



**Academia de Ciencias Matemáticas,
Físico-Químicas y Naturales de Granada**

**COMPORTAMIENTO DE LOS MATERIALES DE CARBONO
EN LOS PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN
PARA TRATAMIENTOS DE AGUAS**

DISCURSO LEÍDO EN EL ACTO DE SU RECEPCIÓN
COMO ACADÉMICO NUMERARIO POR EL

ILMO. SR. D. JOSE RIVERA UTRILLA

Granada, 2021



**Academia de Ciencias Matemáticas,
Físico-Químicas y Naturales de Granada**

**COMPORTAMIENTO DE LOS MATERIALES DE CARBONO
EN LOS PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN
PARA TRATAMIENTOS DE AGUAS**

**DISCURSO LEÍDO EN EL ACTO DE SU RECEPCIÓN
COMO ACADÉMICO NUMERARIO POR EL**

ILMO. SR. D. JOSE RIVERA UTRILLA

Granada, 2021

**COMPORTAMIENTO DE LOS MATERIALES DE CARBONO
EN LOS PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN PARA
TRATAMIENTOS DE AGUAS**

JOSÉ RIVERA UTRILLA

Excelentísimo Señor Presidente de la Academia de Ciencias,

Excelentísimos e Ilustrísimos Miembros de la Academia,

Queridos compañeros y amigos,

Señoras y Señores:

Mis primeras palabras, en este acto de ingreso en la Academia de Ciencias Matemáticas, Físico-Químicas y Naturales de Granada, han de ser de agradecimiento a los miembros de esta Academia por aceptar, a propuesta de la Sección de Físico-Químicas, mi ingreso en la misma, lo cual es para mí un gran honor que deseo agradecer públicamente. Asimismo, me gustaría expresar mi disponibilidad para trabajar y

colaborar en cuantas tareas la Academia estime necesario y oportuno para conseguir sus objetivos. Agradezco al expresidente de la Academia, Profesor Enrique Hita Villaverde, y al secretario, Profesor Luis Fermín Capitán Vallvey, por su apoyo a mi candidatura para el ingreso en la Academia. Mi agradecimiento especial al Académico Profesor Alberto Fernández Gutiérrez por animarme a presentar mi candidatura y confiar en mí al considerarme un candidato idóneo para ser Académico. Además, quiero también agradecerle su aceptación del encargo de la Academia para realizar el Discurso de contestación, lo cual me produce una gran satisfacción puesto que el Profesor Alberto Fernández es un excelente compañero y uno de los científicos más reconocidos de la Universidad de Granada.

A la hora de preparar el Discurso de ingreso que voy a tener el honor de presentar en este acto, pensé que tendría que estar relacionado con alguna de las áreas en las que he desarrollado mi actividad investigadora desde 1975, año en el comencé mi Tesis Doctoral, en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada, bajo la dirección del Profesor Juan de Dios López González (fundador y primer presidente de la Academia) y el Profesor Francisco Rodríguez Reinoso (académico correspondiente). Mi agradecimiento, también, a

ambos profesores que fueron unos excelentes investigadores con una extraordinaria influencia en la comunidad científica.

Después de finalizar la Tesis Doctoral, mi labor investigadora se ha centrado en el estudio de: 1. Procesos de adsorción orientados a la descontaminación ambiental. 2. Hidrogenación y gasificación catalizadas de carbones minerales para la obtención de hidrocarburos. 3. Obtención de biodiesel a partir de aceites y grasas animales. 4. Procesos Avanzados de Oxidación con vista a su uso en tratamientos de aguas. Así, el tema de este Discurso lo he enmarcado dentro de esta última área de investigación, la cual presenta importantes y novedosas implicaciones tecnológicas no solo en los tratamientos de aguas sino, también, en otros procesos de gran repercusión social, científica y técnica como son: la purificación de aire, las superficies autolimpiadoras, la síntesis orgánica, la disociación de agua para obtener hidrógeno y oxígeno, la desinfección de diferentes medios y la terapia del cáncer. Este Discurso lleva por título “Comportamiento de los materiales de carbono en los Procesos Avanzados de Oxidación para tratamientos de aguas”.

1. Aspectos generales de los Procesos Avanzados de Oxidación

En la actualidad, la protección y conservación del agua como recurso natural es uno de los aspectos que más preocupa a la sociedad. El agua se ha convertido en un recurso limitado en un mundo con una economía y población en expansión. Los hábitos actuales en nuestra sociedad están generando una serie de nuevos contaminantes de los que se desconocen los efectos potenciales, a medio o largo plazo, tanto sobre el medio ambiente como sobre la salud humana. Algunos de estos contaminantes emergentes están presentes en las aguas desde hace décadas, pero es ahora cuando empiezan a detectarse y reconocerse como contaminantes potencialmente peligrosos.

