneo, el catalizador (alimentado como  $\text{Fe}^{2+}$ ) se pierde con la corriente de salida del reactor, obligando, por ende, a su remoción de la misma, con la consiguiente esclavitud de gestionar con la debida cautela y el consiguiente dispendio los lodos resultantes.

Pero la fértil imaginación del hombre (epiceno, por supuesto) da para mucho, tanto más para algo tan simple como disponer la inmovilización del metal sobre un sólido receptivo, pasando así el asunto a la jurisdicción de la catálisis heterogénea. En un alarde de inspiración, esta versión del proceso Fenton ha dado en llamarse Fenton heterogéneo u oxidación húmeda catalítica (como si el primigenio Fenton no lo fuera) con peróxido de hidrógeno (CWPO, en siglas del Imperio). Para soportar el hierro se han ensayado no pocos materiales y nuestro grupo, presa de nuevo del afán ahorrador y, por qué no admitirlo, de la tradición "carbonófila", amén de alguna otra consideración no menor, eligió volcarse en el carbón activo. Como en tantas otras situaciones, la elección tiene sus pros y sus contras, no siendo la menor de éstas la necesidad de domeñar la reconocida pasión de nuestro querido material por descomponer el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , pulsión asaz infértil en las condiciones ambientales en las que cobra sentido el empleo de la oxidación avanzada. Ayuda a frenar su celo el empleo de cargas de Fe en torno a un 4 % (o sea, casi doble

de la señalada para CWAO) y actuar sobre la composición superficial del carbón activo (grupos oxigenados), aunque en esto último el carácter díscolo del material da para no pocas interpretaciones, a las que hemos aportado nuestro grano de arena [5,6].

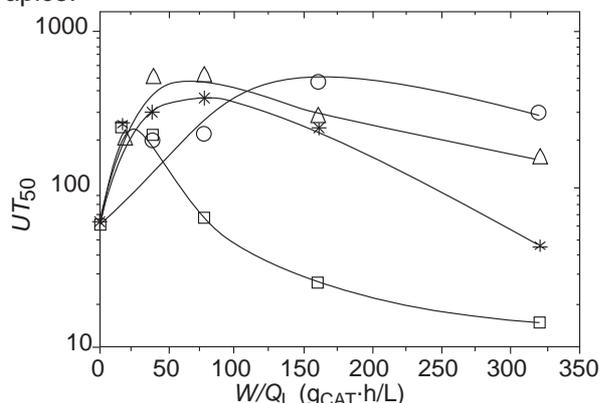
Sea como fuere, nuestros catalizadores de hierro (mayoritariamente como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sobre carbón activo han mostrado muy buenos resultados en términos de actividad, si bien no siempre acompañados de la necesaria estabilidad [7]. La lixiviación de Fe tiene la culpa, alcanzando en las primeras cincuenta horas de operación en continuo proporciones de hasta casi la mitad de la carga inicial. Tan desgraciada circunstancia aparece muy ligada a la presencia en el medio de ácido oxálico, voraz depredador que constituye uno de los productos finales más significados en la oxidación Fenton de un sinnúmero de especies y que prospera debido a su naturaleza refractaria a la degradación en las condiciones del proceso. En la búsqueda de soluciones, hemos dado con un catalizador harto estable, preparado básicamente por activación directa de lignina con  $\text{FeCl}_3$ , siguiendo un procedimiento sobre el que en la actualidad ultimamos una solicitud de patente, que quiera el destino sea de explotación que no de curso. Justo es señalar que el catalizador muestra una actividad de partida inferior a la del inicialmente ensayado, pero conviene reparar en que la lixiviación de Fe que sufre éste último provoca una taimada contribución homogénea que explica parte de la diferencia. Otrosí digo que la probada estabilidad del neonato permite trabajar a temperatura algo más alta, sin pérdida de Fe y con el salutífero efecto de una mayor mineralización, esto es, reducción de TOC.

Además del consabido fenol y algunas otras hierbas, hemos ensayado el proceso Fenton heterogéneo con aguas residuales industriales. Merecen especial mención las de la industria cosmética, variopinto crisol de "quimiodiversidad" y auténtico reto para la química analítica. Pues bien, he de admitir que estas condenadas aguas se resisten a la acción de nuestro catalizador, en tantas batallas victorioso, por lo que, en este caso, hemos tenido que recurrir a soportar el Fe sobre  $\gamma$ -alúmina, con buenos resultados. La explicación de este triste renuncio del catalizador de Fe/CA parece estar en la comprobada baja capacidad de adsorción del carbón activo para los componentes de estas aguas en concreto, lo que deja una amplia superficie del mismo libre para ensañarse en la estéril descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , proceso que la alúmina no promueve [8].

En términos operativos, cabe significar, en base a nuestras experiencias, la recomendación de gestionar el proceso de CWPO en reactor de mezcla completa, con el catalizador en suspensión (*slurry*, que le dicen), naturalmente con las elementales cautelas para sustraerlo a la común tendencia a dejarse arrastrar por la corriente de líquido cuando se opera en continuo. En reactor de lecho fijo hemos observado en ocasiones problemas fluidodinámicos por la inevitable descomposición parcial del  $\text{H}_2\text{O}_2$  para dar  $\text{O}_2$ , que puede producirse localmente de forma incontrolada, circunstancia en cuyo mejor conocimiento y control trabajamos, pero que, de momento, ensombrece el escalado de este tipo reactor para el proceso.

Buscando sinergias, hemos estudiado la forma de

combinar oxidación húmeda y avanzada de forma que nos permitiera incluso prescindir del modesto Fe, utilizando carbón activo al desnudo. Hemos ensayado en tal sentido el empleo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como promotor en la oxidación húmeda catalítica con carbón activo sin más aditamentos. La Figura 1 compara los resultados obtenidos por esta vía con fenol (a 1 g/L en la corriente de entrada) con los alcanzados mediante CWAO y la combinación secuencial de CWPO y CWAO en reactores separados dispuestos en serie, con Fe/CA como catalizador en ambos casos [9]. Como puede verse, los resultados se refieren a la evolución de la ecotoxicidad del efluente y se aprecia claramente la superioridad de la solución basada en el empleo de CWAO promovida por  $\text{H}_2\text{O}_2$ , con carbón activo sin más, en la que, por resumirlo brevemente, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  reacciona con  $\text{O}_2$  quimisorbido sobre la superficie del carbón activo para dar radicales peróxido, acelerando la oxidación del fenol y los intermedios aromáticos. Esta solución opera a la misma temperatura que la oxidación húmeda catalítica con Fe/CA ( $\approx 125^\circ\text{C}$ ), quedando, por tanto, a buen recaudo la integridad del carbón activo, hecho éste comprobado tras casi una semana de operación en continuo, sin que, por otra parte, la actividad de nuestro entrañable material cediera un ápice.



**Figura 1.** Evolución de la ecotoxicidad con el tiempo espacial en diferentes procesos de oxidación:  $\square$  CA+ $\text{O}_2$ +  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $127^\circ\text{C}$ , 8 atm);  $\circ$  CA+ $\text{O}_2$  ( $127^\circ\text{C}$ , 8 atm);  $*$  Fe/CA+ $\text{O}_2$  ( $127^\circ\text{C}$ , 8 atm);  $\Delta$  tratamiento secuencial CWPO ( $25^\circ\text{C}$ , 1 atm)-CWAO ( $100^\circ\text{C}$ , 8 atm) con Fe/CA. Condiciones de operación:  $C_{\text{fenol}}^0 = 1 \text{ g/L}$ ,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 5 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH}_0 = 3.5$ .

Otra variante, consistente en apoyar la CWPO con Fe/CA mediante radiación UV/VIS intentando emular la luz del astro rey, ha permitido alcanzar mineralización prácticamente completa de fenol, en 4 h de reacción, a  $25^\circ\text{C}$ , esta vez en reactor discontinuo, partiendo de 100 mg/L del mencionado compuesto y empleando una dosis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  correspondiente a la aceptada como relación estequiométrica. Cabe aquí aclarar que se produce una cierta contribución homogénea derivada de la lixiviación de Fe observada, que, aunque inferior a la del proceso simple sin radiación, no resulta precisamente despreciable.

Como unas pinceladas de sofisticación tampoco espantan a nadie, desde hace poco más de un año hemos entablado relación científica directa con el oro en nanopartículas, distinguido exponente de la sociedad catalítica de nuestros días; en nuestro caso, y como era de esperar, soportado sobre carbón activo [10]. Orientamos la mirada esencialmente hacia el estudio de las posibilidades de este tipo de catalizador en procesos de síntesis, particularmente en el ámbito de lo que ha dado en llamarse química

fina (se ve que la otra debe ser tosca), pero no hemos podido sustraernos a la tentación de investigar su comportamiento en la oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno para la eliminación de contaminantes. Debo confesar que resultados similares a los obtenidos pueden conseguirse con el modesto catalizador de Fe/CA, sin necesidad de emplear  $H_2O_2$ , aunque operando a tiempo espacial, temperatura y presión mayores. En todo caso, la experiencia con el oro sobre carbón activo nos han servido para ir entendiendo mejor algunas de las peculiaridades de este sistema catalítico, con la vista puesta en causas futuras más atrayentes.

