

Indice

Editorial	1
Aplicación de los Métodos Electroquímicos a la Optimización de Materiales Carbonosos.....	2
Tela de carbón activo: biomateriales para la proliferación y diferenciación de células mesenquimales.....	7
Preparación de adsorbentes carbonosos a partir de goma de neumáticos.....	13
Reseña XI Reunión del Grupo Español del Carbón Octubre 2011, Badajoz (España)	18
Reseña XXXVII Reunión Ibérica de Adsorción	19

Editorial

Estimados socios del GEC y lectores del Bol. Grupo Español Carbón, con este número despedimos el 2011. Durante este año, hemos tenido un Boletín cargado de buenos trabajos, tesis doctorales, premios y como no, congresos científicos donde tenemos siempre la oportunidad de intercambiar impresiones, experiencias y buenos momentos. Un buen ejemplo fue nuestra XI Reunión del Grupo Español del Carbón, el pasado mes de Octubre, donde disfrutamos enormemente de las delicias de Badajoz, a la vez que teníamos la oportunidad de vernos de nuevo todos, de hacer un merecido homenaje al Profesor Rodríguez Reinoso y de conocer también a las nuevas incorporaciones al Grupo, mostrándonos su gran nivel científico y asegurando el futuro del GEC. Prueba de ello es el último premio de Jóvenes Investigadores, Raúl Berenguer, que como viene siendo habitual presenta su línea de trabajo en el presente número. Los otros dos artículos pertenecen a reconocidos

grupos de investigación del Grupo Español del Carbón, presentando líneas de investigación muy dispares, mostrando el amplio y diverso campo de aplicación de los materiales carbonosos.

Con este año 2011 también acabamos con el presente formato del Boletín, ya que a partir del año que viene se incrementa el equipo editorial con el objetivo de darle un nuevo impulso, mejorando la calidad y la difusión. Os mantendremos informados de los cambios y esperamos vuestra participación masiva, ya que sin vuestra colaboración no conseguiremos dar difusión a vuestros trabajos y líneas de investigación.

Finalmente, no quisiéramos despedir esta editorial sin deseáros a todos un muy feliz 2012 cargado de éxitos y que podamos compartirlos todos en este Boletín.

¡Felices Fiestas a todos!





Aplicación de los Métodos Electroquímicos a la Optimización de Materiales Carbonosos

Raúl Berenguer Betrián

Instituto Universitario de Materiales de Alicante. Universidad de Alicante.

Apdo. 99. E-03080 Alicante, España.

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials. Tohoku University.
2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan.

raul.berenguer@ua.es

1. La Electroquímica y los Materiales Carbonosos.

Debido a su extraordinaria versatilidad, tanto la tecnología electroquímica como los materiales carbonosos encuentran aplicación en numerosos campos de gran interés y la posibilidad de combinarlos abre un enorme abanico de posibilidades en áreas como la tecnología química, la analítica o la ciencia de materiales.

De hecho, el uso generalizado de materiales carbonosos en sistemas electroquímicos comenzó en el siglo XIX [1] y desde entonces, la aplicación y el estudio de los materiales carbonosos como electrodos o como electrocatalizadores o soporte de éstos en multitud de tecnologías electroquímicas relacionadas con el medio ambiente o la producción y/o almacenamiento de energía (supercondensadores, baterías, pilas de combustible, etc.), no ha parado de crecer.

Sin embargo, si se analiza con detenimiento el estado del arte en el que se cruzan estas dos grandes temáticas, uno puede darse cuenta de que su combinación ha sido unidireccional y se reduce casi exclusivamente al *empleo de los materiales carbonosos en el campo de la electroquímica*, para mejorarla y optimizarla en sus aplicaciones. De esta forma, hasta ahora el papel desarrollado por la electroquímica ha sido meramente el de técnica de caracterización [1-3] de los materiales carbonosos en sus aplicaciones electroquímicas. Como consecuencia, son pocos los trabajos en los que la electroquímica se haya utilizado con el objetivo contrario, es decir, el *empleo de las técnicas electroquímicas en el campo de los materiales carbonosos*, como herramientas capaces de mejorar sus propiedades y aplicaciones.

No obstante, y debido a su naturaleza química, los materiales carbonosos participan o se ven afectados frecuentemente, de una forma directa o indirecta, por multitud de procesos de oxidación y/o reducción durante su preparación, optimización, caracterización y/o su utilización en numerosas aplicaciones. En general, dichos procesos redox se deben a que entran en contacto con un agente oxidante o reductor en fase líquida o gaseosa, en muchos casos a elevadas temperaturas. Sin embargo, en estas condiciones tanto el poder oxidante de un agente químico determinado, como la extensión de las reacciones en las que participa, no pueden ser modulados ni controlados fácilmente.

De esta forma, la posibilidad de controlar los procesos redox de los materiales carbonosos es una gran oportunidad que la tecnología electroquímica, como herramienta más potente y versátil en el control de la cinética, extensión y selectividad de los procesos redox, no debe dejar escapar. Dicho grado de control se puede conseguir gracias a la selección del potencial o programa/método electroquímico aplicado y a que el tratamiento puede ser iniciado o

interrumpido inmediatamente. Además, el reactivo involucrado es el electrón (la electricidad), el cual se suministra fácilmente in-situ a través de una fuente de corriente continua (Figura 1), por lo que no necesita ninguna manipulación ni transporte, ni genera subproductos de reacción y puede llevarse a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica. Por todos estos motivos, las condiciones de reacción pueden reproducirse con elevada precisión [4].

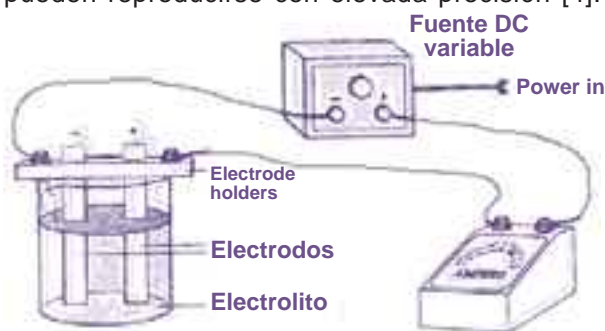


Figura 1. Esquema general de los elementos necesarios para aplicar la tecnología electroquímica a los materiales carbonosos.

Considerando las numerosas aplicaciones de los materiales carbonosos y la gran versatilidad de la electroquímica como tecnología capaz de controlar los procesos redox, resulta necesario llevar a cabo una investigación mucho más exhaustiva de su acoplamiento para determinadas aplicaciones. Con esta necesidad en mente, el objetivo de mi Tesis Doctoral fue llevar a cabo un estudio fundamental de dos ejemplos de este acoplamiento, como la regeneración electroquímica y la modificación electroquímica de los carbones activados.

2. Regeneración electroquímica de carbones activados

La adsorción en carbones activados (CAs) constituye una de las mejores tecnologías disponibles para la eliminación no destructiva de compuestos orgánicos [5]. Por otro lado, la tecnología electroquímica para el tratamiento (destrucción) de contaminantes constituye una de las alternativas más limpias y respetuosas con el medio ambiente [6].

Considerando el creciente precio y consumo del CA [7], la viabilidad presente y futura de la tecnología de adsorción con CA en su multitud de aplicaciones estará determinada por la adopción de un conjunto de actuaciones más económicas, respetuosas con el medio ambiente y sostenibles. Sin lugar a dudas, la regeneración y posterior reutilización del carbón activado usado se considera una de las opciones más rentables y necesarias. En el caso de los carbones activados empleados para la adsorción de contaminantes, el objetivo de la regeneración es devolver al material adsorbente saturado su capacidad de adsorción original (Figura 2), pero con la mínima alteración posible tanto del material carbonoso como de sus propiedades químicas, físicas o texturales.

Los dos métodos de regeneración más utilizados son la regeneración térmica [8,9], por su elevada eficiencia, y la regeneración química [10,11], porque se realiza in-situ y es el más económico. No obstante, éstos son caros o no son lo suficientemente eficientes, respectivamente, por lo que resulta necesario desarrollar métodos más eficaces y rentables de regeneración de carbón activado para su implantación a nivel industrial. La regeneración electroquímica se presenta como una alternativa prometedora [12-15], con destacables ventajas tanto económicas, como tecnológicas y medioambientales frente a las tecnologías convencionales. Entre ellas, destaca que permite regenerar el CA in-situ, con un consumo energético menor.

Mediante el método electroquímico, el CA saturado es regenerado en el interior de una celda electrolítica y actúa bien como electrodo o bien como un lecho de partículas en contacto con el electrodo, además del electrolito. Durante la electrolisis, el campo eléctrico suministrado potenciostática o galvanostáticamente favorece la regeneración del adsorbente y el potencial del electrodo permite la recuperación, la destrucción o la modificación de los contaminantes en otros menos peligrosos.

El estudio detallado de la regeneración electroquímica de un CA granular comercial (Waterlink Sucliff Carbons 207A, pHPZC = 9, Mesh: 12 x 20) saturado con fenol en diversas condiciones [14] ha mostrado que el tipo y pH del electrolito, la polaridad del electrodo, la separación o no de compartimentos, la intensidad de corriente, el tiempo de regeneración y el ánodo empleado influyen significativamente en la eficiencia de regeneración (ER) y en la recuperación de la porosidad del CA saturado.

En primer lugar, el pH del **electrolito** afecta en gran medida el equilibrio de adsorción de fenol, pues determina la carga de los grupos funcionales superficiales del adsorbente (según su pHPZC), y la disociación del adsorbato (según su pKa), afectando a las interacciones electrostáticas (atracción o repulsión) adsorbente-adsorbato y adsorbato-adsorbato. Dicho tipo de interacciones explican también el efecto de la **polaridad del electrodo** en el proceso de regeneración, considerando en este caso el signo de la polarización del CA y la carga eléctrica del adsorbato. Estos resultados indican que el adsorbato participa en un equilibrio de *electroadsorción-electrodesorción* (1) (Figura 3), en el que la polaridad del electrodo favorece o dificulta el desplazamiento del equilibrio de electroadsorción del fenol hacia la desorción.

El efecto de la **intensidad de corriente** en el proceso de regeneración puede analizarse a partir de la Figura 4.a. La disminución de la concentración de fenolato a tiempos de electrolisis prolongados sugiere que, tras su desorción del CA, esta especie es transformada electroquímicamente, es decir, existe una etapa de reacción electroquímica acoplada al proceso principal de desorción. Lo mismo sucede en el caso de la regeneración catódica, donde el fenol también puede ser oxidado indirectamente por el H₂O₂ electrogenerado durante la electroreducción del oxígeno disuelto en disolución. De hecho, la presencia de p-benzoquinona en el espectro UV-Vis del electrolito tras 2 h de electrolisis (Figura 4.b.), y su incremento gradual con el tiempo acompañado de una disminución de las bandas características del fenolato, indican que la oxidación electroquímica de fenolato genera moléculas tipo quinona.

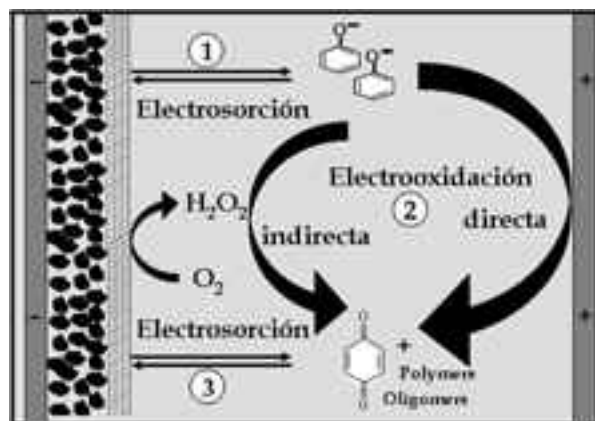


Figura 3. Mecanismo general de regeneración electroquímica de CA saturado con fenol. Ejemplo de la regeneración catódica en NaOH en una celda sin dividir.

Cuando la concentración de fenolato decrece a causa de la *oxidación electroquímica* (2), directa en el ánodo y/o indirecta en el cátodo, el equilibrio de electroadsorción es desplazado hacia la desorción de fenolato, favoreciendo la regeneración. Este efecto está muy relacionado con la **separación o no de compartimentos**, ya que el transporte del fenolato desorbido hasta el contraelectrodo puede estar habilitado (celda sin dividir) u obstaculizado (celda dividida), permitiendo o impidiendo, por la tanto, la reacción electroquímica adicional en el contraelectrodo. No obstante, la oxidación favorece la regeneración siempre que el CA no sea bloqueado por los productos de oxidación (oligómeros, productos poliméricos y quinonas), los cuales pueden también electroadsorberse en el CA. Así, la *electrodesorción de los productos de electrooxidación*



Figura 2. Esquema del proceso de saturación de un CA, durante el tratamiento de un efluente con contaminantes, y su posterior regeneración.