Entre estos contaminantes se encuentran los productos farmacéuticos y de cuidado personal, los cuales son compuestos químicos que se encuentran en cosméticos, productos domésticos de limpieza y, principalmente, fármacos de muy diversa índole. Muchos de estos contaminantes están dentro del grupo de disruptores endocrinos, siendo los más representativos los bisfenoles, ftalatos y parabenos. Además de estos contaminantes emergentes, existen otros contaminantes clásicos

como los colorantes y pesticidas que necesitan un tratamiento especial para eliminarlos adecuadamente de las aguas residuales. Así, los sistemas convencionales de tratamiento de aguas resultan inadecuados para eliminar por completo algunos de estos contaminantes orgánicos, ya que, en su mayoría, no son compuestos metabolizables por los microorganismos que forman los lodos activos de las clásicas depuradoras de aguas residuales, pudiendo incluso inhibir la actividad de estos microorganismos o producir su bioacumulación en la cadena trófica. Por lo tanto, actualmente, son requeridos tratamientos más efectivos para reducir el impacto ambiental potencial de los efluentes y cumplir con legislaciones cada vez más estrictas. En este sentido, desde hace algún tiempo se vienen desarrollando diferentes Procesos Avanzados de Oxidación que están demostrando ser muy eficaces para la eliminación de dichos contaminantes refractarios.

Una estación depuradora de aguas residuales clásica suele estar formada por las etapas de pretratamiento, tratamiento primario y tratamiento secundario. Debido a la situación hídrica de nuestro país, en muchas ocasiones estas estaciones depuradoras necesitan incorporar tratamientos terciarios en sus instalaciones con objeto de poder depurar las aguas para su reutilización. Los Procesos Avanzados de Oxidación

encuentran su aplicación principal en estos tratamientos terciarios, aunque también se pueden utilizar como sistemas de tratamientos únicos para efluentes de diferentes industrias.

Los Procesos Avanzados de Oxidación son tecnologías eficaces, respetuosos con el ecosistema, que se basan en métodos químicos, fotoquímicos, fotocatalíticos, electroquímicos y fotoelectroquímicos. La característica común de estos procesos es que generan radicales hidroxilos, los cuales presentan un gran poder oxidante puesto que su potencial estándar de reducción es muy elevado (2.80 Voltios). Por ello, estos radicales reaccionan con la mayoría de los compuestos orgánicos que contaminan las aguas, presentando valores de constantes de velocidad de reacción muy elevados, comprendidos entre 10^6 y 10^{11} $M^{-1}s^{-1}$. El concepto de Procesos Avanzados de Oxidación fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores en 1987 [1] y, actualmente, los podemos definir como procesos de oxidación que implican la formación de especies radicalarias, fundamentalmente radicales hidroxilos, en una concentración suficiente para degradar compuestos orgánicos en subproductos de bajo peso molecular, generalmente menos tóxicos que los compuestos originales, pudiendo llegar hasta su total mineralización mediante su conversión en CO_2 , agua e iones

inorgánicos, con la consiguiente eliminación de la toxicidad del medio. Además del radical hidroxilo, en estos procesos se generan otros radicales como sulfatos, hidroperóxidos y superóxidos que hacen que estos procesos de tratamientos de aguas sean aún más efectivos.

Como se muestra en la Tabla 1, actualmente se conoce un elevado número de tecnologías de tratamiento de aguas basadas en Procesos Avanzados de Oxidación que se clasifican en dos grupos: los sistemas no fotoquímicos y los fotoquímicos. Dentro de los no fotoquímicos, destacan por su interés comercial la oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno (siendo el más usado el proceso Fenton) y los procesos de ozonización, tanto en medio básico como en presencia de peróxido de hidrógeno. Dentro de los fotoquímicos, la radiación que se usa con más frecuencia es la UV, aunque actualmente existen estudios muy interesantes basados en la radiación visible.

Algunas de las ventajas de estas nuevas tecnologías frente a los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales son las siguientes:

- Los contaminantes se destruyen, no se concentran ni cambian de fase.

- Puede alcanzarse la mineralización total de los contaminantes orgánicos.
- No generan (o generan en baja concentración) fangos que requieran tratamiento o eliminación.
- Los reactivos utilizados como oxidantes son sustancias que se descomponen durante el proceso en productos inocuos.
- Son muy útiles para eliminar contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Mejoran la biodegradabilidad del agua residual, permitiendo acoplar un tratamiento biológico posterior.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (de ppb).
- Mejoran las características organolépticas de las aguas tratadas.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Tabla 1. Tecnologías basadas en Procesos Avanzados de Oxidación usadas para el tratamiento de aguas.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación en agua sub/supercrítica 	<ul style="list-style-type: none"> • UV de vacío (UVV)
<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación húmeda catalítica con H₂O₂ (Reactivo Fenton: Fe²⁺/H₂O₂) 	<ul style="list-style-type: none"> • UV/H₂O₂
<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación electroquímica 	<ul style="list-style-type: none"> • Foto-Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂)
<ul style="list-style-type: none"> • Radiólisis (radiación gamma y haces de electrones) 	<ul style="list-style-type: none"> • UV/Ozono
<ul style="list-style-type: none"> • Plasma no térmico 	<ul style="list-style-type: none"> • Fotocatálisis heterogénea
<ul style="list-style-type: none"> • Ultrasonidos 	
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización: <ul style="list-style-type: none"> - en medio alcalino (O₃/OH⁻) - en presencia de peróxido de hidrógeno (O₃/H₂O₂) - catalítica 	

Entre sus inconvenientes podemos destacar:

- Elevado coste, especialmente en lo que respecta al ozono y la radiación ultravioleta.
- En algunos procesos, los costos de inversión y operación pueden ser también elevados
- Los tiempos de reacción son considerables en algunos casos.
- Se pueden formar subproductos de reacciones indeseables
- Se necesita mano de obra especializada.