## 5. Hidrodechloración

Trata esta práctica de canjear por hidrógeno el cloro de moléculas que lo contienen, para, de esta forma, liberarlas de la toxicidad que las estigmatiza, triste lacra asociada esencialmente a la compañía de elemento con tan desafortunada estrella y no siempre justa fama. El trueque conduce a especies más amigables, susceptibles de posterior gestión por métodos convencionales, ya bien instaurados en la nómina de tecnologías para la eliminación de contaminantes, como pueden ser, en el caso de las aguas, los tratamientos biológicos.

La hidrodechloración puede considerarse en la actualidad una tecnología emergente, con buenas perspectivas, en mi opinión de más fácil implantación industrial a corto plazo en el ámbito de las aguas que en el de los efluentes gaseosos, dada la común abundancia en estos últimos de aire, o sea, oxígeno, que obliga a la intermediación de alguna operación que evite su encuentro con el hidrógeno, nada recomendable en las condiciones y con los catalizadores que emplea el proceso.

Hablando de catalizadores, la hidrodechloración se ha estudiado fundamentalmente con metales de los llamados preciosos (bonito nombre, que más parece un mote), frecuentemente soportados sobre carbón activo, sobre todo cuando el proceso se lleva a cabo como reacción gas-sólido catalítica, es decir, para el tratamiento de gases. En el ámbito de las aguas se han estudiado también otros soportes, como alúmina y arcillas pilareadas, y se han ensayado, además de los metales preciosos, algunos otros más de andar por casa, como níquel y cobre. Nuestro grupo ha trabajado con toda esta nómina de metales y soportes para la preparación de catalizadores, que hemos ensayado tanto para tratamiento de aguas como de gases. Me ceñiré a lo que tenga que ver con el carbón activo, por seguir el guión del relato.

## 6. Tratamiento de aguas por hidrodechloración

Con carbón activo como soporte, hemos preparado catalizadores a base de Pd, Rh, Ni y Cu como fases activas, con una atención más focalizada en los dos primeros metales. Los catalizadores se han ensayado frente a compuestos modelo, como clorofenoles, *alacoloro* y *diuron*, y con aguas residuales reales, procedentes del blanqueo con cloro de pastas celulósicas (kraft).

En un trabajo recientemente liberado de los veleidosos avatares de la censura científica [11], los catalizadores de Pd y Rh (0,5 % en ambos casos) preparados en nuestro laboratorio han sido comparados con sendos comerciales (Engelhart), con la agradable sorpresa de que los primeros han respondido significativamente mejor, sobre todo en el caso del Rh. La Figura 2 presenta resultados obtenidos con 4-clorofenol (4-CF), a 100 mg/L en la

corriente de entrada, en ensayos realizados durante más de cien horas de operación en continuo, en reactor de mezcla completa (*slurry*), a 30 °C. Como puede verse, el comportamiento de los catalizadores se mantuvo prácticamente inalterado durante el tiempo ensayado, con una conversión casi completa del 4-CF a especies sin cloro: fenol, ciclohexanona y ciclohexanol, de ecotoxicidad mucho menor. Cabe destacar la alta selectividad del catalizador de Rh a ciclohexanol, el menos ecotóxico y más fácilmente biodegradable de los productos de reacción. La Figura 3 muestra micrografías de STEM de los catalizadores preparados y la 4 recoge la distribución de tamaños de partícula de la fase metálica. Dicha distribución se presenta en los dos casos centrada dentro del intervalo señalado como óptimo por Keane y colaboradores [12], aunque a partir de resultados obtenidos únicamente con Pd y empleando un soporte diferente ( $\gamma$ -alúmina). En el mismo trabajo [10] hemos podido constatar la sensibilidad de la reacción al tamaño de partícula de la fase metálica, tanto en el caso del Pd, como en el del Rh, siempre sobre carbón activo, con un intervalo óptimo en torno a 2-4 nm para ambos y una comprobada pérdida de actividad por debajo del mismo a pesar de una mayor dispersión.

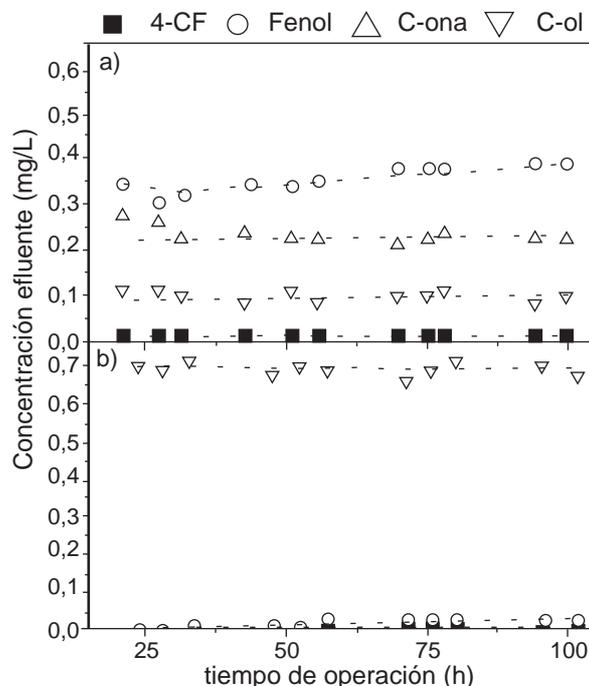


Figura 2. Hidrodechloración de 4-CF con los catalizadores preparados: a) Pd/CA; b) Rh/CA ( T: 30 °C;  $\tau$ : 0.02 kg<sub>cat</sub> · h/mmol<sub>4<sub>cp</sub></sub>, C<sub>4-CF0</sub>: 100 mg/L).

Nuestros resultados con Pd han probado que el carbón activo resulta mejor soporte que la  $\gamma$ -alúmina de cara a la estabilidad del catalizador, en particular en lo que hace a la resistencia del mismo al envenenamiento por cloruro [13]. La presencia de grupos oxigenados, en particular carboxilo y lactona, en la superficie del carbón mostró un efecto positivo sobre la actividad y la selectividad a ciclohexanol de los catalizadores ensayados en la hidrodechloración de 4-CF [14, 15].

Además de los catalizadores de Pd hemos estudiado otros a base de Cu (0,5-5 %) y Ni (0,5-10 %) para la eliminación de *diuron* [16] y *alacoloro* [17], dos conocidos herbicidas clorados incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas de la UE. Con Pd, a 50°C y 2 atm, en reactor de lecho fijo de goteo (el ya mencionado

*trickle bed*) se ha alcanzado conversión casi completa para ambos herbicidas, partiendo de disoluciones acuosas de 30 y 50 mg/L, respectivamente y, de nuevo, con la agradable sorpresa de un mejor comportamiento por parte de los catalizadores preparados en el laboratorio, frente al ya citado comercial empleado como referencia. Con Cu y Ni hemos obtenido resultados más discretos, aunque con conversiones de *alacolor* próximas al 90 %, con el primero, y superiores al 80 % con el segundo. En ambos casos hemos observado lixiviación de la fase metálica, alcanzando hasta un 12 y un 20 %, respectivamente, de la carga inicial en ensayos de 20 h de operación en continuo. La oxidación previa del carbón activo con ácido nítrico redujo la lixiviación prácticamente a la mitad.

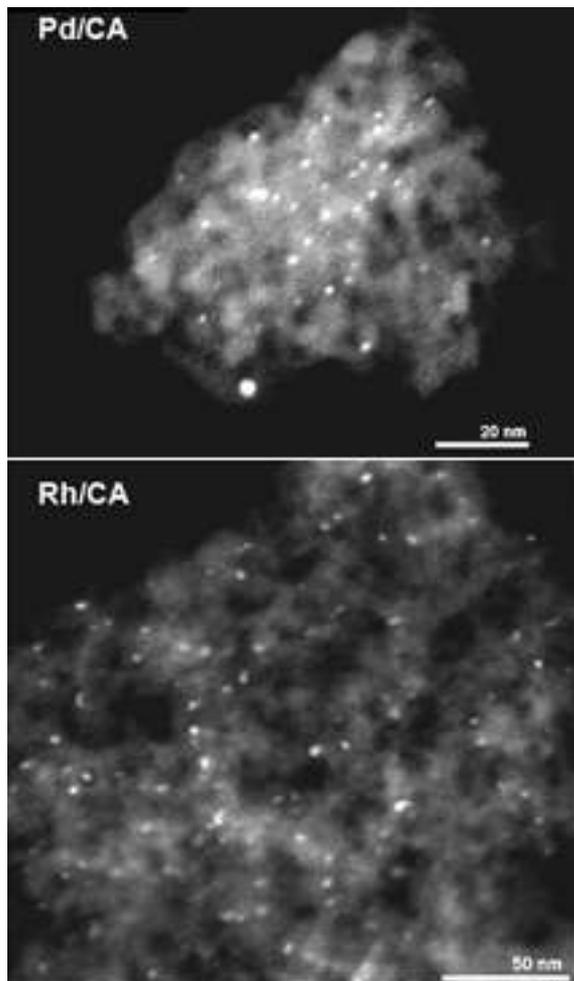


Figura 3. Micrografías de STEM de los catalizadores de HDC preparados (experimentos Fig. 2).