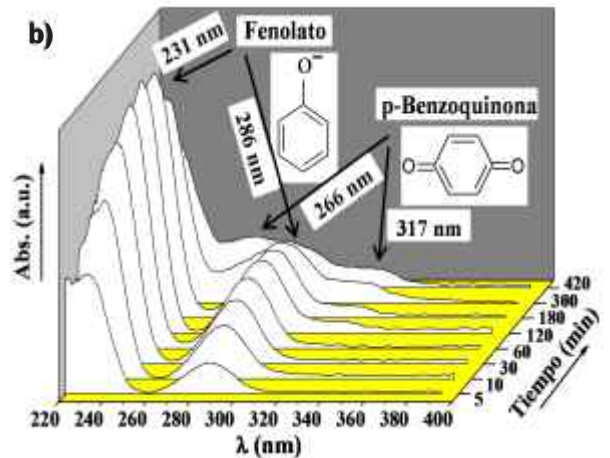
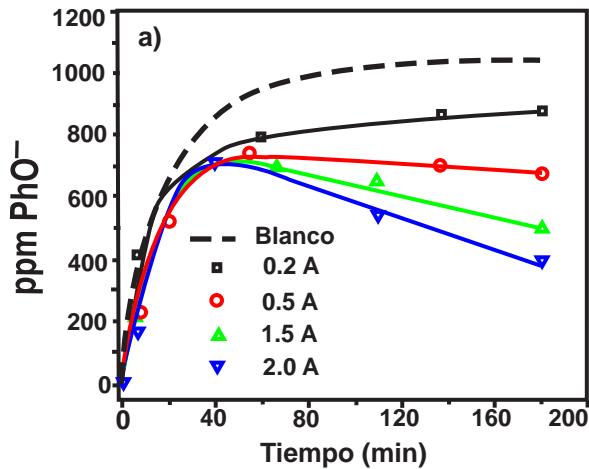


Figura 4. (a) Efecto de la corriente aplicada en los perfiles tiempo-concentración de fenol (tratamiento anódico en celda dividida) y (b) espectros UV-Vis del electrolito NaOH 0,5 M a diferentes tiempos (tratamiento catódico en célula sin dividir a 0,2 A).

(3), debe ser considerada también en el mecanismo de regeneración electroquímica de CA (Figura 3).

Considerando todos los efectos comentados, los mejores resultados tanto de la ER como la recuperación de la porosidad, han sido obtenidos para la regeneración catódica en NaOH 0,5 M, durante 3 h, a 1,0 A en una configuración de celda sin dividir. Esto se debe a una combinación de diversos factores, los cuales producen una desorción de fenol más favorecida a causa de unas condiciones favorables de electrodesorción y migración, y a la asistencia de la electrooxidación, tanto en el ánodo como en el cátodo, combinada con una baja readsorción de los productos de oxidación. Los valores de ER cerca del 80 % están de acuerdo con los publicados por otros autores para la regeneración electroquímica de compuestos aromáticos [12]. Por otro lado, también se han obtenido buenos resultados para las regeneraciones anódicas, en el mismo electrolito, a las menores intensidades de corriente debido posiblemente a la menor cantidad de productos de oxidación que bloquea la superficie del CA.

Para estimar la eficiencia e idoneidad del método de regeneración electroquímica se llevaron a cabo, con fines comparativos, experimentos de regeneración térmica y química con el mismo CA saturado en las mismas condiciones [15]. Como se puede observar (Fig. 5 y Tabla 2), la regeneración química del CA estudiado produce valores de ER un 20 % menores que los obtenidos mediante la

térmica y la electroquímica en sus condiciones óptimas, mientras que las recuperaciones de la porosidad conseguidas son considerablemente bajas. Destaca que las regeneraciones térmica y electroquímica consiguen valores de ER similares (80–85 %) y que para ello, la regeneración térmica necesita temperaturas superiores a 600 °C. La caracterización textural muestra que la regeneración catódica es el tratamiento más efectivo en la recuperación de la porosidad (84 %), siendo más efectivo incluso que el tratamiento térmico a la temperatura más elevada (77%). Consecuentemente, se puede concluir que, desde un punto de vista fundamental, la regeneración electroquímica es más eficiente que las regeneraciones térmica y química.

3. Modificación electroquímica de la química superficial de carbones activados

La generación de grupos oxigenados superficiales (GOS) en los materiales carbonosos, es muy importante en multitud de sus aplicaciones [5,16-18]. En este sentido, dadas las diversas desventajas que presentan los métodos convencionales de modificación y funcionalización, entre las que destacan su baja selectividad y grado de control, resulta necesario llevar a cabo una investigación mucho más exhaustiva y profunda en métodos y herramientas que permitan un mayor control de la concentración y naturaleza de los GOS en los materiales carbonosos y, por tanto, la optimización y adecuación de sus propiedades químicas para el diseño de materiales con aplicaciones específicas.

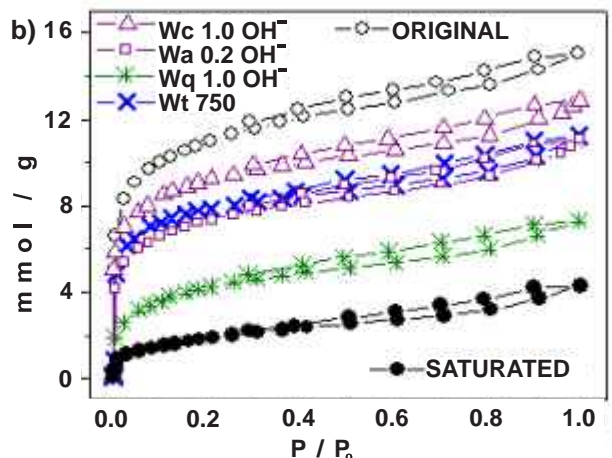
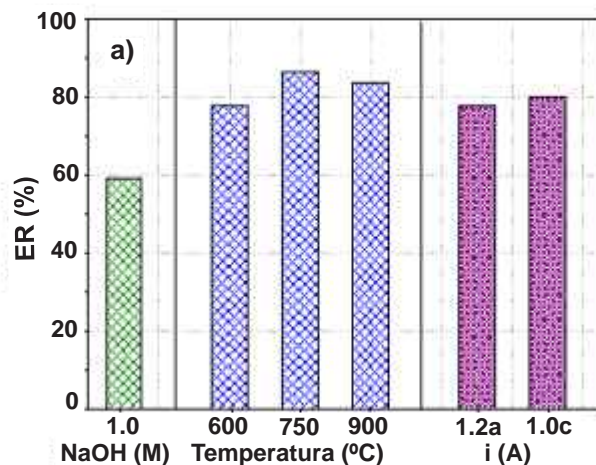


Figura 5. Comparación de (a) las ERs y (b) las isotermas de N₂ (recuperación de la porosidad) de CA regenerado en las condiciones óptimas de cada método de regeneración estudiado.

Muestra	S BET (m ² /g)	VDR (N ₂) (cm ³ /g)	VDR (CO ₂) (cm ³ /g)
W	875	0,37	0,29
Wsat	145	0,05	0,09
Wq1.0OH ⁻	350	0,14	0,15
Wt600	560	0,23	0,17
Wt750	635	0,27	0,20
Wt900	675	0,28	0,21
Wa0.2OH ⁻	585	0,26	0,12
Wc1.0OH ⁻	735	0,32	0,19

Tabla 1. Caracterización textural de las muestras de CA original (W), saturado (Wsat) y regenerado en las condiciones óptimas de cada método de regeneración estudiado (q = química, t = térmica, a = anódica, c = catódica, n° = concentración (M), temperatura (°C) o intensidad (A), y OH = NaOH).

Esencialmente, el método electroquímico de modificación [19-21] se basa en la reacción de oxidación o reducción que experimenta un material carbonoso cuando se somete a un potencial o corriente eléctrica aplicados directamente sobre dicho material o indirectamente a través de otro electrodo con el que se pone en contacto. Además, la modificación electroquímica puede ser directa, cuando es consecuencia del potencial eléctrico alcanzado, e/o indirecta, cuando se produce por la acción de especies generadas electroquímicamente in-situ durante el proceso.

A. Gran versatilidad y control de la química superficial

Como se puede observar en las Figuras 6.a. y 6.b., el tratamiento anódico del CA granular (W) produce un incremento de sus grupos oxigenados superficiales, tanto los que se desprenden dando CO₂ como los que lo hacen dando CO, y, por tanto, su oxidación. El grado de oxidación aumenta, progresivamente y de un modo controlado, con la intensidad de la corriente y con el tiempo de tratamiento (ver también en Tabla 2), siendo estos dos parámetros los que determinan, para un electrolito y un ánodo determinado, la cantidad de

grupos introducidos.

Dicha oxidación anódica es el resultado de la combinación de las oxidaciones directa (polarización) e indirecta, por las especies oxidantes electrogeneradas en los diferentes electrolitos (radicales hidroxilo, Cl₂, etc.). Así, en medio NaCl, el tratamiento anódico causa el mayor grado de oxidación de los tres electrolitos estudiados, debido a la electrogeneración de cloro (Cl₂) y/o radicales cloro [20]. En este sentido, la naturaleza del electrodo y del electrolito empleado (Figuras 6.c. y 6.d.) juegan un papel determinante en la actividad electrocatalítica para la generación de especies oxidantes y/o de reacciones paralelas competitivas (es decir en la eficiencia de la oxidación) [21].

Finalmente, el tratamiento catódico muestra también gran versatilidad [20]. Por un lado, dicho tratamiento permite la oxidación catódica (indirecta) a través de peróxido y otras especies oxidantes formadas a partir de la electro-reducción del oxígeno disuelto en el electrolito. Por otro lado, en ausencia de oxígeno o cuando la polarización negativa es óptima, el tratamiento catódico permite reducir el contenido en grupos oxigenados.

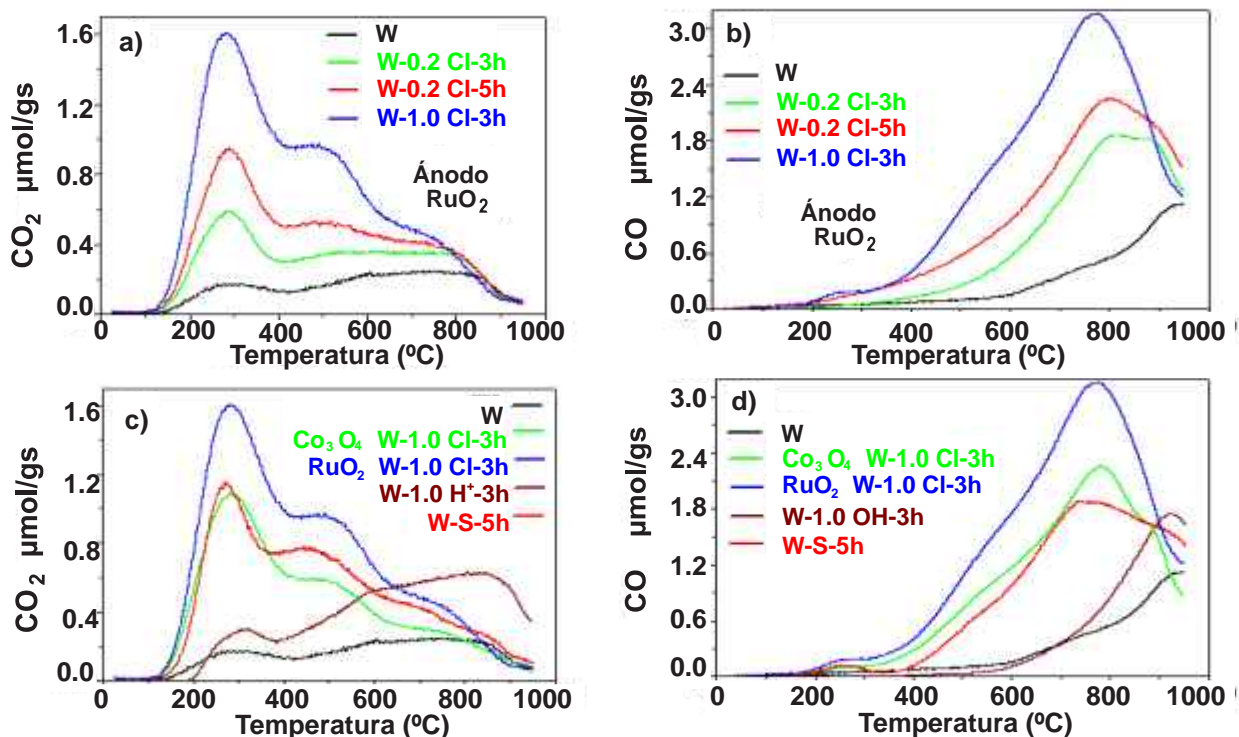


Fig. 6. Perfiles DTP de las muestras de CA original (W) y las tratadas química (S = (NH₄)₂S₂O₈) o anódicamente en diferentes condiciones (electrodos = RuO₂ o Co₃O₄; n° = intensidad (A), Cl = NaCl, OH = NaOH y H+ = H₂SO₄)

B. Mayor eficiencia y selectividad que los métodos tradicionales

En general, y a partir de la comparación entre los resultados obtenidos por ambos métodos de oxidación (Tabla 2 y Fig. 6.c. y 6.d.), se puede decir que, para tiempos de tratamiento similares (entre 2 y 3 h), el tratamiento anódico en NaCl puede producir grados de oxidación en el CA (W) mucho mayores que el tratamiento químico con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, que es el agente químico que en el presente estudio ha mostrado mayor poder oxidante (en comparación con H_2O_2 y HNO_3). Así, durante un tratamiento de 3 h, los ánodos más eficientes (RuO_2 y $\text{SnO}_2\text{-Sb-Pt}$) producen a 0,5 A un grado de oxidación similar al que produce el $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en 5 h; y el que produce el RuO_2 a 1,0 A es incluso superior al que produce el mismo agente químico en 24 h (las condiciones químicas más agresivas estudiadas en este trabajo) [21].