Uno de los retos más importantes de estos procesos de oxidación es conseguir una mayor eficiencia, especialmente económica. Por ello, conviene destacar dos áreas de investigación relacionadas con estos sistemas de tratamiento de aguas que se encuentran en auge como son la utilización de la radiación solar y el uso de estos procesos avanzados como un pretratamiento de los sistemas biológicos. Además, se necesita un mayor esfuerzo en la investigación orientada a ampliar la comercialización de estas tecnologías avanzadas, las cuales se encuentran en un grado de desarrollo y comercialización variado que irá aumentando a medida que se logren avances científicos y tecnológicos en este campo. Así, los sistemas de oxidación húmeda

catalítica con H_2O_2 , radiólisis, ozonización en medio alcalino, UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 , UV/Fenton y UV/ TiO_2 están total o parcialmente comercializados y los demás sistemas se encuentran en diferentes fases de comercialización.

2. Materiales de carbono usados en los Procesos Avanzados de Oxidación

Como se indica en el título de este Discurso, quería centrar mi exposición en el papel que pueden jugar diferentes materiales de carbono en los Procesos Avanzados de Oxidación potenciando su eficacia en los tratamientos de aguas. Así, vamos a analizar las tecnologías integradas basadas en el uso simultáneo de materiales de carbono y los siete Procesos Avanzados de Oxidación que se exponen en la Figura 1, en los cuales estos materiales han mostrado un comportamiento muy positivo.

Los principales materiales de carbono utilizados en los Procesos Avanzados de Oxidación son: carbón activado, derivados del grafeno, nitruro de carbono grafítico y aerogeles de carbono. Algunas de las propiedades de estos materiales potencian su comportamiento en los Procesos Avanzados de Oxidación. Así, en el caso de los carbones

activados destacan: su elevada área superficial, la posibilidad de diseñar su distribución de tamaño de poros y la presencia de una amplia variedad de grupos funcionales de oxígeno tipo carboxilo, fenol, cromeno, pirona, etc. Además, sus planos gráficos presentan diferente densidad electrónica dependiendo del tipo de grupos químicos presentes en su superficie [2, 3].

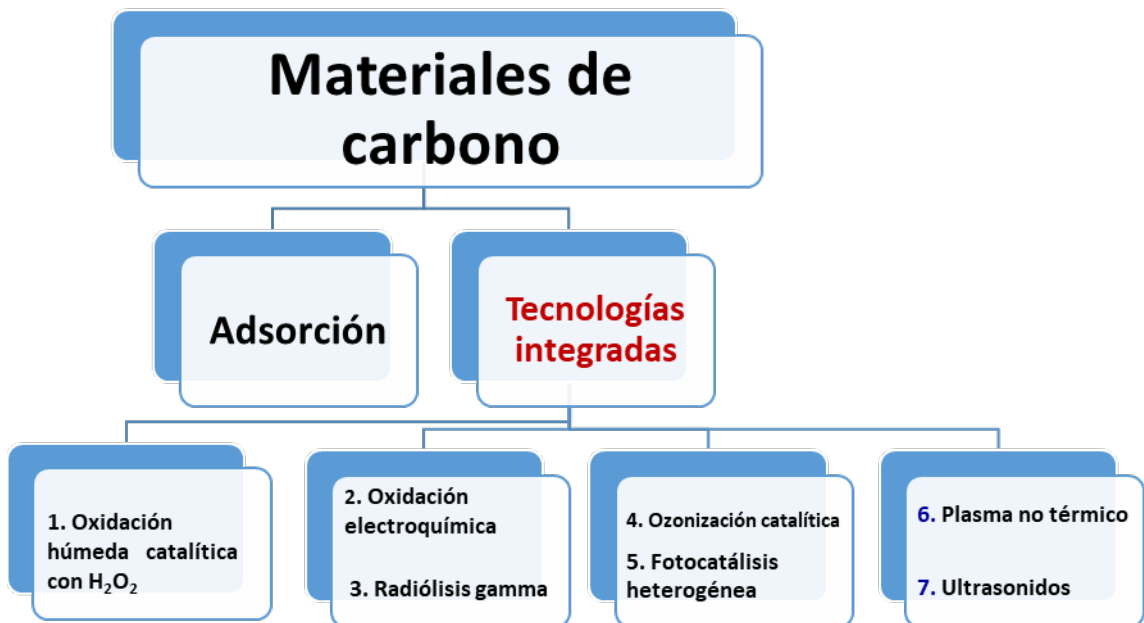


Figura 1. Tecnologías integradas basadas en Procesos Avanzados de Oxidación y materiales de carbono.