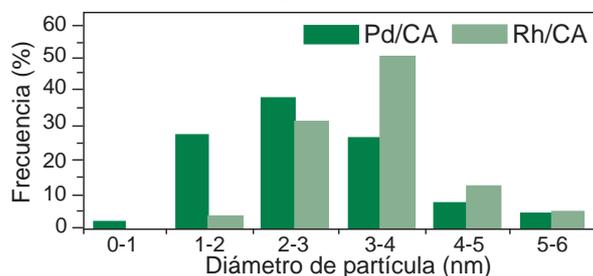


Figura 4. Distribución de tamaños de partículas metálicas de los catalizadores de HDC preparados (experimentos Fig. 2).

El catalizador de Pd lo hemos ensayado frente a efluentes reales procedentes del blanqueo con cloro de pasta *kraft* [18], con excelentes resultados en cuanto a reducción de la ecotoxicidad (hasta en un 98 %), con valores residuales inferiores a 0,5 UT para el efluente tratado, y disminución de casi un

70 % del color, con lo que estas aguas resultan mucho más presentables y aptas para un tratamiento biológico convencional. Así pues, hemos patentado esta aplicación [19].

Además de la hidrodechloración, hemos estudiado la desnitrificación con  $H_2$  y catalizadores de Pd, Rh, Cu y Ni (0,5 %) sobre carbón activo [20]. Con catalizadores bimetálicos, a base de cada uno de los dos metales preciosos y Cu (0,25+ 0,25 %), hemos conseguido conversiones de nitrato en torno al 80 % (partiendo de 100 mg/L), a 25°C, con selectividades a  $N_2$  de hasta un 50 % si se ajusta el pH entre 6 y 7, lo que, además reduce sensiblemente la lixiviación de Cu.

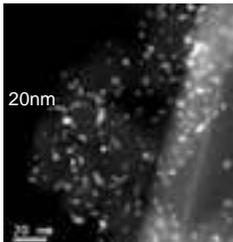
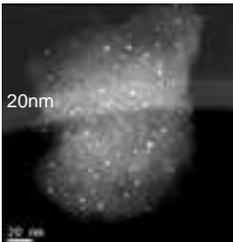
## 7. Hidrodechloración para el tratamiento de gases

Como he señalado con anterioridad, la aplicación directa de esta tecnología a efluentes gaseosos industriales se ve limitada por la presencia de oxígeno en la mayoría de los mismos, lo que impone el empleo de alguna operación previa para impedir que dicho gas y el hidrógeno utilizado como reactivo muestren la efusividad que de ellos se espera, tanto más espoleados por un catalizador capaz de disipar cualquier amago de tibieza. Cabe aquí pensar, por ejemplo, en la adsorción de los compuestos clorados mediante carbón activo y su posterior desorción con un gas inerte o incluso la adsorción y reacción sobre el propio lecho de catalizador, ajustando convenientemente las condiciones en cada ciclo. Ordóñez y colaboradores han aportado interesantes resultados en esta dirección [21].

De momento, nuestro trabajo se ha desarrollado con mezclas gaseosas de clorometanos en corriente de  $N_2$  y hemos estudiado las posibilidades de distintos catalizadores preparados a base de Pd [22-24], Pt [25], Rh y Ru [26] sobre carbón activo (0,5-2 % de metal). Con 1 % de metal y diclorometano (DCM) a 1.000 ppmv en la corriente de entrada hemos alcanzado conversiones de 90-99 %, operando a 250°C, 1 atm y un tiempo espacial de 1,7 kg.h.mol<sup>-1</sup>, con selectividades de hasta el 95 % a compuestos no clorados, de los que el metano fue con mucho el protagonista principal. El orden de actividad inicial observado sigue la secuencia: Rh>Pd>Ru≈Pt, con una desactivación muy rápida para el Ru y, en menor medida, para el Pd y mucho mejor comportamiento del Rh y el Pt en este sentido. En particular, el catalizador de Pt ha resultado una experiencia singularmente gratificante por su estabilidad, mostrándose inasequible al desaliento en ensayos de más de 25 días de operación en continuo con DCM a 1000 ppmv en la corriente de entrada [25]. Tamaña resistencia a la desactivación la atribuimos a una redispersión del Pt durante el proceso, con una comprobada disminución del tamaño de partícula (Figura 5), que pasó, en valores medios, de 5,8 nm en el catalizador nuevo prerreducido a 3,6 nm al cabo del mencionado tiempo de uso. La alta proporción  $Pt^0/Pt^{n+}$ , constituye también un factor importante, ya que inhibe el envenenamiento por especies cloradas. El catalizador en cuestión ha sido ya puntualmente censado en el registro de patentes [27].

Se observó una variación de la actividad de los catalizadores frente a los clorometanos ensayados, concordante con el conocido orden de reactividad de estos compuestos, en relación inversa con el número de átomos de cloro de la molécula. En particular, los resultados obtenidos con monoclorometano (MCM) fueron sensiblemente

inferiores a los conseguidos con DCM y cloroformo. Con este último, se observó un orden de actividad de los catalizadores distinto del antes señalado para el DCM, siendo ahora el más activo el de Pd, seguido de Pt, con el Ru a la cola.

	Cat. sin usar	Cat. usado
$A_{BET}$	1.191 m <sup>2</sup> /g	1.201 m <sup>2</sup> /g
Dispersión	37%	92%
		

**Figura 5.** Área superficial, dispersión y micrografías de STEM del catalizador de Pt (1%) sobre carbón activo antes y después de usado en la HDC de DCM.

En definitiva, los resultados hasta ahora obtenidos en la HDC en fase gas permiten atisbar un prometedor futuro para esta técnica, que, no obstante, debe recorrer todavía un camino no exento de dificultades.

## 8. Epílogo

Espero, con esto, y contando con la natural sagacidad del lector, haber cubierto el objetivo de transmitir a la distinguida audiencia del GEC una visión de nuestras investigaciones en el campo de la catálisis ambiental asociada al empleo de carbones activados. He tratado de hacerlo *“en román paladino, en cual suele el pueblo hablar con su vecino”*. Del relato responde el autor, pero los hechos que aquí se narran, todos ellos ciertos, han sido posibles gracias al valeroso empeño de las damas y caballeros que a continuación se citan, esforzados baluartes del noble arte de la Ingeniería Química en la Universidad Autónoma de Madrid: J.A. Casas, A.F. Mohedano, M.A. Gilarranz, L. Gómez-Sainero, J. Palomar, L. Calvo, J.A. Zazo, A. Quintanilla, A. Bahamonde, P. Bautista, Z. Martínez de Pedro, E. Díaz, V. Monsalvo, J. Bedía, A. Rey, A. Alvarez-Montero, J. Lemús, M. Muñoz, G. Pliego, M. Martín, C. Martínez-Fierro, C. Domínguez, M. Al Bahri, J.A. Baeza y A.F. Fraile.

Nuestros resultados representan una contribución más al esfuerzo común del que participan tantos otros grupos. La aplicación efectiva de los procesos objeto de estudio a efluentes reales de la industria exige, desde luego, seguir en el empeño. Se trata, en definitiva, de aplicar el conocido gerundio del verbo conseguir: Insistiendo.

Ha sido un placer

## 9 Agradecimientos

Reciban el MICINN y la Consejería de Educación de la CAM nuestro agradecimiento por sus ayudas en forma de proyectos y becas. Las ayudas recibidas de la empresa BDF-Nivea merecen, así mismo, nuestro reconocimiento.

## 10 Referencias

- 1 A. Quintanilla, N. Menendez, J. Tornero, J.A. Casas, J.J. Rodríguez: Applied Catalysis B: Environmental, (2008) 81, 105-114.
- 2 A. Quintanilla, J.A. Casas, J.A. Zazo, A.F. Mohedano, y J.J. Rodríguez: Applied Catalysis B: Environmental, 62 (2006), 115-120.

Environmental, 62 (2006), 115-120.

- 3 A. Quintanilla, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez: Applied Catalysis B: Environmental, (2006) 67, 206-216.
- 4 A. Quintanilla, J.A. Casas, J.J. Rodríguez: Applied Catalysis B: Environmental, (2007) 76, 135-145.
- 5 A. Rey, M. Faraldos, A. Bahamonde, J. A. Casas, J. A. Zazo, J. J. Rodríguez: Industrial & Engineering Chemistry Research, (2008) 47, 8166-8174.
- 6 A. Rey, M. Faraldos, J. A. Zazo, J. A. Casas, A. Bahamonde, J. J. Rodríguez: Applied Catalysis B: Environmental, (2009), 86, 69-77.
- 7 J.A. Zazo, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez: Applied Catalysis B: Environmental, (2006) 65, 261-268.
- 8 P. Bautista, A. F. Mohedano, N. Menendez, J.A. Casas, J.J. Rodríguez: Catalysis Today, (2010) 151, 148-152.
- 9 A. Quintanilla, J.A. Casas, J.J. Rodríguez: Applied Catalysis B: Environmental, (2010) 93, 339-345.
- 10 A. Quintanilla, S. Garcia-Rodríguez, C.M. Domínguez, S. Blasco, J.A. Casas, J.J. Rodríguez: En revisión en Applied Catalysis B: Environmental.
- 11 E. Díaz, A.F. Mohedano, J.A. Casas, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodríguez: Aceptado para publicación en Applied Catalysis B: Environmental.
- 12 S. Gomez-Quero, F. Cardenas-Lizana, M.A. Keane: Industrial & Engineering Chemistry Research, (2008) 47, 6841-6853.
- 13 Z.M. de Pedro, E. Díaz, A.F. Mohedano, J.A. Casas, J.J. Rodríguez: Applied Catalysis B: Environmental, (2011) 103, 128-135.
- 14 L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez: Industrial & Engineering Chemistry Research, (2005) 44, 6661-6667.
- 15 L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez: Applied Catalysis B: Environmental, (2006) 67, 68-76.
- 16 L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez: Chemical Engineering Journal, (2010) 163, 212-218.
- 17 L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez: Applied Catalysis B: Environmental (2008) 78, 259-266.
- 18 L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez: Water Research, (2007) 41, 915-923.
- 19 J.A. Casas, A.F. Mohedano, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodríguez: Patente Española (Ref: P200601941).
- 20 L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez: Industrial & Engineering Chemistry Research, (2010) 40, 5603-5609.
- 21 A. Elola, E. Díaz, S. Ordoñez: Environmental Science & Technology, (2009) 43, 1999-2004.
- 22 Z.M. de Pedro, L. Gómez-Sainero, E. González-Serrano, J.J. Rodríguez: Industrial & Engineering Chemistry Research, (2006) 45, 7760-7766.
- 23 M.A. Alvarez-Montero, L.M. Gomez-Sainero, M. Martín-Martínez, F. Heras, J.J. Rodríguez: Applied Catalysis B: Environmental, (2010), 96, 148-156.