Como se puede observar en las Figuras 6.c. y 6.d., la forma de los perfiles DTP, tanto los de CO_2 como los de CO, de las muestras modificadas electroquímicamente varía sensiblemente dependiendo de la naturaleza del electrolito. Las diferencias en los perfiles DTP indican que la estabilidad térmica y, consecuentemente, naturaleza de los GOS generados es muy diferente. Por el contrario, la similitud de los perfiles entre las muestras modificadas anódicamente en NaCl, donde existe una gran contribución de la oxidación indirecta mediante especies oxidantes, y la tratada con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ indica que la oxidación química aumenta generalmente el mismo tipo de grupos oxigenados y que, por tanto, es menos selectiva. Así, además de poder controlar el grado de oxidación, el método electroquímico permite también controlar, en cierto grado, la cantidad y proporción de los diferentes tipos de GOS, mostrando, por tanto, mayor selectividad.

C. Cinética y mecanismo de oxidación

La Fig. 7. presenta una comparación de la evolución con el tiempo de la cantidad de GOS generados por ambos métodos de oxidación. Los resultados obtenidos muestran que, para este CA (W), la velocidad de formación (Gt-G0) de GOS con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ es mayor en los instantes iniciales y a continuación disminuye y parece estabilizarse con el tiempo. Sin embargo, mediante el tratamiento anódico el incremento de grupos con el tiempo y, por tanto, la velocidad de oxidación, es aproximadamente constante desde los instantes iniciales [21].

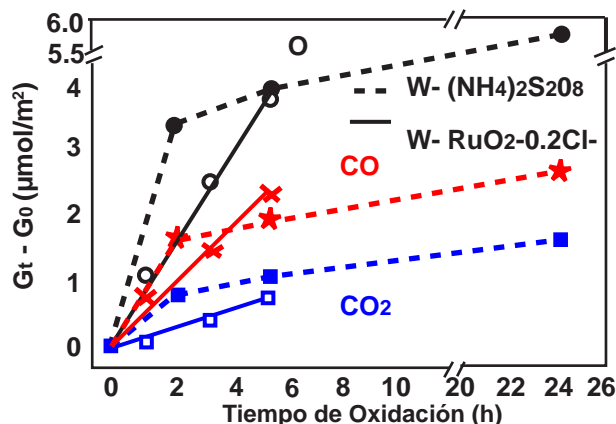


Fig. 7. Formación de O y de grupos que se descomponen dando CO y CO_2 con el tiempo durante la oxidación química: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y anódica en NaCl a 0,2 A.

Como muestran los datos de la Tabla 2, tanto el método químico como el anódico producen un mayor incremento relativo de los GOS que se descomponen dando CO que los que lo hacen dando CO_2 , de forma que ambos tratamientos conllevan un incremento del cociente CO/CO_2 con respecto al del CA original. Seguidamente, si las condiciones de oxidación se hacen más severas, el incremento del cociente CO/CO_2 disminuye progresivamente (oxidación química) o parece estabilizarse (anódica). A partir de la variación de estos cocientes se ha propuesto como mecanismo de oxidación, para ambos tipos de tratamiento, que sobre los sitios libres superficiales se fijan grupos que se descomponen dando CO_2 se forman por oxidación de los grupos tipo CO ya existentes o de los que se van fijando con el tiempo. Sin embargo, los incrementos de los cocientes CO/CO_2 que produce la oxidación anódica son mayores que los de la química (Tabla 2). De acuerdo con este mecanismo, estos resultados indican que, a pesar de ser un proceso inicialmente más lento (Fig. 7), la oxidación anódica genera una mayor proporción de grupos que se descomponen dando CO y, por tanto, que la oxidación afecta a los sitios libres superficiales en mayor grado que en el caso de la oxidación química. Estas tendencias sugieren que el proceso de oxidación electroquímica es más homogéneo, progresivo y controlado que el de oxidación química [21].

4. Conclusiones y perspectivas futuras

Los resultados presentados en este trabajo han mostrado el gran potencial de la tecnología electroquímica para la optimización de los materiales carbonosos en algunas de sus aplicaciones. Así, la

Muestra	CO µmol/g	CO ₂ µmol/g	O µmol/g	CO/CO ₂
W	418	393	1204	1.06
WRuO ₂ a0.2Cl ⁻ 1h	1280	443	2166	2.89
WRuO ₂ a0.2Cl ⁻ 3h	1700	793	3286	2.14
WRuO ₂ a0.2Cl ⁻ 5h	2350	1110	4570	2.12
WRuO ₂ a0.5Cl ⁻ 3h	2270	1170	4610	1.94
WRuO ₂ a1.0Cl ⁻ 3h	3270	1760	6790	1.86
W-(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ -2h	1870	1130	130	1.65
W-(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ -5h	2070	1320	4710	1.57
W-(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ -24h	2630	1820	6270	1.45

Tabla 2. Cuantificación de grupos oxigenados desprendidos en los experimentos DTP. Comparación oxidación anódica (NaCl) vs. química ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$).

regeneración electroquímica de CA permite obtener elevadas eficiencias de regeneración y recuperaciones de la porosidad, mejorando incluso las prestaciones de los métodos convencionales. Por otro lado, el estudio de la modificación electroquímica de los carbones activados ha revelado que, en general, variando las condiciones del proceso, el método electroquímico permite la modificación selectiva tanto de la naturaleza como de la cantidad de los grupos oxigenados superficiales. Así, además de poder generar mayores cantidades de grupos oxigenados y de ser más eficiente, es más homogéneo, progresivo y controlado que el de oxidación química convencional.

Finalmente, los resultados más recientes han demostrado que dicho control en la generación de grupos oxigenados se traduce en su optimización para determinadas aplicaciones, por lo que la técnica electroquímica se presenta como una tecnología prometedora para la preparación de materiales carbonosos con propiedades específicas. El próximo objetivo es, por tanto, continuar estudiando la modificación electroquímica de otros materiales carbonosos, en especial, aquellos con estructura altamente ordenada y la optimización de sus propiedades en diversas aplicaciones, como los supercondensadores, la catálisis o la adsorción de contaminantes.

Agradecimientos

Quisiera expresar mis más sinceros agradecimientos a mis directores de Tesis, Emilia Morallón y César Quijada, a los profesores Diego Cazorla, Takashi Kyotani y Hiroto Nishihara y a mis compañeros Juan Pablo Marco e Ito Hiroyuki, por su gran contribución a la realización de este trabajo.

Referencias

- ¹ K. Kinoshita. Carbon: electrochemical and physicochemical properties. New York: Wiley (1988).
- ² J.P. Randin, in Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, VOL. VII, A.J. Bard, Ed., Dekker, New York, NY (1976).
- ³ B.E. Conway, in Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications. Kluwer Academic/Plenum, New York (1999).
- ⁴ D. Pletcher, F.C. Walsh. Industrial electrochemistry. Chapman and Hall (1990).
- ⁵ F. Derbyshire, M. Jagtoyen, R. Andrews, A. Rao, I. Martín-Gullón, E. Grulke. Chemistry and physics of carbon, Vol.27. Marcel Dekker: New York; (2001)
- ⁶ C.A. Martínez-Huitle, S. Ferro. Chem. Soc. Rev. 35 (2006), 1324–1340.
- ⁷ Roskill. Metals and minerals reports. The Economics of Activated Carbon, 8th ed.; Roskill: London, U.K., 2008.
- ⁸ C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, J.P. Joly, M.V. López-Ramón, M.A. Ferro-García, F. Carrasco-Marín. Carbon 33 (1995) 1417-1423.
- ⁹ C.O. Ania, J.A. Menéndez, J.B. Parra, J.J. Pis. Carbon 42 (2004) 1383-1387.
- ¹⁰ R.J. Martin, W.J. Ng. J. Water Res. 18 (1984) 59-73.
- ¹¹ C.C. Leng, N.G. Pinto. Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 2024-2031.
- ¹² R.M. Narbaitz, J. Cen. Water Res. 28 (1994) 1771-1778.
- ¹³ M. García-Otón, F. Montilla, M.A. Lillo-Ródenas, E. Morallón, J.L. Vázquez, J. Appl. Electrochem. 35 (2005) 319-325.
- ¹⁴ R. Berenguer, J.P. Marco-Lozar, C. Quijada, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón. Carbon 48 (2010) 2734-2745.
- ¹⁵ R. Berenguer, J.P. Marco-Lozar, C. Quijada, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón. Energy Fuels 24 (2010) 3366-3372.
- ¹⁶ B.R. Puri. Chemistry and physics of carbon. Marcel Dekker, New York. 6 (1970) 191-282.
- ¹⁷ F. Rodríguez-Reinoso. Carbon 36 (1998) 159-175.
- ¹⁸ M.J. Bleda-Martínez, A. Maciá-Agulló, D. Lozano-Castelló, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano. Carbon 43 (2005) 2677-2684.
- ¹⁹ S.S. Barton, M.J.B. Evans, E. Halliop, J.A.F. MacDonald. Langmuir 13 (1997) 1332–1336.
- ²⁰ R. Berenguer, J.P. Marco-Lozar, C. Quijada, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón. Carbon 47 (2009) 1018-1027.
- ²¹ R. Berenguer, J.P. Marco-Lozar, C. Quijada, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón. Carbon (2011), doi:10.1016/j.carbon.2011.10.025.

Tela de carbón activo: biomateriales para la proliferación y diferenciación de células mesenquimales

V. de Araujo Farías^{1,5}, J.J. López Peñalver^{1,4,5}, J.L. Linares^{1,5}, M.V. López-Ramón², F.J. Oliver³, C. Moreno-Castilla⁴, J.M. Ruiz de Almodóvar^{1,5}

¹Centro de Investigación Biomédica, Universidad de Granada, 18100 Armilla, Granada, España.

²Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Universidad de Jaén, 23071 Jaén, España.

³Instituto de Parasitología y Biomedicina López-Neyra, CSIC. 18100, Armilla, Granada, España.

⁴Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada, 18071 Granada, España.

⁵Instituto de Biopatología y Medicina Regenerativa, IBIMER, Universidad de Granada, 18100 Armilla, Granada, España.

Palabras claves: Tela de carbón activado, biomateriales y células madre.

1. Introducción

El desarrollo creciente de la ingeniería tisular, así como los diversos procedimientos clínicos de terapia celular están estrechamente ligados a la búsqueda de nuevos biomateriales que faciliten:

- i) La consecución de líneas celulares capaces de proliferar indefinidamente y diferenciarse a diversos tipos de tejidos,
- ii) La expansión de esas células hasta alcanzar densidades de $1\text{-}5\cdot 10^6$ células por kg de peso del paciente [1], y
- iii) La regeneración de tejidos dañados [2-4].

Las estructuras tridimensionales de los biomateriales proporcionan el soporte adecuado para que las células se adhieran, proliferen e, incluso, se diferencien cuando se les suministran los factores de crecimiento y diferenciación apropiados.

Diversos estudios se han centrado en el desarrollo de estructuras tridimensionales "scaffolds" a partir de los compuestos biológicos naturales existentes en el hueso o en la matriz extracelular [2, 3, 5-7] que, además de proporcionar un soporte de fijación para las células, suministran a éstas un microambiente similar al de los tejidos naturales, al actuar como reservorio de citoquinas y factores de crecimiento [7] y facilitar la interacción de las moléculas señalizadoras con los receptores de la superficie celular [6, 8]. Por otra parte se ha descrito que los biomateriales basados en macromoléculas pueden afectar a las capacidades celulares de fijación, migración, proliferación y diferenciación [9]. Esto ha impulsado la búsqueda de nuevos biomateriales entre los que se encuentran los nanotubos de carbono [10, 11] y las fibras de carbón activo [12], ya que estos son materiales biocompatibles sobre los que las células pueden adherirse y proliferar. La adhesión de las células vivas sobre el carbón activo incluye, en primera aproximación, un fenómeno de adsorción que tiene lugar entre la superficie del carbón y las macromoléculas que conforman la estructura de la membrana celular (entre ellas los antígenos de membrana). La adsorción puede explicarse mediante la teoría de la química de los coloides y las superficies, que incluye tanto la atracción electrostática como la no-electrostática entre las que se encuentran las interacciones hidrófobas. Esta última depende de la hidrofobicidad de la superficie de interacción entre las células y el carbón. Cuanto mayor sea esta fuerza de atracción mejor será el enlace entre el biomaterial y la célula. Una vez adheridas las células a la superficie del carbón, éste facilita el crecimiento celular debido a sus propiedades adsorptivas que hacen que el oxígeno y los nutrientes disueltos en el medio de cultivo se concentren sobre su superficie [13] favoreciéndose así la disponibilidad de los mismos por las células.

2. Telas de carbón activo (TCAs)

Las telas de carbón activado (TCAs) son tejidos cuyos hilos entrecruzados alternativa y regularmente están constituidos por fibras de carbón activado. Estos materiales presentan muchas ventajas frente a los carbonos activados tradicionales en forma pulverulenta o granular. Así, las fibras de carbón activado presentan un área superficial elevada y su estructura porosa típica está desarrollada perpendicularmente al eje de la fibra. Estas características hacen que posean una alta capacidad y rápida cinética de adsorción, tanto en fase líquida como gaseosa. Además, las TCAs son fáciles de

manejar y de adaptar a cualquier sistema experimental. Por todo ello estos materiales han encontrado numerosas aplicaciones como adsorbentes en usos militares, en procesos de descontaminación ambiental y en medicina.