Entre los materiales de carbono relacionados con la estructura bidimensional del grafeno que se usan con frecuencia en los Procesos Avanzados de Oxidación se encuentran: grafito, grafeno, nanotubos y

fullerenos. El grafeno se caracteriza por sus elevadas conductividad electrónica, área superficial y conductividad térmica, haciéndolo un material apropiado para potenciar un elevado número de Procesos Avanzados de Oxidación [4].

El nitruro de carbono gráfico es otro material que se ha comenzado a usar recientemente en los Procesos Avanzados de Oxidación, para aumentar su rendimiento en tratamientos de aguas, debido a sus propiedades ópticas, eléctricas y fisicoquímicas [5, 6]. Este compuesto de carbono se obtiene por polimerización térmica de diferentes precursores que contienen carbono y nitrógeno como son: melamina, cianamida, urea o tiourea.

Otros materiales ampliamente utilizados en los Procesos Avanzados de Oxidación son los xerogeles y aerogeles de carbono. Estos materiales se preparan mediante reacciones de polimerización de compuestos orgánicos, principalmente resorcinol y formaldehído, en presencia de un catalizador metálico. Sus propiedades destacadas son: baja densidad, alta porosidad y elevada conductividad eléctrica, así como su capacidad para obtenerlos en una gran variedad de morfologías y tamaños que se adaptan a diferentes aplicaciones [7, 8].

Una vez expuestos los aspectos generales de los Procesos Avanzados de Oxidación y los materiales de carbono más usados en estos procesos, pasemos a analizar el papel de estos materiales en dichos procesos de oxidación, comenzando con la oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno.

3. Sistema basado en la oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno y materiales de carbono

Este sistema es uno de los Procesos Avanzados de Oxidación más efectivos y económicos. Se basa en la generación de radicales hidroxilos e hidroperóxidos debido a la descomposición del peróxido de hidrógeno en la superficie del catalizador. El conocido proceso Fenton es la versión homogénea de este proceso de oxidación. Los radicales generados degradan los contaminantes presentes dando los subproductos de oxidación correspondientes [9].

Con respecto a los catalizadores metálicos usados en este sistema, las fases activas utilizadas con mayor frecuencia son hierro, cobre, manganeso, níquel, cobalto y oro, ya que sus potenciales redox

permiten la descomposición del peróxido de hidrógeno en radicales. Los soportes catalíticos más usados varían desde arcillas hasta materiales de carbono, siendo el carbón activado el más estudiado. Un problema de estos catalizadores es la lixiviación de la fase metálica durante el tratamiento del agua. Para evitar este problema, recientemente, se han comenzado a usar catalizadores no metálicos, como los materiales de carbono, con propiedades redox superficiales que permitan la descomposición del peróxido de hidrógeno en radicales. Así, usando este sistema, se ha comprobado [9] que las actividades catalíticas para eliminar fenoles de las aguas aumentan en el orden negro de carbón, carbón activado y grafito [10]. Este comportamiento se debe al aumento, en el mismo sentido, de su capacidad para descomponer el peróxido de hidrógeno, la cual está directamente relacionada con la intensidad de su corriente de intercambio del proceso global. Esta intensidad de corriente es el parámetro electroquímico más representativo para conocer las propiedades redox de estos materiales, ya que incluye las reacciones de oxidación y reducción de peróxido de hidrógeno [10].

En un estudio orientado a la eliminación de contaminantes de las aguas mediante oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno, en

presencia de nanocompuestos formados por magnetita y óxido de grafeno [11, 12], se detectó que la mayor actividad catalítica de estos nanocompuestos se alcanza con la muestra que contiene un 5% de óxido de grafeno. Esta actividad catalítica disminuye con el contenido en óxido de grafeno debido a la aglomeración de las nanoláminas. Como se muestra en la Figura 2, en este sistema, la generación de radicales hidroxilos se produce tanto a través del proceso Fenton como por la acción del óxido de grafeno. Además, el óxido de grafeno juega un papel importante en la regeneración de los iones ferrosos mediante la transferencia de electrones a través de enlaces C-O-Fe que se forman entre el óxido de grafeno y la magnetita. La actividad catalítica de estos compuestos aumenta con la presencia de regiones ricas en electrones causadas por defectos estructurales existentes en las láminas de óxido de grafeno, puesto que estos defectos también actúan como sitios activos para la formación de radicales hidroxilos [13].

Se ha comprobado que las características de los materiales de carbono que potencian su actividad catalítica en este sistema son: la presencia de impurezas metálicas estables, sitios activos básicos, funcionalidades que contengan azufre, área superficial y distribución de poros bien

desarrolladas, así como las interacciones de adsorción del contaminante y los defectos estructurales de estos materiales.