<sup>24</sup> Z.M. de Pedro, J.A. Casas, L.M. Gomez-Sainero, J.J. Rodríguez: Applied Catalysis B. Environmental, (2010) 98, 79-85.

<sup>25</sup> A. Alvarez-Montero, L.M. Gomez-Sainero, A. Mayoral, L. Diaz, R.T. Baker, J.J. Rodriguez: Journal of Catalysis, (2011) 279, 389-396.

<sup>26</sup> A. Alvarez-Montero, L.M. Gomez-Sainero, J. Juan-Juan, A. Linares-Solano, J.J. Rodriguez: Chemical Engineering Journal, (2010) 162, 599-608.

<sup>27</sup> A. Alvarez-Montero, J.J. Rodriguez, L.M. Gomez-Sainero, M. Martin: Patente Española (Ref: P200901533).

## Procesos de transformación del Carbón

**M. Carmen Mayoral Gastón**

CSIC - Instituto de Carboquímica (ICB), Zaragoza

### 1. Introducción

Los acontecimientos recientes en Japón han reavivado el debate sobre la dependencia de las distintas fuentes de energía. Entre ellas, la opinión pública contempla la obtención de energía eléctrica de carbón como una opción 'sucias' frente a las opciones renovables, pero no cabe duda que el 40% de la energía eléctrica en los países de la OCDE se produce a partir de carbón. Con los datos del escenario actual, y pese a la tendencia a la reducción de la dependencia de los combustibles fósiles, la Oficina Internacional de la Energía (IEA) prevé que el consumo mundial de carbón crecerá significativamente en el futuro próximo, con la vista puesta en 2030 como punto futuro donde los desarrollos de las distintas tecnologías limpias deberían estar en fase de explotación. Los ámbitos de desarrollo transversal considerados en los informes más recientes para todos los procesos de transformación del carbón son tres: mejora de la eficiencia, uso de tecnologías limpias, y captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>. A continuación se describen brevemente la situación actual y las perspectivas de evolución en las tecnologías de conversión de carbón.

### 2. Tecnologías limpias para producción eléctrica

La combustión de carbón pulverizado para la obtención de energía eléctrica y los sistemas de control de emisiones (partículas, SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>) se consideran tecnologías maduras. Las centrales convencionales operan en condiciones subcríticas, donde el límite superior de eficiencia ronda el 38%. El desarrollo de esta tecnología se dirige al aumento de eficiencia, mediante la combustión supercrítica e incluso ultra-supercrítica: vapor de agua a 25-30MPa y 620°C, con eficiencias que rondan el 46%. Existen ejemplos de plantas comerciales que operan en estas condiciones pero el objetivo que se plantea en el horizonte temporal de 2030 es conseguir materiales y diseños que aúnen ciclos ultrasupercríticos (30MPa, 700°C) y captura integrada, con eficiencia total 48%. Estos objetivos parecerían indicar que el desarrollo está en manos de la ingeniería, sin embargo la Química realiza su aportación mediante el diseño y evaluación de materiales con resistencia química y mecánica a la corrosión y a la fatiga en estas condiciones extremas. También el control de emisiones de mercurio supone una importante línea de investigación multidisciplinar. Existen soluciones comerciales como la inyección de carbono activo, poco específico para el Hg y que además interfiere en el aprovechamiento de las cenizas. Por ello se trabaja activamente en el desarrollo de dopantes que mejoren la afinidad del sorbente por el Hg, así como en el diseño de sorbentes regenerables. Esta problemática abre también la posibilidad de optimización de unidades de eliminación multicontaminantes, como unidades de desulfuración SO<sub>2</sub>/Hg o de reducción catalítica selectiva NO<sub>x</sub>/Hg.

Por otra parte, la combustión en lecho fluidizado circulante ha evolucionado desde los años 90, con la construcción de numerosas plantas específicas para combustibles 'difíciles', y su desarrollo se dirige a la combustión de biomasa y residuos, con aumento de capacidad y eficiencia.

El proceso de obtención de combustibles gaseosos a partir de carbón requiere una etapa de gasificación en la que se somete al carbón pulverizado a un tratamiento a alta temperatura en defecto de oxígeno. El proceso es utilizado también para biomasa y residuos, pero su implantación a gran escala es en plantas comerciales de gasificación con ciclo combinado integrado, de alta eficiencia, alcanzándose un alto grado de limpieza de gases. Además, la propia tecnología ofrece la posibilidad de capturar el CO<sub>2</sub> en la corriente a presión previamente a la combustión, actualmente en demostración. La limitación principal para su implantación generalizada es del ámbito económico: son plantas que requieren una inversión inicial elevada, y tienen además más problemas operativos que disminuyen su disponibilidad. Las posibilidades de mejora del proceso se encuentran en las operaciones de separación y limpieza de gases. Por una parte, se considera fundamental encontrar alternativas a la costosa separación de aire, y para ello se plantea el desarrollo de membranas de transporte iónico (ITM). Se busca que en el medio plazo este tipo de membranas permita la integración con turbinas optimizadas de hidrógeno. Asimismo, la investigación se dirige a sistemas de ultralimpieza del gas, que permitiera incluso la integración de la gasificación con sistemas de pilas de combustible.

### 3. Carbón para usos industriales.

La industria de la obtención de hierro y acero es el sector que más carbón consume después de la generación eléctrica. Los procesos en alto horno requieren de coque de carbón de alta calidad que a su vez procede de procesos clásicos de coquería. Esta industria avanza hacia el mayor rendimiento energético con mejoras de eficiencia, con nuevos diseños como son la inyección directa de carbón y la instalación de turbinas de recuperación. Lo mismo sucede con la industria del cemento, en la que se considera prioritaria la instalación de diseños optimizados para reducir el gasto energético. Ambos sectores industriales son grandes emisores de CO<sub>2</sub>, por lo que las medidas de optimización energética se consideran igualmente como medidas indirectas de reducción de emisión de CO<sub>2</sub>.

En el apartado de carbón para usos industriales debe incluirse otra industria, que aunque es minoritaria, la tecnología para su implantación está demostrada y es considerada como una opción de gran proyección en el futuro del carbón como materia prima: la obtención de líquidos combustibles y/o monómeros de polimerización mediante los procesos

de licuefacción directa y licuefacción indirecta. Fueron ampliamente estudiados en los 80 y en la actualidad, tanto la licuefacción directa como indirecta se consideran desarrolladas pero de escasa implantación comercial, aunque cuenta con algunos ejemplos muy importantes en países emergentes. Diversos estudios de prospectiva energética la consideran como una gran alternativa a la dependencia del petróleo. El carbón posee mayor contenido en carbono y menor en hidrógeno que el petróleo, por lo que el proceso carbón-a-líquidos requerirá el aporte de  $H_2$  al sistema o la extracción del carbono con producción de corrientes de  $CO_2$  (ver esquemas en Figura 1): es por ello por lo que no se considera económicamente viable si el precio del petróleo se mantiene bajo y estable. Sin embargo, en el panorama energético actual, cobra nueva fuerza la revisión de la tecnología. Esta industria tiene más relación con la petroquímica que con la energética, ya que la importancia del desarrollo de catalizadores y de procesos de separación y purificación será más relevante que en otros usos. La posibilidad de configuración híbrida gasificación/hidrogenación abre nuevas posibilidades de desarrollo para la obtención de combustibles líquidos a partir de carbón, en cualquier caso su implantación tendrá que venir acompañada siempre de las medidas correspondientes de captura.

#### 4. Tecnologías de Captura de $CO_2$

Los procesos descritos anteriormente requieren en todos los casos de la integración de sistemas de captura de  $CO_2$  para que su implantación no redunde en un aumento de las emisiones de  $CO_2$ . Las tecnologías de captura de  $CO_2$  se pueden agrupar en dos grandes categorías. La primera consiste en

sistemas de separación del  $CO_2$  de corrientes de salida de instalaciones convencionales, con tecnologías demostradas como la absorción en aminas. En la actualidad, las distintas plantas instaladas intentan valorar la integración, el escalado, la eficiencia en captura. Sin embargo, es conocida la alta penalización energética de estos procesos, y por ello se estudian otros sustratos líquidos como los basados en amoníaco y líquidos iónicos, así como la posibilidad de separación a alta temperatura en ciclos de carbonatación-descarbonatación en óxidos de calcio, ya en demostración.