La TCA usada en los experimentos de crecimiento y diferenciación de células madre mesenquimales fue una tela comercial que se caracterizó adecuadamente para conocer su superficie, porosidad y química superficial [14]. Así, a partir de la isoterma de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ se calculó una área superficial BET de $2128\text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de microporos y anchura media (mediante DR) de $0,931\text{ cm}^3/\text{g}$ y $1,69\text{ nm}$, respectivamente, y un volumen de mesoporos de $0,028\text{ cm}^3/\text{g}$. El volumen de poros accesibles al agua fue de $0,650\text{ cm}^3/\text{g}$. La acidez y basicidad superficial total fueron similares, $0,44$ y $0,40\text{ meq/g}$, respectivamente y el pH del punto de carga cero (pH_{PCC}) fue de $7,0$.

Las células mesenquimales tienen un tamaño del orden de algunas decenas de micrometros, por tanto quedarán sobre la superficie más externa de la TCA atrapadas entre el entramado de fibras de carbón activado que componen su estructura. Cabe la posibilidad de que algunas de las cadenas de proteínas que forman la membrana celular penetren en mayor o menor extensión en los poros de las fibras, interaccionando con sus paredes para actuar como anclaje de las células mesenquimales. El pH de la disolución usada para el cultivo de estas células ($7,4$) es muy cercano al del pH_{PCC} , por lo que la superficie de la TCA prácticamente estará desprovista de cargas electrostáticas. En estas condiciones predominan las interacciones no electrostáticas entre la TCA y las células mesenquimales.

3. Proliferación de células mesenquimales sobre TCAs

El término célula madre puede aplicarse a un diverso grupo de células que con independencia del tejido del que hayan sido derivadas, comparten dos propiedades características: i) poseen la capacidad de producir otras células madres del mismo tipo de manera ilimitada; y ii) dan origen a células diferenciadas que posibilitan el mantenimiento de la homeostasia tisular [15-17].

Por su potencialidades de desarrollo las células madres se han clasificado como [18]: i) *Totipotenciales*, aquellas que son capaces de dar origen a cualquier tejido embrionario o extra-embrionario; ii) *Pluripotenciales*, son células que dan origen a cualquier tipo de tejido que pertenezca al embrión; iii) *Multipotenciales*, son células capaces de originar un conjunto limitado de tipos celulares; iv) *Oligopotenciales*, son aquellas células que pueden derivarse a un conjunto más limitado de tipos celulares relacionados; y v) *Unipotenciales*, células que se diferencian a un único tipo celular maduro.

Dentro de las células multipotenciales cabe destacar las células mesenquimales, MSCs, que pueden dar origen a condrocitos, osteocitos, adipocitos, miocitos y neuronas [19-25] (Figura 1). El uso de estas células tanto en terapia celular como en ingeniería tisular presenta las siguientes ventajas: i) La utilización de células MSCs del ser humano adulto para investigación biomédica plantea pocos problemas de orden ético, moral o legal; ii) Se ha puesto de manifiesto la existencia de MSCs en diferentes tejidos humanos [26-29]; iii) El cordón umbilical contiene una abundante, no controvertida, y

fácilmente obtenible fuente de células MSCs [21, 22]; iv) Las células MSCs podrían emplearse en terapia celular [30]; v) Las células MSCs pueden ser expandidas extensivamente en cultivos *in vitro* sin pérdida de su función ni cambios apreciables en su fenotipo [29]; y vi) El trasplante de células

mesenquimales derivadas de tejidos del ser humano adulto ha demostrado ser un tratamiento cuya eficacia, en problemas de salud tales como el infarto de miocardio o los trastornos isquémicos de los miembros inferiores, se está estudiando [31-35].

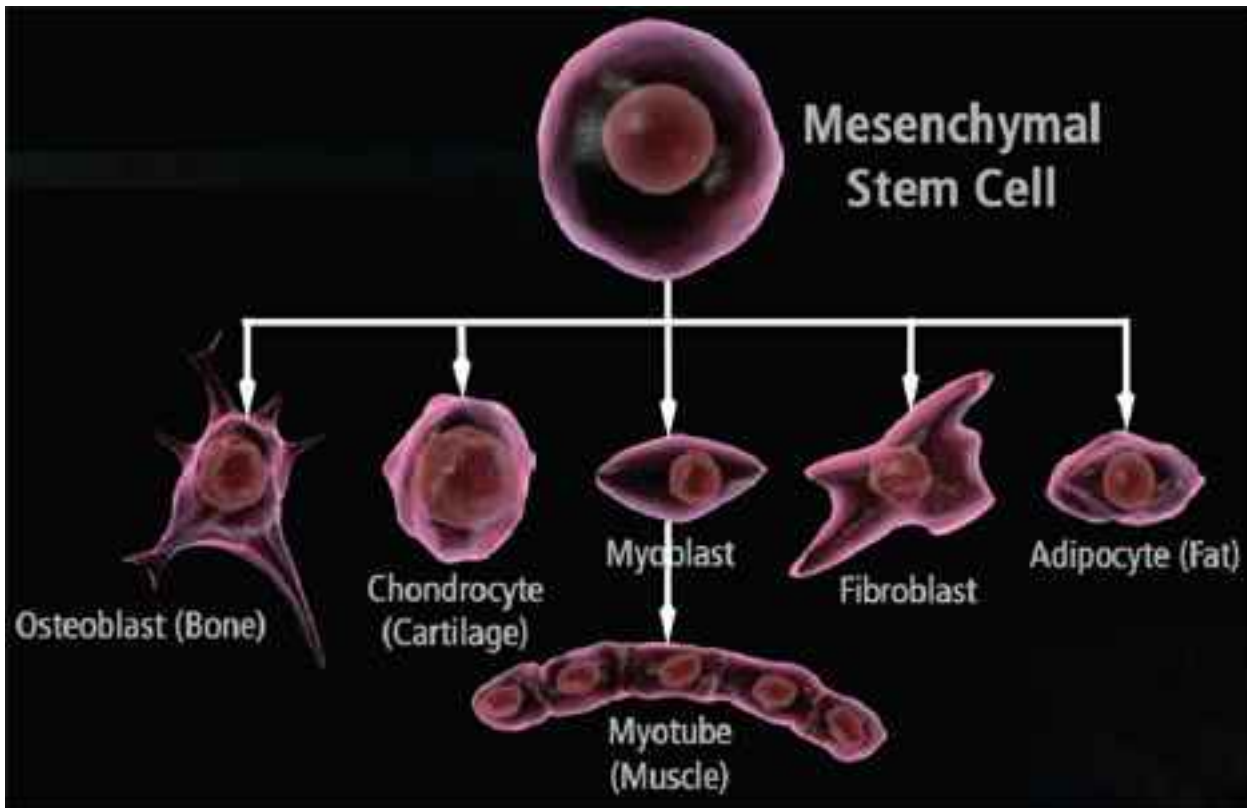
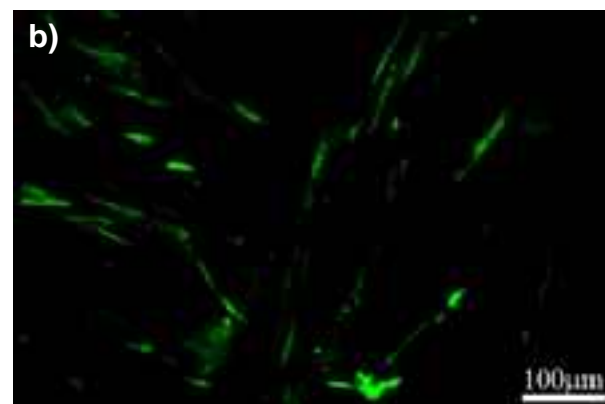
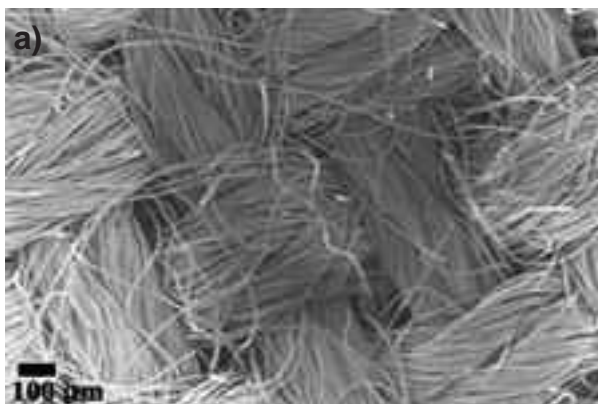


Figura 1. Capacidad de diferenciación de células MSCs. (Adaptada de BD Stem Cell Resource.)

Considerando que la utilidad de las células MSCs en clínica es cada vez más prometedora y que es necesario encontrar fuentes de células mesenquimales que sean seguras y fáciles de obtener, en un trabajo previo [36] hemos estudiado y caracterizado las células MSCs derivadas del tejido perivascular (Wharton's jelly) del cordón umbilical humano y esas células las hemos hecho crecer sobre TCAs (Figura 2B y 2C) [12].

Las células MSCs obtenidas de la región perivascular del cordón umbilical se cultivaron a 37°C en atmósfera de hipoxia (5% CO₂ y 5% de O₂), cambiando el medio de cultivo cada 3-4 días [37]. El crecimiento de las células adheridas en las TCAs se realizó en cajas de cultivo de 96 pocillos en cada uno de los cuales se introdujo un fragmento circular de TCA de 6 mm de diámetro y sobre éste se sembraron 10⁴ células. El cultivo se mantuvo durante

28 días. El incremento en el número de células, en función del tiempo, se realizó por extracción y cuantificación del ADN existente sobre la TCA. Los resultados obtenidos nos permiten afirmar que, al menos, tras dos semanas de cultivo las células adheridas a las TCAs crecen con tiempos de duplicación comparativos a los que caracterizan el crecimiento del cultivo sobre plástico. Por otra parte, cuando el mismo número de MSCs se siembran sobre plástico, y se mantienen en cultivo durante 28 días, cambiándoles el medio cada 2-3 días, se observa que a partir de los 11 días de cultivo su número comienza a disminuir, ya que al llegar a confluencia se origina una estructura tridimensional que limita el crecimiento y promueve la muerte –apoptosis, autofagia o necrosis– de las células situadas en su interior disminuyendo de esa forma el número de células viables (Figura 2D).



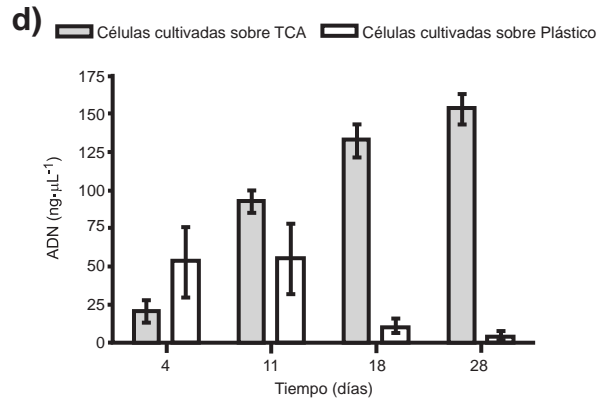
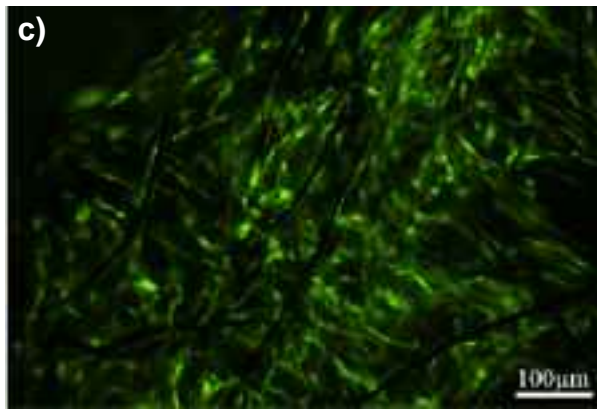


Figura 2. A) Imagen de la TCA obtenida mediante SEM. **B)** Proliferación celular de células MSCs transducidas con GFP a los 7 días de la siembra sobre TCAs. **C)** Proliferación celular de células MSCs transducidas con GFP a los 28 días de la siembra sobre TCAs. **D)** Valores de DNA extraídos: Comparación entre el cultivo en monocapa sobre plástico (barra blanca) y cultivo sobre TCAs para 4, 11, 18 y 28 días de cultivo, respectivamente.

4. Diferenciación a osteocitos de MCs cultivadas sobre TCAs

La diferenciación a osteocito se llevo a cabo mediante la siembra de 10 MSCs, sobre TCAs circulares de 6 mm de diámetro, en cajas de 96 pocillos, empleando un medio de diferenciación osteogénica [38]. El medio de cultivo se cambió cada 2-3 días. Transcurridas 4 y 6 semanas se procedió al estudio de las TCAs mediante microscopia de fluorescencia, microscopia electrónica de barrido, difracción de Rayos X, microanálisis superficial mediante microscopia electrónica de barrido y cuantificación del Ca²⁺ extraído mediante espectroscopia de absorción atómica.