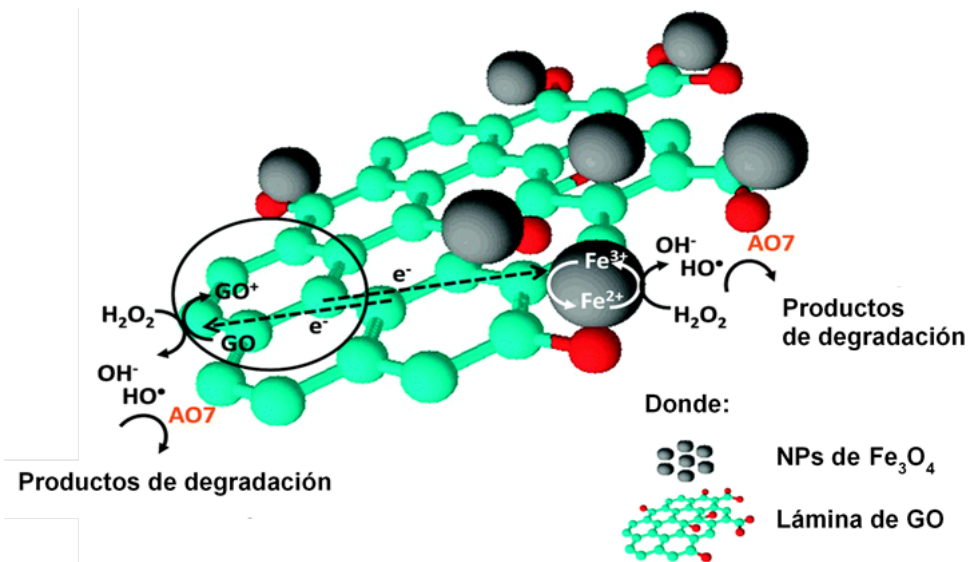


Figura 2. Mecanismo de degradación del colorante naranja ácido 7 mediante el sistema Fe₃O₄/GO/H₂O₂ [12].

Los efectos sinérgicos de los nanocompuestos formados por la combinación de especies de hierro magnéticamente activas con materiales de carbono son: un aumento de las interacciones de adsorción con el contaminante, menor lixiviación de las especies metálicas presentes en el catalizador, mayor dispersión y regeneración de los sitios catalíticamente activos y, por último, mejor reciclaje del catalizador al poder extraerlo del medio mediante la aplicación de un campo magnético.

4. Sistema basado en la oxidación electroquímica y materiales de carbono

Este sistema de tratamiento de aguas consiste en llevar a cabo un proceso electrolítico en el agua contaminada aplicando la corriente eléctrica. En estas condiciones, se producen reacciones químicas primarias con la generación de radicales hidroxilos en la zona anódica y, en presencia de oxígeno, también se genera peróxido de hidrógeno en la zona catódica. En muchos casos, estos procesos electroquímicos se llevan a cabo en presencia de cationes metálicos, generalmente Fe^{2+} , que descomponen el peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilos, por lo tanto, este proceso se denomina como proceso electro-Fenton. La cantidad de peróxido de hidrógeno generado depende, entre otros factores, del material que forma el cátodo. Así, se ha observado [14] que cuando se usa como cátodo fieltro de grafito con diferente grado de oxidación, la concentración de peróxido de hidrógeno generado aumenta con el contenido de los grupos oxigenados en la superficie del grafito. Por lo tanto, la cantidad de contaminante eliminado por este sistema es mayor cuando se usa grafito oxidado en comparación con el

grafito no modificado, debido al aumento en la concentración de peróxido de hidrógeno generado.

Una gran ventaja que presenta el uso de materiales de carbono como cátodo es que los compuestos de hierro pueden estar presentes en la matriz del material de carbono, lo cual evita la disolución de las especies metálicas en el medio. Así, en algunos estudios [15, 16], se ha utilizado como cátodo un aerogel de carbono impregnado de ferrita, y el mecanismo propuesto para eliminar el contaminante del agua incluye la descomposición del peróxido de hidrógeno por la ferrita para generar radicales hidroxilos y la posterior oxidación del contaminante a dióxido de carbono. Se ha detectado que la eliminación del carbono orgánico total del medio acuoso aumenta con el contenido en hierro en la matriz del aerogel de carbono. Cuando las especies de hierro se soportan en la superficie del aerogel de carbono, dicha eliminación es menor que cuando las especies de hierro están presentes en la matriz del aerogel.

En algunos estudios [15] se han utilizado materiales de carbono que contienen hierro en sistemas bioelectroquímicos de células de combustible microbianas (Figura 3). En estas células, la biooxidación del sustrato orgánico por microorganismos en la zona anódica produce

electrones que se transfieren, mediante un circuito externo, al cátodo, donde estos electrones reducen el oxígeno presente a peróxido de hidrógeno. Al utilizar un material adecuado de hierro y carbono como cátodo, el peróxido de hidrógeno puede generar radicales hidroxilos que oxidan a los contaminantes. Así, esta pila de combustible microbiana, recientemente desarrollada, puede garantizar simultáneamente la generación de electricidad y la degradación de contaminantes recalcitrantes.