La otra gran aproximación a la captura es más radical, y consiste en el desarrollo de nuevos procesos de obtención de combustión en los que el comburente es o bien oxígeno puro parcialmente mezclado con  $CO_2$  procedente del reciclado de los gases de chimenea, (oxicombustión) o bien transportadores sólidos de oxígeno (chemical looping). Las calderas de de oxicombustión se encuentran en fase demostración, sin embargo existen varias vías de optimización de la tecnología. Por una parte, se pueden desarrollar las unidades de obtención de oxígeno, que al igual que en el caso de la gasificación se prevé una futura integración entre membranas de transporte iónico-oxicombustión ultrasupercrítica. Por otro lado, el impacto de las altas temperaturas de combustión y la recirculación de parte del  $CO_2$  requiere la implantación de medidas específicas de limpieza de gases, especialmente para el mercurio. En cuanto al chemical looping (CLC), se encuentra en fase demostración para gas natural. En la actualidad el CLC de carbón sólido está en fase de investigación, especialmente en el desarrollo de nuevos transportadores de oxígeno resistentes a los ciclos.

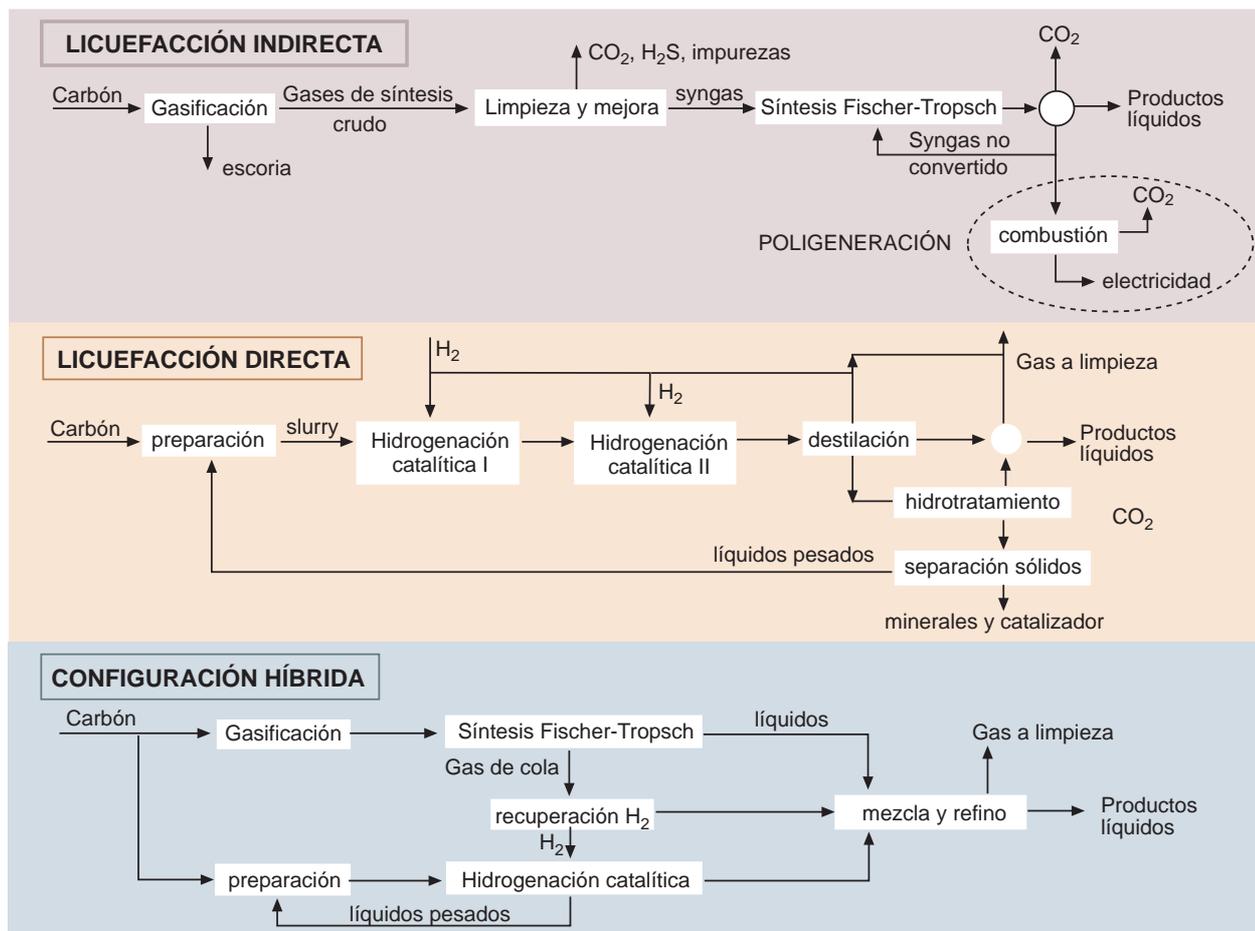


Figura 1. Esquemas de licuefacción indirecta, directa y configuración híbrida.

Un cuadro resumen de las tecnologías de captura de las líneas de investigación se muestra a continuación.

CAPTURA	2011	2030
Post-combustión	Demostración 85% captura -- -- -- -- -- Comercial 95% captura (nuevas plantas)	
	aminas, aminas avanzadas, amoniaco óxidos de calcio	
Separación Pre-combustión	Demostración en IGCC ---- captura 85% ---- Comercial	
	R&D: ---- ---- Demostración	
Nuevos conceptos	Demostración: Oxidación con recirculación de CO <sub>2</sub> _ _ _ demostración supercrítica	
	R&D: emisiones, Hg, materiales	

Transversal:  
Mejora eficiencia, disponibilidad reducción consumo, costes...

Figura 2. Evolución prevista en las tecnologías de captura.

### 5. El carbón nos interesa.

Con toda seguridad este breve compendio del estado del arte del uso del carbón resulta incompleto... sin embargo en este apartado tenemos la oportunidad de abrir enlaces a las fuentes más contrastadas donde completar, explorar y entender el extenso mundo del carbón y su importancia en el ámbito de la investigación en Tecnologías Químicas.

En primer lugar, la Agencia Internacional de la Energía mencionada anteriormente tiene una sección dedicada al carbón, el Clean Coal Centre (<http://www.iea-coal.org.uk>). Este organismo tiene como objetivo principal el compendiar el conocimiento sobre el abastecimiento y uso del carbón, para contribuir a la mejora y desarrollo continuado del carbón como fuente de energía limpia. Dentro de sus actividades encontramos cursos, congresos e informes específicos sobre los distintos aspectos del carbón. El Centro ofrece una base de datos abierta (<http://www.coalonline.org>) donde se puede encontrar abundante información libre sobre el carbón. Para aquellos que nos dedicamos al carbón, los informes de la serie CCC (<http://bookshop.iea-coal.org.uk>) son una revisión exhaustiva y objetiva de cada aspecto del carbón, incluyendo siempre una visión técnica y económica realista, así como las perspectivas más avanzadas en investigación. Como ejemplo, aquí van los cinco informes más vendidos por la editorial en el mes de Marzo del presente año:

- IEA-Clean Coal Centre reports: Top sellers for March
1. Public attitudes to coal use in the context of global warming, CCC/177
  2. Chemical looping combustion of coal, CCC/178
  3. Coal-to-oil, gas and chemicals in China, CCC/181
  4. The use of petroleum coke in coal-fired plant, CCC/55
  5. Propensity of coal to self-heat, CCC/172

Figura 3. Los 5 informes IEA-CCT más vendidos en Marzo 2011.

### Reseña Tesis Doctoral

**Título:** *Combustión de gases con separación inherente de CO<sub>2</sub> mediante transportadores de oxígeno basados en NiO.*

**Doctor que la ha presentado:** Ana Cristina Dueso Villalba

**Director/es de la Tesis:** Juan Adánez Elorza, Francisco García Labiano

**Dirección:** Instituto de Carboquímica (CSIC), Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza.

**E-mail:** [cdueso@icb.csic.es](mailto:cdueso@icb.csic.es)

**Fecha:** 1 de Marzo 2011, Instituto de Carboquímica (CSIC).

La combustión utilizando transportadores de oxígeno (Chemical Looping Combustion, CLC) se ha

Otra fuente muy interesante es la EPRI (Electric Power Research Institute, USA), que es una compañía independiente dedicada a la I+D+i en energía eléctrica, que gestiona un gran número de proyectos de investigación privada e institucional en los Estados Unidos. Los informes son accesibles en muchos casos (<http://my.epri.com>). También en USA, el Departamento (Ministerio) de Energía ofrece gran cantidad de información. Merece la pena recordar que los Estados Unidos son los que más inversión realizan en mejora de eficiencia y mitigación (<http://www.fossil.energy.gov/programs/powersystems/cleancoal>), especialmente en los centros que forman la red National Energy Technology Laboratory. Y por último, ofrecemos el link a la web europea de investigación institucional en energía, donde se pueden encontrar las bases de datos de los proyectos de investigación en carbón, captura y energías alternativas en la red europea ([http://ec.europa.eu/research/energy/eu/index\\_en.cfm](http://ec.europa.eu/research/energy/eu/index_en.cfm)).