Los resultados de la diferenciación osteogénica muestran que: i) Es posible inducir la diferenciación a osteocito de células MSCs cuando estas se cultivan sobre TCAs (Figura 3-B, 3-C); ii) Los osteocitos cultivados sobre las TCAs muestran autofluorescencia bajo la luz UV (Figura 3-G) [12]; iii) El microanálisis por SEM-EDX confirma la presencia de núcleos de hidroxiapatita sobre la superficie de las TCAs (Figura 3-E), poniendo de manifiesto la existencia de este material que es

parte fundamental del hueso [12, 39]; iv) Los valores determinados de ADN y de Ca²⁺ (Figura 3-D), tras 4 y 6 semanas de cultivo, así como el marcaje con DAPI de los núcleos (Figura 3-F), indican que los osteocitos son viables y funcionales durante todo el período de estudio.

5. Diferenciación a condrocitos de MCs cultivadas sobre TCAs

La diferenciación a condrocito se ha llevado a cabo sembrado 5·10⁵ células MSCs en TCAs circulares de 16 mm de diámetro, en placas de 24 pozos, con medio de diferenciación condrogénica (DMEM (4,5 g/l glucosa) enriquecido con dexametasona (10⁻⁷ M), 1x insulina-transferrina-selenio (Gibco), ácido ascórbico (5·10⁻⁵ M) y 1x penicilina-streptomicina (Gibco)). El medio de diferenciación se cambió cada 3 días. Tras 14 días de cultivo las TCAs con células MSCs diferenciadas a condrocitos se examinaron mediante microscopia de fluorescencia (Figura 4-A), observándose la formación de fibras de colágeno extracelular como sugiere la Figura 4-B en la que las fibras de carbón quedan recubiertas por una capa autofluorescente, colágeno Tipo-II, que se prolonga para interconectar las fibras de carbón.

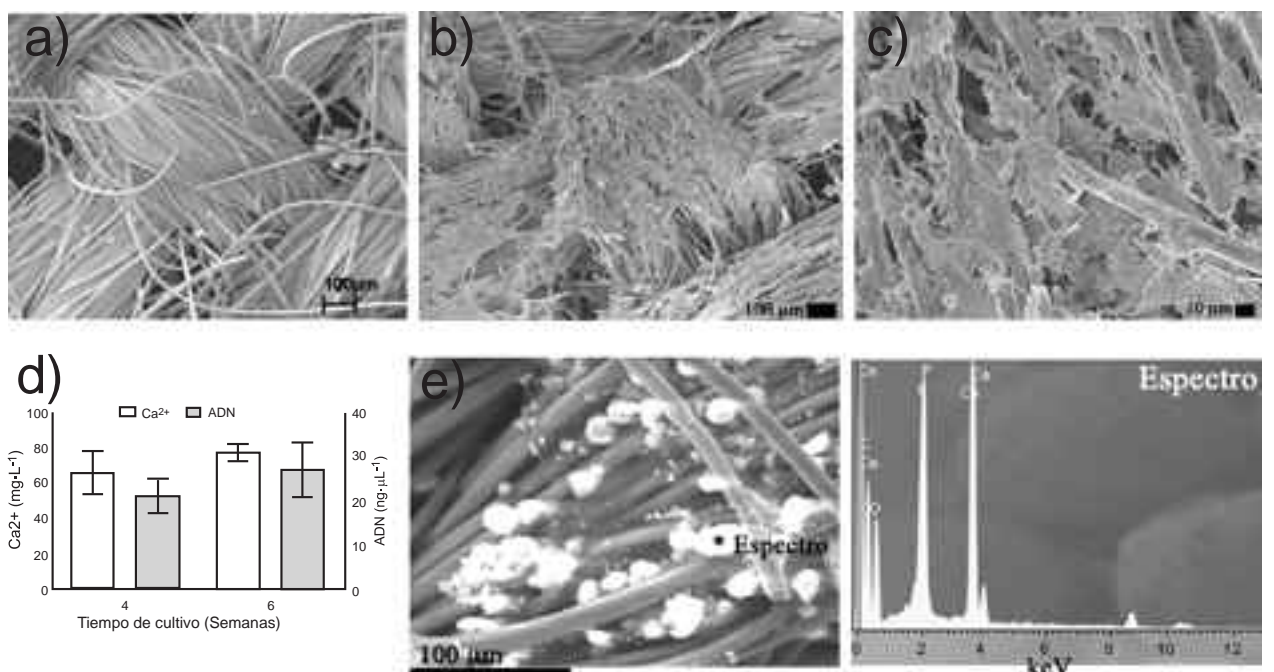


Figura 3. A) Imagen de la TCA de control obtenida mediante SEM tras 6 semanas de cultivo en medio de diferenciación osteogénico. **B)** Proliferación celular de células MSCs diferenciadas a osteocitos tras 6 semanas de cultivo. **C)** Detalle de la proliferación celular de células MSCs diferenciadas a osteocitos tras 6 semanas de cultivo. **D)** Valores de DNA extraídos y Ca²⁺ a las 4 y 6 semanas de cultivo. **E)** Análisis EDX de núcleos de hidroxiapatita tras la diferenciación a osteocito.

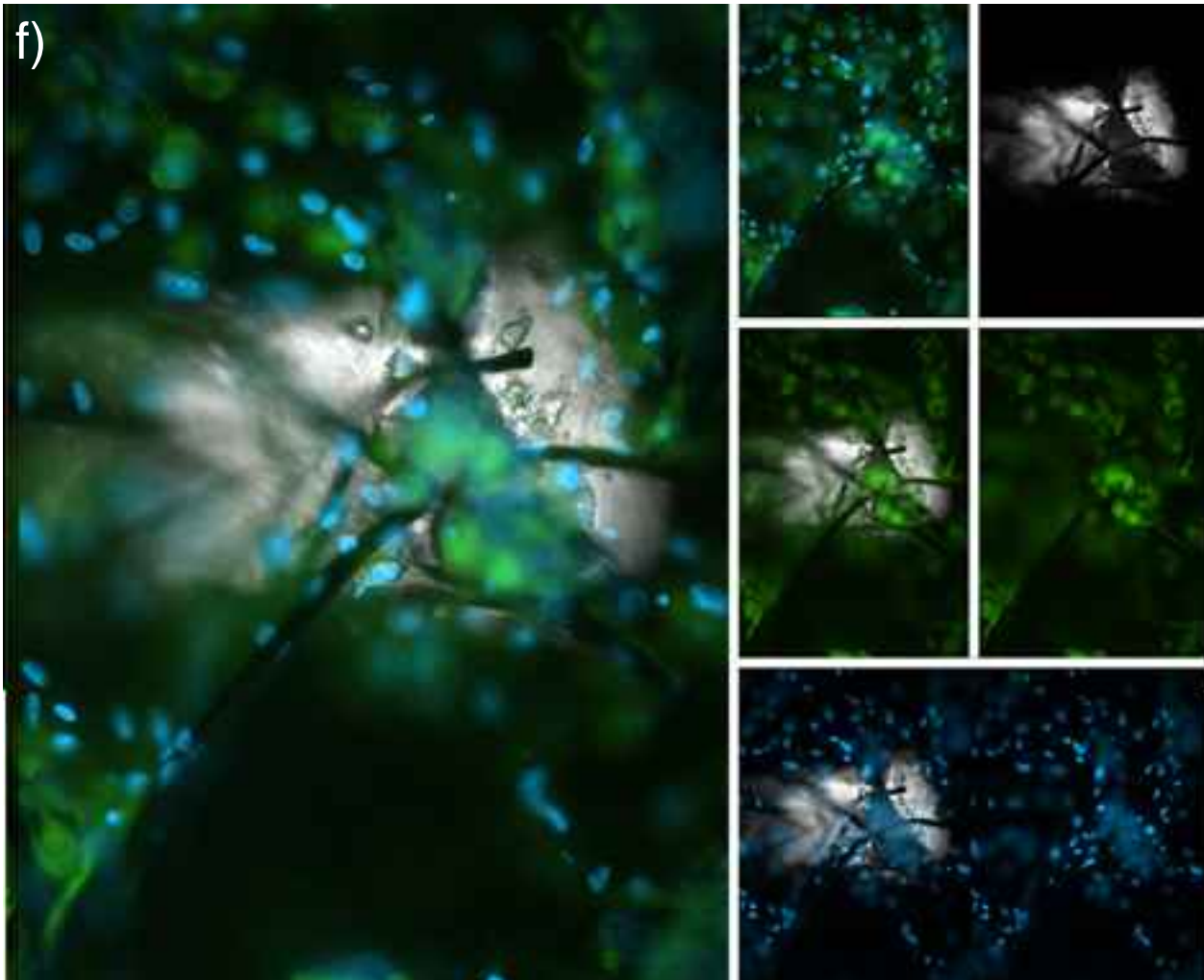


Figura 3. F) Marcaje de los núcleos de células diferenciadas a osteocito con DAPI. **G)** Autofluorescencia bajo luz UV de células MSCs diferenciadas a osteocito tras 4 semanas de cultivo.

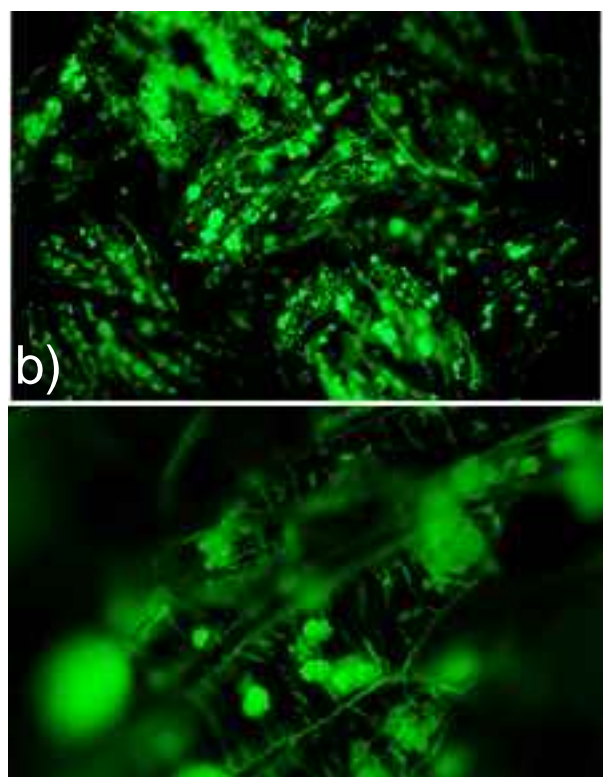


Figura 4. A) Proliferación celular de células MSCs diferenciadas a condrocitos tras 14 días de cultivo. **B)** Detalle de la formación de colágeno extracelular recubriendo las fibras de la TCA.

6. Conclusiones

El análisis de los resultados pone de manifiesto que es posible realizar el cultivo de células mesenquimales sobre telas de carbón activo y que mediante el empleo de medios de diferenciación osteogénica y condrogénica se pueden diferenciar éstas células MSCs a osteocitos y condrocitos.