Se puede concluir este apartado diciendo que el sistema electroquímico, basado en la química del proceso Fenton, es una de las tecnologías emergentes más importantes y eficientes para el tratamiento de aguas residuales. Algunos de los principales desafíos de este sistema son la desactivación catalítica del cátodo y la frecuente disolución y aglomeración del material catódico, fundamentalmente, a pH muy ácido. Así, los futuros estudios deberían centrarse en la estabilidad del catalizador a pH ácido y en el análisis del impacto económico y medioambiental de este sistema de depuración de aguas.

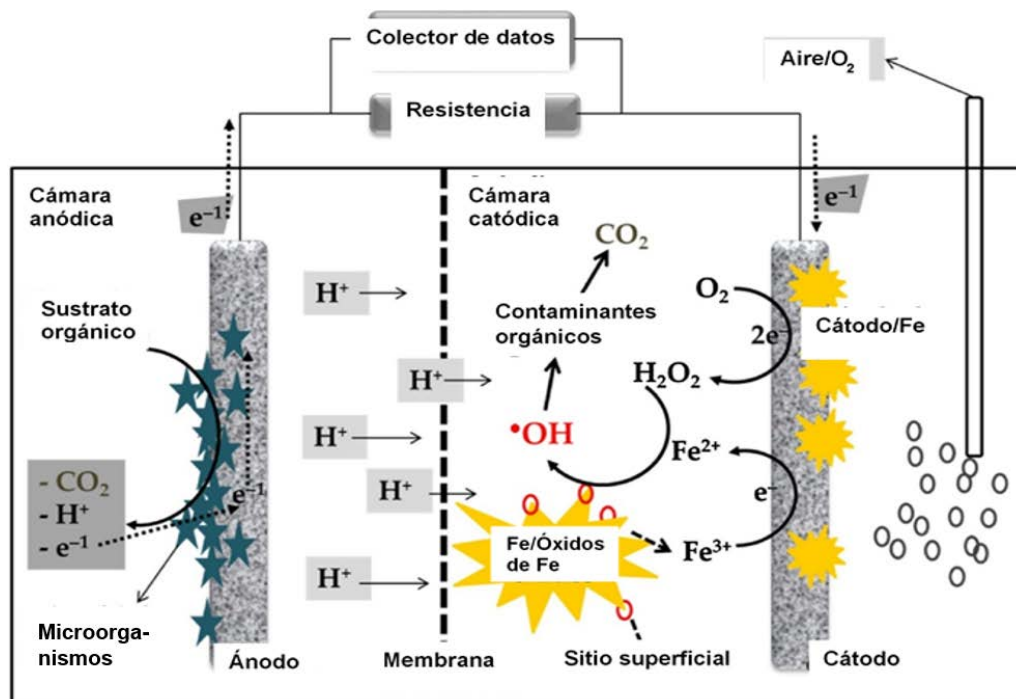


Figura 3. Sistema bioelectroquímico microbiano de pila de combustible (proceso bioelectro-Fenton) para la generación de electricidad y el tratamiento heterogéneo de contaminantes orgánicos con el proceso electro-Fenton (cátodo = Fe/óxido de Fe/nanotubo de carbono) [15].

Los cátodos basados en materiales de carbono funcionalizados con Fe son los más estudiados en este sistema. Los materiales de carbono más utilizados son: fieltros de carbón activado, carbono o grafito, así como carbón vítreo reticulado, aerogeles de carbono, esponjas de carbono y óxido de grafeno reducido. Las propiedades de estos materiales de carbono que los hacen de gran utilidad como cátodos en el proceso electro-Fenton son: elevada conductividad eléctrica, gran estabilidad

química y mecánica, elevadas áreas superficiales, porosidad adecuada, alta eficiencia electrolítica y bajo coste relativo.

5. Sistema basado en el uso de radiación gamma y materiales de carbono

Como se observa en la Figura 4, cuando las moléculas de agua están expuestas a la radiación gamma se produce su excitación e ionización dando lugar a la formación de electrones solvatados y diferentes especies, algunas de ellas radicalarias, que reaccionan con los contaminantes presentes en el agua degradándolos a compuestos no tóxicos. En este sistema no es necesario agregar ningún compuesto químico para generar radicales puesto que las moléculas de agua actúan como fuentes de radicales, lo cual es una gran ventaja de este sistema de tratamiento de aguas frente a otros en los que los compuestos agregados, o sus subproductos, interfieren o encarecen el tratamiento. Además, en este sistema se generan especies reductoras y oxidantes lo que hacen que este proceso de tratamiento del agua sea un Proceso Avanzado de Oxidación y Reducción, ya que los contaminantes pueden degradarse tanto por reacciones de oxidación como de reducción, lo que lo convierte en un sistema muy eficiente [17].