La principal conclusión es evidente: Existe un gran consenso internacional en la necesidad de resolver la obtención de energía limpia a partir del carbón. La solución no será única: las grandes tecnologías descritas, con desarrollo a medio plazo, tienen que venir acompañadas de progresos a corto plazo en campos relacionados como biomasa y gestión de residuos, nuevos materiales, optimización de la operación y control con simulación e instrumentación avanzadas... La suma de estas medidas puede suponer un descenso porcentual importante en las emisiones de gases de efecto invernadero por el simple aumento en la eficiencia, que al fin y al cabo, es el objetivo más importante en la transformación del carbón en energía y en productos químicos.

convertido en una alternativa muy interesante frente a otros sistemas de captura porque combina la

combustión y la separación de  $\text{CO}_2$  en una sola etapa y produce una corriente de este gas lista para su compresión y almacenamiento sin necesidad de ningún proceso de separación o consumos adicionales de energía. La tecnología CLC se basa en la transferencia de oxígeno del aire al combustible por medio de un transportador de oxígeno en forma de óxido metálico. Para ello se utilizan dos reactores de lecho fluidizado interconectados. El óxido metálico se reduce a metal por medio del gas combustible ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO} + \text{H}_2$ ), produciendo  $\text{CO}_2$  y vapor de agua (reactor de reducción), que al condensarse permite obtener  $\text{CO}_2$  prácticamente puro, pudiendo después comprimirlo y almacenarlo. El transportador de oxígeno, metal, se regenera de nuevo a óxido metálico con aire en el reactor de oxidación, obteniéndose una corriente concentrada en  $\text{N}_2$  sin  $\text{CO}_2$ . La cantidad total de calor generada en los dos reactores del sistema CLC es la misma que en un combustor tradicional. El objetivo principal de esta tesis era el desarrollo de un transportador de oxígeno de base níquel para el proceso CLC con combustibles gaseosos soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y con un bajo contenido de óxido metálico, tratando de reducir o evitar la formación de aluminato de níquel, menos reactivo que el óxido de níquel libre. Tras un proceso de optimización probando diversos métodos de preparación y soportes, finalmente se seleccionó un transportador de oxígeno con un 18% de NiO preparado por impregnación con humedad incipiente en caliente sobre  $-\text{Al}_2\text{O}_3$  (Ni18- Al) debido a su elevada reactividad y selectividad hacia la formación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Posteriormente se estudió el comportamiento del material desarrollado en una planta CLC de 500  $\text{W}_t$  con circulación de sólidos en continuo con  $\text{CH}_4$  y gas de síntesis ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) como combustibles. Aunque la formación de aluminato de níquel no pudo evitarse completamente, se consiguieron elevadas eficacias de combustión en

la planta piloto cercanas al límite termodinámico trabajando con ambos combustibles. Se estudió con detalle la influencia de las principales variables de operación (temperatura del reactor de reducción, relación oxígeno transportado-combustible y composición del combustible) en la reactividad, la deposición de carbono, la aglomeración y la eficacia de combustión. El gas de síntesis procedente de la gasificación del carbón, los gases de refinería o los gases industriales propuestos como posibles combustibles para el sistema CLC contienen cantidades variables de hidrocarburos  $\text{C}_2$ - $\text{C}_5$  y de compuestos de azufre que podrían afectar a la reactividad del transportador de oxígeno o producir problemas de aglomeración en el sistema. Por este motivo se estudió el comportamiento del transportador de níquel desarrollado en la combustión de hidrocarburos ligeros,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_3$ , y el efecto de la presencia de  $\text{H}_2\text{S}$  junto con el  $\text{CH}_4$  mediante experimentos en la planta CLC de 500  $\text{W}_t$ . Los hidrocarburos fueron fácilmente convertidos sin que se produjese deposición de carbono o aglomeración de las partículas. Aunque la presencia de  $\text{H}_2\text{S}$  en el combustible reducía la reactividad del transportador de oxígeno debido a la formación de  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ , esta pérdida de reactividad era poco importante cuando la concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  era menor de 100 ppm. Finalmente se determinaron los parámetros cinéticos para la reducción con  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  y la oxidación con  $\text{O}_2$  a partir de experimentos en termobalanza y fueron posteriormente utilizados para el diseño simplificado de un sistema CLC. En base a todos los resultados encontrados se puede concluir que el transportador de oxígeno Ni18- Al desarrollado es adecuado para su uso en el proceso CLC con una elevada eficacia de combustión. na copia de la memoria completa de esta tesis puede descargarse en la siguiente dirección:

<http://hdl.handle.net/10261/34326>

## Reseña Tesis Doctoral

**Título:** *Materiales carbonosos avanzados para el almacenamiento de energía: hidrógeno y energía mecánica (compresores de adsorción).*

**Doctor que la ha presentado:** *Maria Jordá Beneyto*

**Director/es de la Tesis:** *Dolores Lozano Castello, y Fabian Suárez García*

**Dirección:** *Dept. Química Inorgánica. Universidad de Alicante. Apartado de Correos 99, 03080 Alicante (España)*

**E-mail:** *majorbe@gmail.com*

**Fecha:** *18 de Noviembre de 2010, Grupo de Investigación Materiales Carbonosos y Medio Ambiente.*

**Resumen:** La presente Tesis Doctoral se centra en el estudio de la adsorción de hidrógeno y helio en materiales carbonosos porosos. La adsorción de hidrógeno se usa como medio de almacenamiento de energía para aplicaciones en vehículos, mientras que la adsorción de helio se emplea en una de las etapas necesarias para el almacenamiento de energía mecánica en compresores de adsorción. Para llevar a cabo la investigación en estas dos aplicaciones se han realizado medidas de adsorción de  $\text{H}_2$  y  $\text{He}$  a altas presiones y en condiciones supercríticas, por lo que ha sido necesario disponer de equipos capaces de medir con precisión en dichas condiciones. Con este fin, en la presente investigación se ha diseñado y construido un equipo para medir la adsorción de gases a elevadas presiones (20 MPa) sobre materiales. En la memoria de la presente Tesis Doctoral se ha realizado una descripción detallada de dicho equipo. En lo referente al almacenamiento de hidrógeno, en la actualidad se están investigando diferentes alternativas para el desarrollo de sistemas de almacenamiento eficaces en sistemas móviles. Las distintas estrategias que se están estudiando para aumentar la densidad del

hidrógeno pasan por un aumento de la presión hasta valores elevados, una disminución de la temperatura hasta condiciones criogénicas, el uso de compuestos químicos o adsorbentes, o un compendio de todas ellas. De todas estas opciones, una que presenta un gran potencial es la adsorción de hidrógeno en sólidos porosos, y más concretamente, en materiales carbonosos porosos. Los objetivos de esta parte de la investigación han sido: (i) determinar qué variables afectan a la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, y (ii) diseñar y desarrollar materiales con propiedades óptimas para esta aplicación. El almacenamiento de helio a elevadas presiones resulta interesante para su aplicación en compresores de adsorción. La refrigeración de sistemas ópticos en equipos espaciales posee la peculiaridad de necesitar un sistema libre de vibraciones. Entre los materiales que se han usado previamente para este tipo de aplicación se incluyen hidruros metálicos para la absorción de hidrógeno y óxidos de cerio y praseodimio (PCO) para uso con oxígeno gas. Anteriormente, nunca se ha abordado el uso de carbonos activados como materiales adsorbentes en compresores de adsorción. Por tanto, resulta de

gran interés establecer la idoneidad de los materiales carbonosos porosos en esta aplicación mediante la obtención de materiales desarrollados específicamente para ello. Así pues, los objetivos de esta parte de la investigación han sido: (i) determinar qué variables afectan a la capacidad de adsorción/desorción de helio en distintas condiciones de presión y temperatura, y (ii) diseñar y desarrollar materiales con propiedades óptimas para esta aplicación. Ambas aplicaciones implican la adsorción

de gases a altas presiones, para lo que se requiere la utilización de materiales carbonosos conformados. Por tanto, en el presente trabajo de investigación se ha abordado el desarrollo de monolitos de carbón activado que posean un buen desarrollo de la porosidad, junto con altas densidades y buenas propiedades mecánicas. La memoria completa de esta tesis doctoral se puede descargar en: <http://rua.ua.es> (Pendiente de Publicación).