7. Referencias

- 1 Giordano A, Galderisi U, R. Marino I. From the laboratory bench to the patient's bedside: An update on clinical trials with mesenchymal stem cells. *Journal of Cellular Physiology*. 2007;211(1):27-35.
- 2 Cancedda R, Dozin B, Giannoni P, Quarto R. Tissue engineering and cell therapy of cartilage and bone. *Matrix Biology*. 2003;22(1):81-91.
- 3 Hildner F, Albrecht C, Gabriel C, Redl H, van Griensven M. State of the art and future perspectives of articular cartilage regeneration: a focus on adipose-derived stem cells and platelet-derived products. *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*. 2011;5(4):e36-e51.
- 4 Minuth WW, Sittlinger M, Kloth S. Tissue engineering: generation of differentiated artificial tissues for biomedical applications. *Cell and Tissue Research*. 1997;291(1):1-11.
- 5 Badylak SF, Park K, Peppas N, McCabe G, Yoder M. Marrow-derived cells populate scaffolds composed of xenogeneic extracellular matrix. *Experimental Hematology*. 2001;29(11):1310-8.
- 6 Woods T, Gratzner PF. Effectiveness of three extraction techniques in the development of a decellularized bone-anterior cruciate ligament-bone graft. *Biomaterials*. 2005;26(35):7339-49.
- 7 Chen J, Chen H, Li P, Diao H, Zhu S, Dong L, et al. Simultaneous regeneration of articular cartilage and subchondral bone in vivo using MSCs induced by a spatially controlled gene delivery system in bilayered integrated scaffolds. *Biomaterials*. 32(21):4793-805.
- 8 Reddi AH. Morphogenesis and Tissue Engineering of Bone and Cartilage: Inductive Signals, Stem Cells, and Biomimetic Biomaterials. *Tissue Engineering*. 2000;6(4):351-9.
- 9 Streuli C. Extracellular matrix remodelling and cellular differentiation. *Current Opinion in Cell Biology*. 1999;11(5):634-40.
- 10 Namgung S, Baik KY, Park J, Hong S. Controlling the Growth and Differentiation of Human Mesenchymal Stem Cells by the Arrangement of Individual Carbon Nanotubes. *ACS Nano*.
- 11 McCullen SD, Stevens DR, Roberts WA, Clarke LI, Bernacki SH, Gorga RE, et al. Characterization of electrospun nanocomposite scaffolds and biocompatibility with adipose-derived human mesenchymal stem cells. *Int J Nanomedicine*. 2007;2(2):253-63.
- 12 López Peñalver JJ, Linares-Fernández J-L, de Araujo Fariás V, López-Ramón MV, Tassi M, Oliver FJ, et al. Activated carbon cloth as support for mesenchymal stem cell growth and differentiation to osteocytes. *Carbon*. 2009;47(15):3574-7.
- 13 Moreno-Castilla C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*. 2004;42(1):83-94.
- 14 López-Ramón MV, Fontecha-Cámara MA, Álvarez-Merino MA, Moreno-Castilla C. Removal of diuron and amitrole from water under static and dynamic conditions using activated carbons in form of fibers, cloth, and grains. *Water Research*. 2007;41(13):2865-70.
- 15 Wilson A, Trumpp A. Bone-marrow haematopoietic-stem-cell niches. *Nat Rev Immunol*. 2006;6(2):93-106.
- 16 Osawa M, Hanada K-i, Hamada H, Nakauchi H. Long-Term Lymphohematopoietic Reconstitution by a Single CD34-Low/Negative Hematopoietic Stem Cell. *Science*. 1996;273(5272):242-5.
- 17 Fuchs E, Tumber T, Guasch G. Socializing with the Neighbors: Stem Cells and Their Niche. *Cell*. 2004;116(6):769-78.
- 18 Wagers AJ, Weissman IL. Plasticity of Adult Stem Cells. *Cell*. 2004;116(5):639-48.
- 19 Charge SBP, Rudnicki MA. Cellular and Molecular Regulation of Muscle Regeneration. *Physiological Reviews*. 2004;84(1):209-38.
- 20 Gang EJ, Jeong JA, Hong SH, Hwang SH, Kim SW, Yang IH, et al. Skeletal Myogenic Differentiation of Mesenchymal Stem Cells Isolated from Human Umbilical Cord Blood. *Stem Cells*. 2004;22(4):617-24.
- 21 Karahuseyinoglu S, Cinar O, Kilic E, Kara F, Akay GG, Demiralp DO, et al. Biology of Stem Cells in Human Umbilical Cord Stroma: In Situ and In Vitro Surveys. *Stem Cells*. 2007;25(2):319-31.
- 22 Kern S, Eichler H, Stoeve J, Klüter H, Bieback K. Comparative Analysis of Mesenchymal Stem Cells from Bone Marrow, Umbilical Cord Blood, or Adipose Tissue. *Stem Cells*. 2006;24(5):1294-301.
- 23 McKay R. Stem Cells in the Central Nervous System. *Science*. 1997;276(5309):66-71.
- 24 Slack JMW. Stem Cells in Epithelial Tissues. *Science*. 2000;287(5457):1431-3.
- 25 Zuk PA, Zhu M, Ashjian P, De Ugarte DA, Huang JI, Mizuno H, et al. Human Adipose Tissue Is a Source of Multipotent Stem Cells. *Molecular Biology of the Cell*. 2002;13(12):4279-95.
- 26 Meirelles LdS, Caplan AI, Nardi NB. In Search of the In Vivo Identity of Mesenchymal Stem Cells. *Stem Cells*. 2008;26(9):2287-99.
- 27 Jiang Y, Jahagirdar BN, Reinhardt RL, Schwartz RE, Keene CD, Ortiz-Gonzalez XR, et al. Pluripotency of mesenchymal stem cells derived from adult marrow. *Nature*. 2002;418(6893):41-9.
- 28 Meirelles LdS, Chagastelles PC, Nardi NB. Mesenchymal stem cells reside in virtually all post-natal organs and tissues. *Journal of Cell Science*. 2006;119(11):2204-13.
- 29 Pochampally RR, Smith JR, Ylostalo J, Prockop DJ. Serum deprivation of human marrow stromal cells (hMSCs) selects for a subpopulation of early progenitor cells with enhanced expression of OCT-4 and other embryonic genes. *Blood*. 2004;103(5):1647-52.
- 30 Karahuseyinoglu S, Kocaefe C, Balci D, Erdemli E, Can A. Functional Structure of Adipocytes Differentiated from Human Umbilical Cord Stroma-Derived Stem Cells. *Stem Cells*. 2008;26(3):682-91.
- 31 Al-Khaldi A, Al-Sabti H, Galipeau J, Lachapelle K. Therapeutic angiogenesis using autologous bone marrow stromal cells: improved blood flow in a chronic limb ischemia model. *The Annals of Thoracic Surgery*. 2003;75(1):204-9.
- 32 Flynn A, O'Brien T. Stem cell therapy for cardiac disease. *Expert Opinion on Biological Therapy*. 2011;11(2):177-87.

33 Iwase T, Nagaya N, Fujii T, Itoh T, Murakami S, Matsumoto T, et al. Comparison of angiogenic potency between mesenchymal stem cells and mononuclear cells in a rat model of hindlimb ischemia. *Cardiovascular Research*. 2005;66(3):543-51.

34 Kim H, Choi O. Neovascularization in a mouse model via stem cells derived from human fetal amniotic membranes. *Heart and Vessels*. 2011;26(2):196-205.

35 Kinnaird T, Stabile E, Burnett MS, Shou M, Lee CW, Barr S, et al. Local Delivery of Marrow-Derived Stromal Cells Augments Collateral Perfusion Through Paracrine Mechanisms. *Circulation*. 2004;109(12):1543-9.

36 Farias VA, Linares-Fernandez JL, Penalver JL, Paya Colmenero JA, Ferron GO, Duran EL, et al.

Human umbilical cord stromal stem cell express CD10 and exert contractile properties. *Placenta*.32(1):86-95.

37 Sercin K, Ozgur C, Emine K, Fadil K, Guvem Gumus A, Duygu Özel D, et al. Biology of Stem Cells in Human Umbilical Cord Stroma: In Situ and In Vitro Surveys. *Stem Cells*. 2007;25(2):319-31.

38 Eblenkamp M, Aigner J, Hintermair J, Potthoff S, Hopfner U, Jacobs V, et al. Umbilical Cord Stromal Cells (UCSC). *Der Orthopäde*. 2004;33(12):1338-45.

39 Morimoto D, Tomita T, Kuroda S, Higuchi C, Kato S, Shiba T, et al. Inorganic polyphosphate differentiates human mesenchymal stem cells into osteoblastic cells. *Journal of Bone and Mineral Metabolism*. 2010;28(4):418-23.

Preparación de adsorbentes carbonosos a partir de goma de neumáticos

M^a. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, M. Alfaro-Domínguez, V. Gómez-Serrano

Grupo de Investigación en Adsorbentes Carbonosos/Adsorción (ACA). Departamento de Química Orgánica e Inorgánica y Área de Ciencia de Materiales. Universidad de Extremadura, Badajoz, 06071.

1. Introducción

Los materiales de desecho, con independencia de que su origen sea vegetal, mineral o industrial, en general son un problema para la sociedad actual, que a veces no es de fácil solución, sobre todo cuando se generan en grandes cantidades y cuando su eliminación no tiene lugar de forma natural (esto es, por los bien conocidos mecanismos de biodegradación, fotólisis e hidrólisis), ni incluso después mucho tiempo, y requiere un cierto gasto económico y/o tiene efectos negativos para el medio ambiente. Uno de los materiales de desecho que reúne todas estas características son los neumáticos fuera de uso (NFU). De NFU se generan anualmente varios millones de toneladas en todo el mundo. Solo en la Unión Europea la cantidad generada de NFU es superior a 180 millones y en América del Norte a 150 millones [1]. Además, cabe esperar que estas cantidades aumenten de forma progresiva en los próximos años debido al incremento que se está produciendo en el nivel económico de los países llamados emergentes, que está posibilitando a sus ciudadanos el acceso a medios de transporte individuales como el automóvil. Los NFU son un material de desecho difícil de tratar y eliminar. Tradicionalmente, se han almacenado en enterramientos subterráneos o concentrado en apilamientos superficiales. También se han recauchutado y reparado para su reutilización o se han empleado como combustible (por ejemplo, en cementeras, fábricas de papel, etc.), en la creación de arrecifes artificiales y como barreras contra el choque en carreteras, en pavimentos de pistas deportivas o en el asfalto de carreteras, etc. No obstante, estas posibles vías de eliminación de los NFU tienen una serie de inconvenientes relacionados con una lenta degradación y prolongada insalubridad e inseguridad del lugar, la posibilidad de que se originen incendios accidentales que son difíciles de extinguir, un bajo consumo de producto, la saturación de su demanda, etc.

En relación con la eliminación de los NFU, en la Comunidad Autónoma de Extremadura hay una empresa autorizada por la Junta (recogida Extremeña de NFU) que se encarga de recoger los NFU de los talleres, las cooperativas agrícolas, las zonas

militares, las empresas de transporte, etc. De los NFU recogidos, un porcentaje muy bajo ($\approx 8,19\%$) son reutilizados ($\approx 0,14\%$ como tales al encontrarse en buen estado y el $8,05\%$ tras ser recauchutados) y la parte restante de la mercancía ($91,91\%$) es transportada hasta la planta de tratamiento que hay en Aznalcóllar (provincia de Sevilla) para su troceado, lo que permite reutilizar algunos materiales del neumático. Sobre el 95% de los materiales de la rueda se pueden volver a usar para otra función, desechándose tan solo la parte textil (5%).

Una práctica preocupante y tal vez difícil de entender y aceptar según los antes expuesto, que es además bastante corriente en determinados países, es el abandono de los NFU por los usuarios casualmente en cualquier lugar elegido por los mismos al azar. Sucede así a pesar de que en países como España se haya legislado al respecto, habiéndose aprobado leyes que obligan al propietario de cualquier vehículo a motor a entregar los NFU en el taller de montajes de neumáticos en el momento de efectuar su recambio. El Real decreto 1619/2005 de 30 de diciembre de 2005 sobre la gestión de NFU obliga a los productores a hacerse cargo de los mismos y a realizar una gestión ambiental adecuada de los residuos, es decir, no se pueden tirar ni por supuesto quemar. Cuando se compra un neumático nuevo, en su precio va ya incluido el coste que supone su posterior recogida para ser reciclado. El fabricante establece esa cantidad, que repercute en el distribuidor, en el taller y finalmente en el consumidor, que es él que en realidad al final abona el precio del servicio en el momento de comprar la rueda. En la factura del neumático se especifica la cantidad destinada al servicio de recogida y reciclaje de $\approx 1,77\text{€}$. Esto es, el cliente no tiene la opción de comprar la rueda sin coste adicional.

De todo lo anterior se desprende que se requieren nuevos métodos de eliminación de los NFU que permitan su valorización para incentivar al consumidor a efectuar su entrega en los talleres mecánicos en el momento de realizar el recambio. Seguramente, un factor muy importante en relación con la valorización de los NFU es su composición química, que es muy compleja. Los neumáticos se fabrican utilizando más de 100 sustancias químicas diferentes.

Los principales componentes son goma ($\approx 50\%$), material de relleno como negro de carbón o gel de sílice (25%), acero (10%), azufre (1%), óxido de cinc (1%) y otros muchos aditivos como plastificantes y aceleradores de la vulcanización. Las gomas más utilizadas son goma natural, goma de butadieno y estireno y goma de butadieno. Las gomas constan en su mayor parte de mezclas de dos o tres gomas junto con aditivos del neumático [2].

En vista de la composición química de los NFU es evidente la existencia de distintas posibilidades de reciclado y valorización [3]. Una de las más factibles tal vez sea la pirólisis, que podría permitir el aprovechamiento integral de todas las fracciones resultantes. Dado su interés, la pirólisis de los NFU ha sido ya de hecho objeto de numerosos estudios con anterioridad [4-8]. Mediante dicho proceso se obtienen aceites, un producto carbonizado y productos gaseosos, además del alambre de acero que suele reciclarse prácticamente en su totalidad. Los aceites pueden ser quemados bien directamente o incorporados a combustibles derivados del petróleo. En estos aceites, y en concentraciones elevadas, se encuentran presentes compuestos que tienen un alto valor para la industria química, como el benceno, tolueno y limoneno. Los gases pueden utilizarse para proporcionar la energía necesaria para el propio proceso de pirólisis. Algunas aplicaciones potenciales del carbonizado son su empleo como combustible sólido o como un negro de carbón de baja calidad [9]. Otra opción, que parece atractiva desde el punto de vista económico y que es además perfectamente compatible con el elevado contenido de carbono en el material (Tabla 1), es su utilización en la preparación de carbón activado de elevada área superficial.

Elemento	Coche	Camión
C	70 - 75	68 - 72
H	6 - 7	6 - 6
S	1 - 2	1 - 2
Fe	10 - 12	20 - 22
Material inerte	3 - 4	2 - 3

Tabla 1. Composición elemental del NFU ($\%$ en peso)

Los carbones activados comerciales son materiales carbonosos muy porosos con unos valores del área superficial BET comprendidos normalmente entre 400 y $1500 \text{ m}^2/\text{g}$. Debido a estas excelentes propiedades, el carbón activado es utilizado como adsorbente sobre todo en procesos de separación de gases, vapores y solutos en disolución. El material suele prepararse a partir de precursores como madera, carbón mineral, lignito, cáscara de coco y turba [10,11]. Todos estos son materiales baratos, que se pueden adquirir por tanto de forma económica; si bien los NFU tendrían la ventaja adicional del efecto positivo de su eliminación para el medio ambiente.