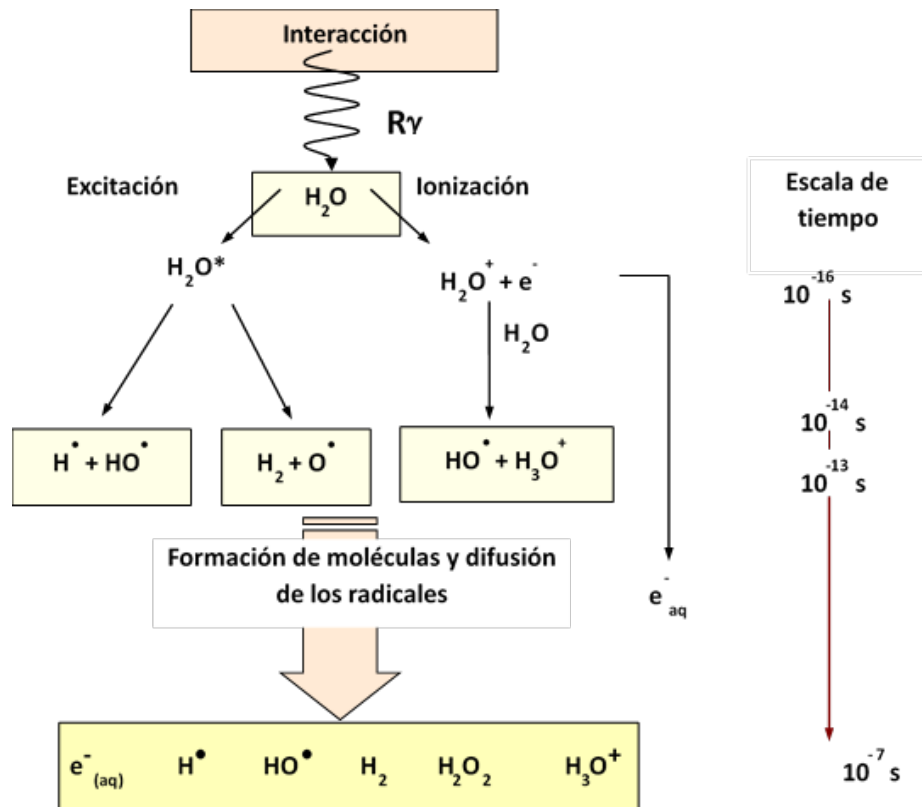


Figura 4. Proceso Avanzado de Oxidación basado en la radiación gamma.

En una revisión bibliográfica llevada a cabo hace unos años observamos que el sistema basado en radiación gamma y catalizador estaba totalmente inexplorado. Por lo tanto, en nuestro grupo de investigación abordamos el estudio del comportamiento de carbones activados como catalizadores de este proceso de tratamiento del agua [18]. Para ello, se utilizó un irradiador gamma con el isótopo ^{137}Cs ubicado en el Centro de Investigación Biomédica de la Universidad de

Granada. Como contaminante modelo para este estudio se seleccionó diatrizoato de sodio, el cual se usa como agente de contraste en pruebas radiológicas. Por lo tanto, este contaminante puede considerarse representativo de los contaminantes farmacéuticos incluidos dentro de los contaminantes emergentes. Las cinéticas de degradación del diatrizoato de sodio en medio acuoso se obtuvieron usando radiación gamma en presencia de cuatro carbones activados comerciales con diferentes características texturales y químicas. Se observó que, en todos los casos, los porcentajes de eliminación del contaminante aumentó cuando se agregó carbón activado al sistema.

Estos procesos de degradación del contaminante pueden describirse como la suma de tres componentes: a) la componente debida a la radiólisis del contaminante en ausencia de carbón activado, b) la componente debida a la adsorción del contaminante en el carbón activado y c) la componente debida al efecto sinérgico producido por la presencia de carbón activado. Por lo tanto, la constante de velocidad de eliminación global del contaminante se puede expresar como la suma de las constantes de velocidad de cada una de estas tres componentes. Los resultados obtenidos mostraron que los cuatro carbones activados presentan un efecto sinérgico que favorece la eliminación del

contaminante, es decir, estos carbones están actuando como potenciadores de la radiólisis del contaminante, aumentando el rendimiento de este tratamiento de aguas.

Para explicar el papel potenciador del carbón activado en este proceso, se debe tener en cuenta que la radiación gamma interactúa tanto con el carbón activado como con las moléculas de agua. Por lo tanto, los fotones incidentes actúan sobre los electrones de los átomos de la superficie del carbón activado produciendo electrones libres. Además, el oxígeno quimisorbido presente en los cuatro carbones activados puede atrapar electrones, lo que conduce a la formación del radical superóxido. Este radical puede interactuar directamente con el contaminante o, en medio ácido, formar radicales hidróxidos. Todos estos procesos favorecen la degradación del diatrizoato, justificando el efecto sinérgico observado para los cuatro carbones activados. Además, los grupos superficiales de oxígeno presentes en los carbones activados, en particular los grupos quinona, pueden estabilizar los radicales formados durante la radiólisis dando lugar a zonas de alta reactividad. Así, el carbón activado que presentó el mayor efecto sinérgico, aportando más del 50% de la cantidad de contaminante eliminado, fue

aquel que tenía mayor concentración de grupos quinona en su superficie [18].