### **Reseña Tesis Doctoral**

**Título:** *Desarrollo de tecnologías de concentración y eliminación de hidrocarburos aromáticos policíclicos. Producción de carbones activados, adsorción cíclica y combustión catalítica.*

**Autor:** *M<sup>a</sup> Asunción Aranda Sánchez*

**Director/es de la Tesis:** *Prof. Ana María Mastral Lamarca, Dr. Ramón Murillo Villuendas y Dr. Tomás García Martínez*

**Dirección:** *Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza*

**E-mail:** *amastral@icb.csic.es*

**Fecha de lectura:** *14 de Junio de 2010*

El trabajo desarrollado en esta tesis doctoral aborda el grave problema medioambiental que supone la emisión en fase gas de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAH) procedentes de procesos de generación de energía y plantea una solución global para su eliminación completa, mediante el estudio y desarrollo de tecnologías adecuadas. Para adaptar los nuevos procesos de generación de energía y los ya existentes al futuro marco legal, que se espera cada vez más restrictivo a este respecto, se hace necesario disponer de soluciones tecnológicas para el control y eliminación de PAH. Para ello, se han estudiado exhaustivamente los procesos de producción de Carbones Activados (CA) mediante activación física con vapor a partir de carbonizado de neumático usado, el proceso de adsorción cíclica de PAH sobre diferentes CA y, por último, la combustión catalítica con catalizadores de óxido de cerio de una corriente concentrada de PAH. En todos los casos se han estudiado en profundidad las variables clave del proceso con criterios de optimización. Además se han desarrollado herramientas informáticas de modelado y simulación,

que permiten el estudio, la optimización y el posible escalado de los tres procesos bajo estudio. Es evidente la distinta naturaleza de estos procesos (reacción heterogénea gas-sólido no catalítica en la activación de carbonizado con vapor, reacción de adsorción física gas-sólido en la adsorción cíclica de PAH y reacción heterogénea catalítica en la combustión de PAH). Sin embargo, cabe destacar que estos procesos se complementan para conseguir un mismo objetivo: plantear una solución global para la eliminación total de PAH emitidos en procesos de generación de energía. Para ilustrarlo, se incluyó asimismo el diseño preliminar y el estudio de viabilidad técnica de la aplicación de los procesos de adsorción cíclica y combustión catalítica en una instalación a escala industrial, para la limpieza de PAH en la corriente de salida del proceso de pirólisis de neumático con combustión de la fase gas para generación de energía. Como se demuestra finalmente, la consecución de este objetivo es factible con el conocimiento de los procesos obtenidos y las herramientas de simulación desarrolladas en este trabajo.

### **Reseña Tesis Doctoral**

**Título:** *Preparación de materiales grafiticos: aplicación como ánodos en baterías de ión-litio.*

**Directora de la Tesis:** *Ana Beatriz García Suárez*

**Doctorando:** *Ignacio Cameán Martínez*

**Fecha de lectura:** *3 de Marzo de 2011*

Las baterías de ión-litio son sistemas de almacenamiento de energía de alto rendimiento, bajo coste y versátiles que se utilizan en múltiples aparatos portátiles. Estas baterías utilizan electrodos de intercalación que son capaces de insertar iones litio en su estructura de forma reversible. En la actualidad, la mayoría de las baterías comerciales llevan ánodos de grafito sintético el cual se produce, mayoritariamente, a partir de coque de petróleo. Sin embargo, la preparación de grafito sintético a partir de otros precursores se presenta como un objetivo de interés estratégico a medio y largo plazo, así como una alternativa a nuestra economía basada sustancialmente en el petróleo. En base a estos antecedentes, el **Objetivo Final** de este trabajo de **Tesis Doctoral** ha sido utilizar materiales grafiticos preparados a partir de antracitas, concentrados de inquemados de cenizas volantes procedentes de la combustión de carbón y nanofibras de carbono generadas en la descomposición catalítica de gas metano para la producción de hidrógeno, como ánodos en baterías de ión-litio recargables. Una

evaluación conjunta de las prestaciones de las baterías, en cuanto a capacidad reversible, ciclabilidad, capacidad irreversible y eficacia del ciclado, con los diferentes materiales grafiticos estudiados evidencia que aquellos preparados a partir de los concentrados de inquemados de cenizas volantes y las nanofibras de carbono tienen características estructurales, eléctricas y texturales adecuadas para ser utilizados como ánodos en dichos dispositivos. En concreto, algunos de estos materiales proporcionan capacidades reversibles  $>300\text{mAhg}^{-1}$  y retenciones de la capacidad  $\geq 85\%$  a lo largo del ciclado. Estos valores son comparables a los correspondientes a grafitos sintéticos, preparados a partir de derivados del petróleo, que se utilizan en las baterías de ión-litio comerciales. Además de constatar la viabilidad de utilizar algunos de los materiales preparados como ánodos, se establecieron relaciones entre las propiedades de estos materiales y los parámetros electroquímicos de la batería. Así, se observó que la capacidad reversible tiende a aumentar con el ordenamiento

estructural del material gráfitico utilizado, siendo por tanto un factor determinante para la optimización de estos sistemas de almacenamiento de energía eléctrica. Sin embargo, cuando se emplean materiales gráfiticos con elevado grado de desarrollo de la estructura cristalina, otros factores no estructurales, tales como la morfología y el tamaño de partícula también influyen en la capacidad reversible finalmente suministrada por la batería. En cuanto a la ciclabilidad, en general, es excelente con independencia del grado de orden estructural del material gráfitico considerado. Una vez formada la capa pasivante, la intercalación/desintercalación de los iones litio en este tipo de materiales gráfiticos transcurre de forma casi totalmente reversible, siempre que la porosidad se mantengan por debajo de unos límites. Además, la eficacia del ciclado de la batería mejora al aumentar el grado de orden estructural del material gráfitico, tanto por lo que respecta al valor inicial como al número de ciclo al cual dicha eficacia alcanza ~100 %, lo cual está directamente relacionado con la disminución de la porosidad y el ASA del material.

Finalmente, la intercalación de los iones  $\text{Li}^+$  en los materiales gráfiticos preparados en este trabajo ocurre a potenciales  $< 0,2 \text{ V}$  como es habitual en materiales tipo grafito. En cuanto al mecanismo, de manera general, el proceso de intercalación de los iones litio transcurre de forma secuencial mediante las tres etapas características de este tipo de materiales de carbono. La extensión de dichas etapas que equivale a la cantidad de iones  $\text{Li}^+$  intercalados, aumenta con el desarrollo de la estructura cristalina del material. Además, en algunos aparece una etapa adicional que sólo se produce en materiales gráfiticos con un alto grado de cristalinidad. La extensión de las primeras etapas de intercalación de los iones  $\text{Li}^+$  está directamente relacionada con el nivel de desarrollo de la estructura cristalina del material. Sin embargo, en la etapa final, adquiere mayor importancia el tamaño de partícula, de tal manera que su disminución favorece la difusión de los iones litio y, por tanto, aumenta la cantidad de litio intercalado. Link de la Tesis:

<http://digital.csic.es/handle/10261/33406>

## Reseña Tesis Doctoral

**Título:** *Policarbonato de Bisfenol A como Precursor de Adsorbentes Carbonosos.*

**Doctor que la ha presentado:** *Laura Méndez Liñán*

**Director/es de la Tesis:** *F. Javier López Garzón y Manuel J. Pérez Mendoza*

**Dirección:** *Dpto. Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Campus Universitario Fuentenueva, 18071, Granada*

**E-mail:** *mjperez@mugr.es*

**Fecha:** *18 de Junio de 2010, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada.*

**Resumen:** El policarbonato de bisfenol A es un polímero termoplástico que se usa en gran número de aplicaciones. Su estructura regular, su alto contenido en carbono y su bajo porcentaje de impurezas lo convierten en un potencial precursor de materiales carbonosos, más aún si se tiene en cuenta el gran número de residuos de este polímero acumulados sin solución efectiva de reciclaje. Aunque existen diversos procesos para el reciclado de estos residuos plásticos (despolimerización, pirólisis o combustión), la cantidad reciclada es mínima. Además, uno de los inconvenientes que presenta el reciclaje mediante pirólisis de este tipo de polímeros para recuperar productos moleculares, como pueden ser metano, etileno o acetona, es el residuo sólido carbonoso que se genera tras el proceso. Sin embargo, este residuo carbonizado puede ser un interesante punto de partida para generar carbones activados.

El objeto de este trabajo se centra en estudiar la posibilidad de producir materiales carbonosos a partir del residuo de pirólisis del policarbonato de bisfenol A que puedan actuar como adsorbentes selectivos en aplicaciones de adsorción, separación y almacenamiento de gases. Se persigue así, además de obtener materiales con un elevado valor añadido desde un punto de vista tecnológico a partir de un material de desecho, poder dar una solución a la acumulación de residuos de policarbonato y a los problemas de reciclaje que representa.

Por tanto, esta Tesis Doctoral aborda la obtención y caracterización de estos adsorbentes carbonosos, y evalúa su eficacia como medios de almacenamiento de gases interesantes desde el punto de vista energético o medioambiental, como hidrógeno y metano. Para ello, se analiza en detalle el proceso de pirólisis que lleva a transformar el plástico en el carbonizado, usando aproximaciones experimentales que no se han aplicado antes a este tipo de ensayos. Asimismo se estudian otras variantes, como son el pretratamiento del polímero con plasmas de gases y la pirólisis en reactor cerrado, con objeto de mejorar tanto el rendimiento del proceso como las características de los materiales carbonosos resultantes. Además, se caracterizan ampliamente los materiales obtenidos tras los diferentes procesos de activación empleados, prestando especial atención a la determinación de la textura porosa de las diferentes muestras y relacionando las características de ésta con el tipo de tratamiento. Los resultados muestran adsorbentes con una porosidad desarrollada y bien definida, cuyas características últimas dependen del proceso de activación elegido y de las condiciones de tratamiento. La capacidad de adsorción de estos materiales para hidrógeno y metano llega a alcanzar valores comparables a los más altos descritos para procesos de fisisorción en sólidos porosos.