Partiendo de goma de neumáticos (GN), con bastante frecuencia se han realizado investigaciones encaminadas a la preparación de adsorbentes carbonosos (ACs). Con esta finalidad, casi siempre se ha seguido el método de activación física en distintas atmósferas [9, 12-19] y en algunos casos excepcionales el método de activación química [20]. Un número significativo de dichas investigaciones se han llevado a cabo por miembros del Grupo de Investigación ACA (UEx) [21-25], no solo sobre la

preparación y caracterización de ACs sino también sobre su posible utilización en la retención de solutos presentes en disolución acuosa. Los resultados encontrados en la bibliografía consultada al respecto y obtenidos por nosotros han permitido constatar que, en general, los ACs derivados de la GN poseen:

- Un desarrollo tal vez demasiado bajo de la microporosidad.
- Una distribución de porosidad muy uniforme en las regiones de los meso- y macroporos.
- Y un contenido excesivamente elevado de materia inorgánica, que resulta como consecuencia de una presencia excesivamente alta de esta materia en la GN y del aumento que se produce en la misma debido principalmente a los cambios de masa asociados a los procesos de carbonización y activación [9].

lo cual podría limitar el campo de las aplicaciones de los ACs.

Por tanto, continuando con el desarrollo de esta línea de investigación y tratando de obtener unos ACs cada vez con mejores propiedades químico-físicas, se han preparado ACs por distintos métodos, algunos de ellos no convencionales, los cuales han sido asimismo caracterizados desde el punto de vista de su textura como suele ser habitual.

2. Preparación y caracterización de los ACs. Resultados

Se ha utilizado GN ya libre de alambres de acero y de fibra textil (contenido de cenizas, 7.1%) y después de haber sido reducida de tamaño hasta obtener partículas de $1-3 \text{ mm}$. La preparación de los ACs se ha efectuado empleando los métodos siguientes:

- La activación física. Se ha llevado a cabo por el método normal en las dos etapas de carbonización y activación y también en una sola etapa por activación directa de la GN en las atmósferas de aire, dióxido de carbono y vapor de agua.
- Termoquímicos. Dado que muchos óxidos son solubles en mezclas de sales fundidas, debido a la fijación del ion óxido (O_2^-) por el anión de la sal, y que en estas mezclas determinados óxidos se comportan como dadores de iones O^{2-} y otros óxidos como aceptores de iones O^{2-} (por ejemplo, $\text{SiO}_2 + \text{O}^{2-} = \text{SiO}_3^{2-}$) [24, 26], se ha tratado GN con las mezclas $\text{LiCl}(60\%) + \text{KCl}(40\%)$ y LiCl-KCl-KOH así como con KOH en la proporción $1:1$. Después, se lavan los productos obtenidos con agua destilada.
- Termoquímicos-químicos. En este caso, antes o después del tratamiento termoquímico, se efectúa un tratamiento con una disolución de HNO_3 en agua.
- Químicos con disoluciones acuosas de NaOH , HNO_3 y HCl .

Los tratamientos se han realizado en las condiciones que se especifican en la Tabla 2. El principal propósito de los mismos ha sido eliminar materia volátil y desarrollar la estructura porosa, por un lado, y reducir el contenido de materia inorgánica, por otro lado.

La caracterización de los ACs se ha llevado a cabo mediante análisis químico, adsorción física de N_2 a 77 K y porosimetría de mercurio. Los datos que se han obtenido en los estudios de preparación y caracterización de los ACs se han recopilado en la Tabla 2 y en parte, al menos, se han representado gráficamente en las Figuras 1-4.

SM/A/Rq	T/°C	t/h	R/%	Código	CC/%	S _{BET} /m ² g ⁻¹	W ₀ /cm ³ g ⁻¹	V _{me-p} /cm ³ g ⁻¹	V _{ma-p} /cm ³ g ⁻¹
GN/N ₂	600	2	38.6	C600	13.5	61	0.05	0.31	0.42
GN/N ₂	900	2	40.0	C900	15.0	64	0.05	0.35	0.37
GN/aire	400	2	43.0	GN-A	14.8	88	0.06	0.36	0.18
C600/aire	400	2	95.0	C600-A	15.0	68	0.05	0.36	0.36
GN/CO ₂	850	2	37.0	GN-DC	20.1	102	0.07	0.24	0.55
C900/CO ₂	850	2	88.0	C900-DC	14.3	64	0.05	0.32	0.41
GN/H ₂ O	850	2	18.0	GN-VA	22.2	278	0.19	0.32	0.73
C900/H ₂ O	850	2	54.4	C900-VA	19.1	344	0.23	0.38	0.59
GN/MC	400	5	20.0	A	12	68	0.05	0.33	0.35
GN/MCHP	400	5	35.5	B	18	60	0.04	0.25	0.32
GN/HP	400	5	41.0	C	24	24	0.02	0.13	0.17
GN/MC	300	5	53.0	K	11.1	10	0.01	0.08	0.07
GN/MC	500	5	34.0	L	16.7	66	0.05	0.30	0.36
GN/2MC	400	5	32.0	D	19	62	0.05	0.34	0.33
GN/2MCHP	400	5	34.0	E	17	64	0.05	0.34	0.33
GN/2HP	400	5	42.0	F	20	25	0.02	0.16	0.24
GN/N-MC	100/400	24/5	65.5	G	8.6	89	0.04	0.25	0.63
GN/MC-N	400/100	5/24	62.8	H	10.9	143	0.09	0.22	0.04
GN/MCHP-N	400/100	5/24	41.0	I	4.9	52	0.03	0.12	0.04
GN/HP-N	400/100	5/24	42.0	K	9.3	38	0.03	0.09	0.04
GN/HS	100	2	98.0	HS2	6.6	0.0	0.00	0.00	0.00
GN/N	100	24	43.0	N24	5.9	26	0.02	0.14	0.51
GN/N	100	2	76.1	N2	5.8	5	0.04	0.04	0.30
GN/C	100	24	98.0	C24	6.6	0.1	0.00	-	-
GN/C-N	100	24	48.9	C24N24	5.3	18	0.12	0.12	0.86
GN/C-N	100	2	75.1	C2N2	5.5	5	0.04	0.04	0.18

Tabla 2. Preparación y caracterización de los ACs (*)

(*) **Abreviaturas:** SM/A/Rq, Material de partida/Atmósfera/Reactivos químicos; T, temperatura máxima de tratamiento térmico; t, tiempo de tratamiento; R, rendimiento del proceso; CC, contenido de cenizas; S_{BET}, superficie BET y W₀, volumen de microporos por Dubinin-Radushkevich (isoterma de N₂ a 77 K); V_{me-p}, volumen de mesoporos y V_{ma-p}, volumen de macroporos (porosimetría de mercurio); MC, LiCl-KCl; MCHP, LiCl-KCl-KOH; HP, KOH; N, HNO₃; HS, NaOH; C, HCl. Códigos: por ejemplo C24N24, HCl, 24 h; HNO₃, 24 h

Los valores del rendimiento (R, %) (Tabla 2) ponen de manifiesto que no solo el método utilizado en la preparación de los ACs, sino también el agente activante y las condiciones de tratamiento ejercen una notable influencia sobre el mismo. R es muy parecido para C600 y C900. Sin embargo, R es muy alto para C600-A (95.0 %) y C900-DC (88.0 %) y mucho más bajo para C900-VA (54.4 %). R es mucho menor para los ACs preparados por activación directa de la GN, si bien se observa una misma tendencia de variación que cuando se parte del producto carbonizado. Como todas las activaciones se han realizado durante 2 h, es evidente que el vapor de agua es el agente más efectivo de todos. La mayor gasificación de masa de muestra con este agente denota un mayor acceso y/o una mayor interacción química del mismo con componentes de GN o C900. Para los ACs preparados por el método termoquímico, R es más alto cuando se emplea KOH, ya sea mezclado con LiCl-KCl o como único reactivo. Esto mismo también sucede cuando se efectúa el tratamiento con HNO₃, antes o después del tratamiento con las sales fundidas. Además, el orden en que se llevan a cabo los tratamientos no influye de forma importante sobre R (65.5 %, N-MC; 62.8

%, MC-N). Por último, en el caso de los tratamientos químicos los dos factores más importantes en relación con R son el hecho de que se utilice la base o un ácido u otro y el tiempo de exposición de la goma a la acción del HNO₃.

También es muy marcada la influencia del método de preparación de los ACs sobre el contenido de cenizas (CC). Éste aumenta después de efectuar los tratamientos de carbonización y activación, como era de esperar. Para los productos resultantes, CC varía entre el 13.5 % para C600 y el 22.2 % para GN-VA. En general, los CCs más bajos corresponden a los ACs preparados en aire, en cuyo caso son solo un poco más altos que para C600. Estos resultados son consistentes con los R más altos que resultan para dichas muestras. Para los ACs de la serie A-K, CC suele ser bastante más elevado que para la GN (7.1 %), correspondiendo los valores más bajos a los productos que resultan cuando se efectúan dos tratamientos sucesivos, en cuyo caso se utiliza por tanto HNO₃. De hecho, CC es 4.9 % para MCHP-N. Asimismo, los valores de R son inferiores al 7.1 % para todas las muestras preparadas con NaOH, HCl o HNO₃. Nótese que CC es algo

más bajo para C24N24 y C2N2.

La GN es un material prácticamente no poroso [21]. Los valores de S_{BET} y W_0 (Tabla 2) muestran que de los muchos tratamientos efectuados al material tan solo la activación en atmósfera de vapor de agua y también, aunque en una medida bastante menor, en las atmósferas de dióxido de carbono y aire producen un desarrollo importante de la microporosidad. En el caso más favorable de C900-VA, S_{BET} es igual a $344 \text{ m}^2/\text{g}$ y W_0 a $0.23 \text{ cm}^3/\text{g}$, que son valores bastante más bajos que para los carbones activados típicos, pero que se aproximan a los valores que presentan algunos carbones activados comerciales utilizados en grandes cantidades a escala industrial. Sin embargo, la activación física sí origina un buen desarrollo de la mesoporosidad, la cual se forma durante la primera etapa del proceso (carbonización) y no es alterada después prácticamente como consecuencia del proceso de activación, con independencia del método de activación y el agente activante. En general, V_{me-p} varía entre 0.31 y $0.36 \text{ cm}^3/\text{g}$. Las dos únicas excepciones son GN-DC y C900-VA, en cuyo caso $V_{me-p} = 0.24$ y $0.38 \text{ cm}^3/\text{g}$ respectivamente. El grado de desarrollo de la macroporosidad suele ser incluso un poco mayor que cuando se trata de la mesoporosidad. Para un mayor número de muestras, $V_{ma-p} > 0.40 \text{ cm}^3/\text{g}$. Los valores más altos de V_{ma-p} corresponden a las dos muestras preparadas con $\text{H}_2\text{O}(v)$ ($0.73 \text{ cm}^3/\text{g}$, GN-VA; $0.59 \text{ cm}^3/\text{g}$, C900-VA). En lo que se refiere a la distribución de porosidad en las regiones de meso- y macroporos, las Figuras 1 y 2 ponen claramente de manifiesto que la misma es muy uniforme para casi todas las muestras. Solo GN-VA posee una macroporosidad mucho más heterogénea.

Probablemente, la simultánea salida de gases debido al proceso de pirólisis de la GN dificulta la difusión del agente activante, y ello podría permitir que éste concentrara su acción en espacios más reducidos, creándose entonces una variada gama de poros de gran tamaño.

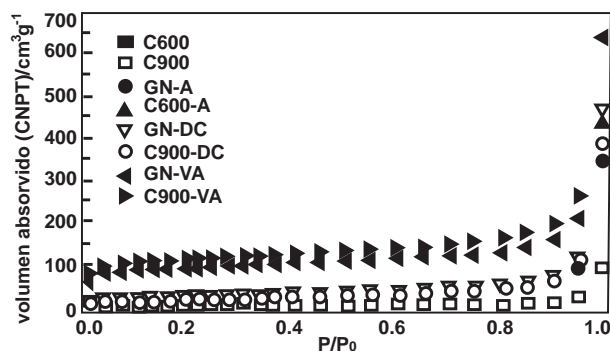


Figura 1. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K. Muestras preparadas por el método de activación física.

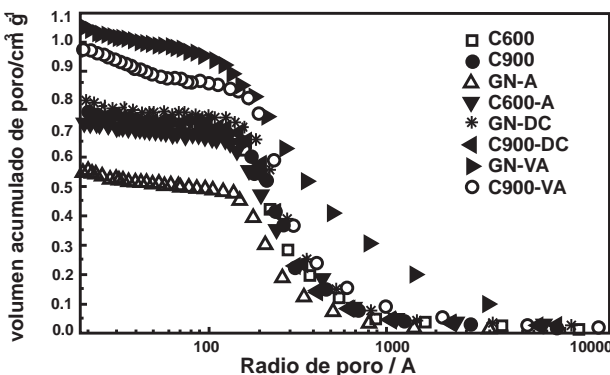


Figura 2. Curvas de intrusión de mercurio. Muestras preparadas por el método de activación física.