La memoria completa de esta Tesis Doctoral se puede descargar en: <http://hdl.handle.net/10481/5588> y <http://biblioteca.ugr.es>

## Reseña Tesis Doctoral

**Título:** *Combustión de gas con captura de  $\text{CO}_2$  mediante transportadores sólidos de oxígeno basados en  $\text{CuO}$ .*

**Doctor que la ha presentado:** *Carmen Rosa Forero Amórtegui*

**Director/es de la Tesis:** *Juan Adánez Elorza y Pilar Gayán Sanz*

**Dirección:** *Escuela de Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente – EIDENAR, Universidad del Valle. Calle 13 # 100-00, A.A. 25360 Cali, Colombia.*

**E-mail:** *carmen.forero@correounivalle.edu.co*

**Fecha:** *7 de Abril de 2011. Instituto de Carboquímica. Universidad de Zaragoza..*

**Resumen:** La combustión indirecta con transportadores sólidos de oxígeno (Chemical Looping Combustion – CLC) es una tecnología de combustión que está teniendo un gran desarrollo durante los últimos años debido a los menores costes, tanto económicos como energéticos, que necesita para obtener una corriente concentrada de CO<sub>2</sub> en comparación con otros procesos de captura de CO<sub>2</sub>. El proceso se basa en la transferencia del oxígeno del aire al combustible mediante el uso de transportadores sólidos de oxígeno, basados en óxidos metálicos, que circulan entre dos lechos fluidizados interconectados entre sí. El presente trabajo centró su investigación en el desarrollo de transportadores sólidos de oxígeno basados en CuO adecuados al proceso cuando se utiliza como combustible gas de síntesis, gas natural o gas de refinería. Otro de los objetivos consistió en desarrollar materiales capaces de resistir mayores temperaturas de operación que anteriores materiales basados en cobre, evitando problemas de aglomeración y con una larga vida de operación. Para ello se desarrollaron varios transportadores de oxígeno preparados por impregnación en soportes de alúmina comercial la cual había sido previamente modificada térmica o químicamente. La evaluación del comportamiento de estos transportadores se llevó a cabo en una planta piloto de 500 W<sub>t</sub> consistente en dos lechos fluidizados interconectados entre sí. Los resultados

obtenidos durante la operación en continuo demostraron que los transportadores sólidos de oxígeno desarrollados eran capaces de obtener corrientes puras de CO<sub>2</sub> durante la combustión de gas de síntesis o metano. Además la presencia de otros gases como hidrocarburos ligeros (hasta C<sub>3</sub>) o azufre en el gas combustible no afectaba al comportamiento del material. Por otro lado, el transportador de oxígeno basado en CuO sobre NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> era capaz de operar a elevadas temperaturas, 900 °C en el reactor de reducción y 950 °C en el reactor de oxidación, con eficacias de combustión completa y sin presentar problemas de aglomeración y/o atrición. Finalmente se realizó un estudio medioambiental. Se concluyó que los residuos sólidos generados en un proceso CLC con transportadores sólidos de oxígeno basados en CuO no presentan problemas, ya que pueden clasificarse como materiales estables que pueden ser depositados en vertederos para residuos no peligrosos. Adicionalmente, y con el fin de reducir la cantidad de materia prima utilizada en la producción de estos transportadores de oxígeno, se desarrolló un proceso para la recuperación y reutilización del CuO contenido en estos residuos. Una copia completa de la memoria completa de esta tesis puede descargarse en la siguiente dirección: <http://hdl.handle.net/10261/34877>

## Reseña Libro

**Título:** *Nuevos materiales y tecnologías para el tratamiento del agua*

**Coordinadores:** *Francisco Carrasco Marín; J. Ángel Menéndez Díaz*



Vivimos en una sociedad que demanda cantidades importantes de agua para su uso en numerosas actividades, por lo que la extracción de caudales de su ámbito natural de circulación es algo natural. En este libro se analizan los nuevos tratamientos y tecnologías que actualmente se llevan a cabo para el tratamiento en el ciclo del agua.

### Contenido

El Ciclo del agua: gestión y calidad, Javier del Valle Melendo, 7-20. Control de la contaminación química y biológica de las aguas residuales urbanas, Manuel Sánchez Polo, Francisco Carrasco-Marín, C. Gómez Merlo de la Fuente, 21-48. ETAPs, su funcionamiento y diferentes tipos. Los Procesos Convencionales, Juan Ángel Poyatos García, 49-82. Las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDARs). Funcionamiento y tipos, María J. Martín, Manel Poch, 83-100. El problema de la gestión de lodos en EDARs,

Miguel A. Montes-Morán, J. Ángel Menéndez Díaz, 101-138. Materiales carbonosos para el tratamiento de aguas contaminadas, Carlos Moreno-Castilla, 139-170. Nuevas tecnologías en el tratamiento de aguas. Procesos avanzados de oxidación, J. Rivera-Utrilla, Manuel Sánchez Polo, José Diego Méndez Díaz, 171-216. Nuevas tecnologías en el tratamiento de aguas (II). Procesos electroquímicos, F. Montilla, J. R. Berenguer, A. La Rosa Toro, Emilia Morallón, 217-252. Radiolisis. Una alternativa a los tratamientos convencionales de aguas urbanas y residuales, Jesús J. López Peñalver, 253-294. El fenómeno osmótico y la tecnología de membranas, José Alonso Cózar, 295-311.

Publicado por el Servicio de Publicaciones de la Universidad Internacional de Andalucía, 2010 ISBN: 9788479932022

## Reseña Libro

**Título:** *Energía sin CO<sub>2</sub>. Realidad o utopía*

**Coordinadores:** *Rosa Menéndez, Rafael Moliner.*

En este libro se revisan las distintas alternativas que pueden contribuir a una generación de energía respetuosa con el medio ambiente. La garantía del suministro energético y los costes son dos aspectos que aparecen inexorablemente ligados a los

diferentes temas tratados. Se inicia con el cómo y el donde se produce CO<sub>2</sub>, seguido por sus efectos, para luego continuar con un análisis de las distintas opciones tecnológicas que terminará con una reflexión sobre posibles políticas a adoptar, la visión



de los ecologistas y cómo podemos contribuir los ciudadanos de a pie. El interés del tema queda reflejado por la intensa actividad que se desarrolla en España tanto a nivel de centros de investigación, CSIC y universidades, como del sector industrial, lo cual queda recogido en un capítulo dedicado al respecto.

El objetivo de la obra es analizar el potencial de las distintas opciones, desde un punto de vista técnico y lejos de cualquier tipo de posicionamiento o apasionamiento. Los autores son expertos en las distintas materias y desarrollan su actividad desde muy distintos ámbitos, por lo que pueden incluso existir diferencias en la percepción de un mismo problema. Hemos querido mantener sus teorías sin reserva. Se trata, pues, de dar una visión desde la pluralidad y la multidisciplinaridad a un problema que nos afecta y preocupa a todos.

### Contenido

Agradecimientos.- Presentación, Rafael Rodrigo.- El robo del fuego, Javier López.- Una reflexión sostenible, Ricardo Santamaría.- Introducción, Rosa Menéndez y Rafael Moliner.- ¿Dónde y cómo se genera el CO<sub>2</sub>, Yolanda Fernández.- Cuáles son los efectos del CO<sub>2</sub> en la atmósfera, Ernesto Rodríguez.- Captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> Juan Adánez.- Energía renovables, Manuel Romero.- Ciclos nucleares avanzados, Enrique Miguel González y Marcos Millán.- Eficiencia y Ahorro energético, Alfonso Aranda y Mario Iglesias.- Problemas y retos en el sistema eléctrico, Mariano Sanz.- La red eléctrica del futuro: el nuevo paradigma superconductor, Xavier Obradors, Xavier Granados y Teresa Puig.- Problemas y retos en almacenamiento, Ricardo Santamaría.- Producción y almacenamiento, José Luis García Fierro.- Pilas de combustible, María Jesús Lázaro.- Movilidad sostenible y automóvil: una realidad posible a través de la innovación, Fernando Acebrón.- El papel de los biocombustibles, Carlos Díaz.- Cómo pueden actuar nuestros gobernantes. Política energética, Ignasi Nieto.- Una visión ecologista desde Greenpeace, Sara Pizzinato.- Ciudadano de a pie, como contribuir, Ana Arenillas.- Mapa de la investigación en energía en España, Manuel Montes.- Epílogo.- Lista de acrónimos.- Sobre los autores.

Publicado por Servicio de Publicaciones. CSIC, 2011

### Reseña XII Congreso Nacional de Materiales



La Sociedad Española de Materiales (SOCIEMAT) y el Instituto Universitario de Materiales de la Universidad de Alicante están organizando el XII Congreso Nacional de Materiales. El congreso se celebrará en el Campus de la Universidad de Alicante los días 30 y 31 de Mayo y 1 de Junio de 2012. Junto con el congreso de materiales, se celebrará la XII Reunión Iberoamericana de Materiales. Además, como es habitual tendrá lugar una Escuela de Materiales. Este congreso reúne a investigadores nacionales e internacionales que trabajan en la síntesis, caracterización y aplicaciones de materiales, abarcando materiales de diferente naturaleza, así como una lista de aplicaciones muy elevada de gran repercusión en numerosas industrias. Se puede encontrar más información sobre este evento en la página web:

<http://web.csidiomas.ua.es/congresos/CNMIM/index.html>

### Socios Protectores del Grupo Español del Carbón



**Industrial Química del Nalón, S.A.**  
NalónChem