El desarrollo de la meso- y macroporosidad es también elevado en A, B, L, D, E y G. V_{me-p} es bastante más bajo para C y F, mientras que V_{ma-p} es mucho menor para H, I y K. Estos resultados parecen indicar que por el método termoquímico se crean poros de mayor tamaño como consecuencia de la desvolatilización de la GN (una buena prueba de ello son además los valores tan bajos de V_{me-p} y V_{ma-p} obtenidos para K, que es la muestra preparada calentando a la temperatura más baja de $300 \text{ }^\circ\text{C}$) y que cuando se utiliza KOH se forma algún producto insoluble en agua que causa pérdida de mesoporosidad, mientras que el tratamiento con HNO_3 (después del tratamiento con las sales fundidas) produce una gran pérdida de macroporosidad. Esto es justamente lo contrario de lo que sucede cuando el tratamiento con el ácido tiene lugar antes del tratamiento con las sales fundidas ($V_{ma-p} = 0.63 \text{ cm}^3/\text{g}$, G) y cuando se efectúa un único tratamiento con HNO_3 ($V_{ma-p} = 0.51 \text{ cm}^3/\text{g}$, N24) o dos tratamientos sucesivos con HCl y HNO_3 ($V_{ma-p} = 0.86 \text{ cm}^3/\text{g}$, C-N). De hecho, de todas las muestras preparadas en el presente estudio, C24N24 es la que posee el mayor V_{ma-p} . Las Figuras 3 y 4 muestran las curvas de distribución de meso- y macroporos para muestras preparadas por los métodos termoquímicos y químicos. Como puede comprobarse, la macroporosidad es muy heterogénea para C24N24.

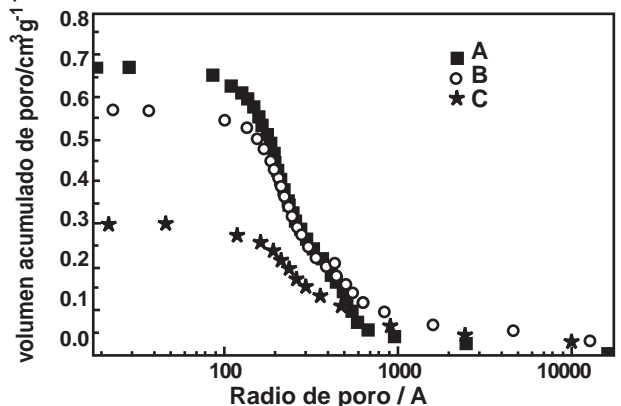


Figura 3. Curvas de intrusión de mercurio. Serie de muestras preparadas por métodos termoquímicos.

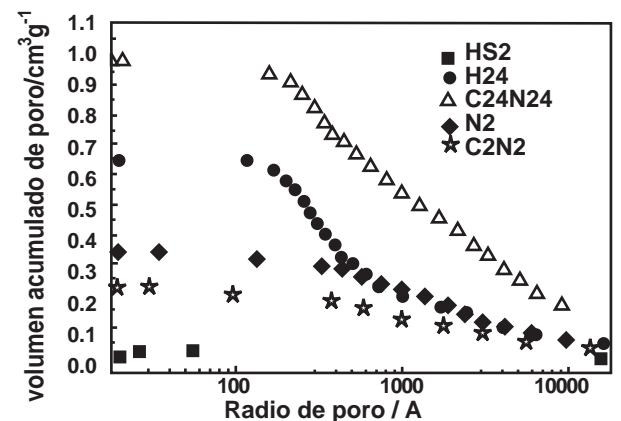


Figura 4. Curvas de intrusión de mercurio. Serie de muestras preparadas por métodos químicos.

3. Conclusiones

Los resultados obtenidos en el presente estudio ponen de manifiesto que partiendo de goma de neumáticos fuera de uso y empleando distintos métodos es posible preparar carbones activados un substancial desarrollo de la microporosidad, volúmenes elevados de meso- y macroporos así

como con distintas distribuciones de meso- y macroporosidad, y con un reducido contenido de materia inorgánica. Actualmente, se están investigando los cambios químicos producidos en la composición de la goma como consecuencia de los tratamientos efectuados al material para la preparación de los adsorbentes carbonosos.

Agradecimientos

Los autores del presente trabajo agradecen a los Ministerios de Educación y Ciencia y de Ciencia e Innovación la concesión de los proyectos CTN2005-08100 y CTM2008-03626, que han hecho posible su realización.

Referencias

- [1] P. T. Williams, *Waste Treatment and Disposal*, John Wiley & Sons, Chichester, 1998.
- [2] C. M. B. Lehmann, M. Rostam-Abadi, M. J. Rood, J. Sun, Reprocessing and reuse of waste tire rubber to solve air-quality related problems, *Energy & Fuels* 12, 1095- 1099, 1998.
- [3] B. Adhikari, D. De, S. Maiti, Reclamation and recycling of waste rubber, *Prog. Polym. Sci.* 25, 909-948, 2000.
- [4] P. T. Williams, S. Besler, D. T. Taylor, The pyrolysis of scrap automotive tyres. The influence of temperature and heating rate on product composition, *Fuel* 69, 1474-1482, 1990.
- [5] A. Napoli, Y. Soudais, D. Lecomte, S. Castillo, Scrap tyre pyrolysis: Are the effluents valuable products?, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 40-41, 373-382, 1997.
- [6] D.-Q. Li, Q. Yao, Y. Chi, J.-H. Yan, K.-F. Cen, Pilot-scale pyrolysis of scrap tires in continuous rotator kiln reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 5133-4145, 2004.
- [7] R. Murillo, E. Aylón, M. V. Navarro, M. S. Callén, A. Aranda, A. M. Mastral, The application of thermal processes to valorize waste tyre, *Fuel Process. Technol.* 87, 143-147, 2006.
- [8] S. Seidelt, M. Müller-Hagedorn, H. Bockhorn, Description of tire pyrolysis by thermal degradation behaviour of main components, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 75, 11-18, 2006.
- [9] A. M. Cunliffe, P.T. Williams, Influence of process conditions on the rate of activation of chars derived from pyrolysis of used tires, *Energy & Fuels* 13, 166-175 (1999).
- [10] R.C. Bansal, J.-B. Donnet, F. Stoeckly, *Active Carbon*, Marcel Dekker Inc., Nueva York, 1988.
- [11] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier, Oxford, 2006.
- [12] A. A. Merchant, M. A. Petrich, Pyrolysis of scrap tires and conversion of chars to activated carbon, *Environ. Energy Eng.* 39 (8), 1370-1376, 1993.
- [13] H. Teng, M. A. Serio, M. A. Wójtowicz, R. Bassilakis, P. R. Solomon, Reprocessing of used tires into activated carbon and other products, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 3102-3111, 1995.
- [14] R. Helleur, N. Popovic, M. Ikura, M. Stanculescu, D. Liu, Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 58-59, 913-824, 2001.
- [14] G. San Miguel, G. D. Fowler, C. J. Sollars, A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber, *Carbon* 41, 1009-1016, 2003.
- [15] E. L. K. Mui, D. C. K. Ko, G. Mckay, Production of active carbons from waste tyres-a review, *Carbon* 42, 2789-2805, 2004.
- [16] J. F. González, J. M. Encinar, C. M. González-García, E. Sabio, A. Ramiro, J. L. Canito, J. Gañán, Preparation of activated carbons from used tyres by gasification with steam and carbon dioxide, *Appl. Surf. Sci.* 252, 5999-6004, 2006.
- [17] A. Min, A. T. Harris, Influence of carbon dioxide partial pressure and fluidization velocity on activated carbons prepared from scrap car tyre in a fluidized bed, *Chem. Eng. Sci.* 61, 8050-8059, 2006.
- [18] G. López, M. Olazar, M. Artetxe, M. Amutio, G. Elordi, J. Bilbao, Steam activation of pyrolytic tyre char at different temperatures, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 85, 539-543, 2009.
- [19] M. Betancur, J. D. Martínez, R. Murillo, Production of activated carbon by waste tire thermochemical degradation with CO₂, *J. Hazard. Matter.* 168, 882-887, 2009.
- [20] H. Teng, Y.-C. Lin, L.-Y. Hsu, Production of activated carbons from pyrolysis of waste tires impregnated with potassium hydroxides, *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 50, 1940-1946, 2000.
- [21] E. Manchón-Vizueté, A. Macías-García, A. Nadal Gisbert, M.C. Fernández-González, V. Gómez-Serrano, Preparation of mesoporous and macroporous materials from rubber of tyres wastes, *Micropor. Mesopor. Mat.* 67, 35-41, 2004.
- [22] E. Manchón-Vizueté, A. Macías-García, A. Nadal Gisbert, C. Fernández-González, V. Gómez-Serrano, Adsorption of mercury by carbonaceous adsorbents prepared from rubber of tyre wastes, *J. Hazard. Mater.* B119, 231-238, 2005.
- [23] M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, Uptake of lead by carbonaceous adsorbents developed from tire rubber, *Adsorption* 14 (4-5), 591-600, 2008.
- [24] M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, M. Alfaro-Domínguez, J. M. Palacios Latasa, V. Gómez-Serrano, Devulcanization and demineralization of used tire rubber by thermochemical methods. A study by X-ray diffraction, *Energy & Fuels* 24, 340-3409, 2010.
- [25] M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, M. Alfaro-Domínguez, V. Gómez-Serrano, Adsorption of cadmium on activated carbon developed from used tire rubber, *Journal of Environ. Manage.* 92, 2193-220, 2011.
- [26] C. Charlot, B. Trémillon, *Chemical Reactions in Solvents and Melts*, Pergamon Press, London, 1969.

Reseña. XI Reunión del Grupo Español del Carbón Octubre 2011, Badajoz (España)

*Autores: Zoraida González, Silvia Roldán
Dirección: Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC)*

Entre los días 23-26 del pasado mes de Octubre, la Universidad de Extremadura organizó la XI Reunión del Grupo Español del Carbón en el Hotel NH Gran Casino Extremadura.

Este evento contó con dos conferencias plenarias impartidas por María Teresa Martínez (Materiales de Carbono Nanoestructurado, pasado, presente y futuro) y por R. López Garzón (Funcionalización de carbones activados mediante anclaje de receptores moleculares: naturaleza de la interacción, caracterización de los materiales híbridos carbón receptor y estudio de sus propiedades). Las comunicaciones presentadas se dividieron en los siguientes tópicos:

- preparación y caracterización
- aplicaciones medioambientales
- aplicaciones en catálisis
- aplicaciones en el campo de la energía

de las cuales 64 fueron presentaciones orales, en una única sesión, y 80 en formato póster.

La Reunión se inició el día 23 con la entrega de documentación y recepción de los participantes en las Antiguas Casas Consistoriales de Badajoz, donde comenzamos a disfrutar de los exquisitos productos de la tierra (un espectacular jamón y un inmejorable vino). El acto oficial de apertura del congreso tuvo lugar el día 24, durante el cual se homenajeó al Profesor Francisco Rodríguez Reinoso, de la Universidad de Alicante, por su excelente carrera científica y dedicación al estudio de los materiales de carbono.

Como no todo podía ser trabajo, el martes 24 disfrutamos de una ruta turística por el pueblo de Olivenza, enclavado en la frontera con Portugal. Allí pudimos visitar el Museo Etnográfico y las iglesias de La Magdalena y de la Hermandad de la Misericordia, eso sí, al amparo de la lluvia. La jornada finalizó en el Palacio de Arteaga, en el que se sirvió un cóctel donde de nuevo pudimos degustar la gastronomía extremeña (¡más jamón y vino!).

El congreso finalizó con la defensa de los trabajos finalistas al Premio Jóvenes Investigadores, el cual fue otorgado en esta ocasión al Dr. Raúl Berenguer Betrián (Preparación y optimización de materiales carbonosos mediante métodos electroquímicos) del Instituto Universitario de Materiales de la Universidad de Alicante. El segundo y tercer premio recayeron, respectivamente, en J. M. Rosas (Obtención y aplicación de carbones activos resistentes a la oxidación en diferentes reacciones catalíticas), de la Universidad de Málaga y Y. Fernández Díez (Tratamientos térmicos asistidos con microondas en procesos de valorización energética), del Instituto Nacional del Carbón. Tras la entrega de premios tuvo lugar la Asamblea General del GEC, donde la Dra. Rosa M^a Menéndez López abandonó la presidencia, cargo que recayó en el Dr. Diego Cazorla Amorós. También se renovó la vicepresidencia del GEC (Dr. Francisco Carrasco Marín) y se designaron tres nuevos vocales (Dr. Fabián Suárez García, Dra. Ana Arenillas de la Puente y Dr. Miguel Ángel Álvarez Merin). Finalmente, se decidió la sede de la XII Reunión del GEC, que será organizada en Madrid conjuntamente por las Universidades Autónoma y Politécnica.



Y, como en todo congreso, ¡no podía faltar la cena de gala!, ofrecida en el hotel que acogió la Reunión.
¡Más jamón, más vino y más hospitalidad!
¡Gracias Badajoz!
¡Nos vemos en Madrid en el 2013!

Reseña. XXXVII Reunión Ibérica de Adsorción



El Grupo Especializado de Adsorción de la Real Sociedad Española de Química organiza la XXXVII Reunión Ibérica de Adsorción. Este congreso se celebrará en el Campus de la Universidad Pablo de Olavide de Sevilla entre los días 12 a 14 de septiembre de 2012. Este congreso reúne fundamentalmente a científicos de España y Portugal y cuenta con presencia de investigadores europeos e iberoamericanos interesados en el campo de la

Adsorción y el Cambio Iónico, tanto en sus aspectos teóricos, como aplicados e industriales.

Para obtener más información sobre este evento, se puede consultar la página web:

<https://www.upo.es/congresos/ria2012/index.php>

Socios Protectores del Grupo Español del Carbón



Industrial Química del Nalón, S.A.
NalónChem