Como conclusión de este estudio podemos resaltar que las características texturales de los carbones activados, como el área superficial y la distribución del tamaño de poros, no están directamente relacionadas con el efecto sinérgico producido por los mismos. Por lo tanto, son las propiedades químicas de estos carbones las que determinan su comportamiento en este sistema de tratamiento integrado de aguas. Cabe destacar que algunos de los resultados de este estudio han sido patentados por la Universidad de Granada con N° de solicitud de la patente: P 201001644 y N° de publicación de la patente: ES 2386181 A1.

6. Sistema basado en el uso del ozono y materiales de carbono

El mecanismo de descomposición del ozono en disolución acuosa sigue tres etapas: la primera es la de iniciación del proceso con la generación de algunos radicales, la segunda es la de promoción de estos radicales, aumentando su concentración en el medio, y la tercera es la etapa de

finalización, donde estos radicales se recombinan entre sí dando especies no radicalarias.

La reacción del ozono con compuestos orgánicos, en disolución acuosa, puede seguir dos vías. Una de estas vías es mediante reacción directa del ozono con los contaminantes orgánicos, generando compuestos de menor peso molecular, y la otra vía es mediante una reacción radicalaria, que es un Proceso Avanzado de Oxidación, donde los radicales hidroxilo, generados por la descomposición del ozono, reaccionan con los contaminantes presentes en el agua obteniéndose subproductos de bajo peso molecular y baja toxicidad y, además, si hay una alta concentración de estos radicales en el sistema, es posible mineralizar los contaminantes orgánicos transformándolos en dióxido de carbono y agua, y, por lo tanto, su efecto contaminante desaparece completamente. Este hecho ha aumentado el número de estudios que intentan promover la descomposición del ozono en radicales altamente oxidantes en fase acuosa, lo que ha llevado a un gran desarrollo de diferentes Procesos Avanzados de Oxidación basados en el ozono. Así, se ha observado que la adición de diferentes tipos de catalizadores al sistema, como óxidos metálicos, mejora la efectividad del proceso de ozonización. En este Discurso nos vamos a centrar solo en el uso de

materiales de carbono como catalizadores para la ozonización de contaminantes. Este tratamiento de aguas ha despertado un gran interés en la última década lo que ha contribuido a su amplio desarrollo.

Los materiales de carbono utilizados como catalizadores de la ozonización de contaminantes tienen diferente naturaleza química y textural, siendo los más destacados: carbón activado, nanotubos de carbono, aerogeles de carbono dopados con metales, así como grafeno y sus derivados.

En el proceso basado en el uso simultáneo de ozono y materiales de carbono, el ozono puede interactuar con la superficie de estos materiales y generar radicales hidroxilos [19]. Este hecho se observó hace más de veinte años, pero aún hoy no se conocen completamente todos los mecanismos involucrados en este proceso.

En un proyecto desarrollado en nuestro grupo de investigación observamos que cuando se compara la degradación de los contaminantes usando exclusivamente ozono con su degradación por el sistema de ozono/carbón activado, en función del tiempo de ozonización, se observa que la velocidad de degradación del

contaminante aumenta en presencia de carbón activado [20]. Se ha comprobado que el aumento de la degradación se debe, en parte, a la generación de radicales hidroxilos debido a la interacción del ozono con el carbón activado. Por lo tanto, la velocidad global de ozonización del contaminante en presencia de carbón activado puede expresarse mediante un modelo cinético general que incluye la velocidad de adsorción del contaminante en el carbón activado, así como las velocidades de ozonización homogénea y heterogénea [20]. La reacción homogénea corresponde a la reacción directa del ozono con el contaminante y la reacción heterogénea corresponde a la que tiene lugar entre el contaminante y los radicales hidroxilos generados debido a la presencia de carbón activado en el sistema. Por lo tanto, el valor de la constante de velocidad de la reacción heterogénea se puede usar para cuantificar la actividad catalítica del carbón activado en la ozonización del contaminante.

La toxicidad del medio y el carbono orgánico total presente en el agua se reducen considerablemente cuando la ozonización se lleva a cabo en presencia de carbón activado [20]. Esto se debe, principalmente, a la adsorción de los subproductos de degradación del contaminante en el carbón activado y a la generación de radicales hidroxilos, que tienen un

poder oxidante mayor que el ozono y, por lo tanto, pueden oxidar al contaminante orgánico a dióxido de carbono con lo cual se elimina su toxicidad.

Cuando la velocidad de descomposición del ozono se relaciona con las propiedades texturales de los carbonos activados se observa que aumenta linealmente con la superficie de mesoporos y el volumen de microporos de las muestras [21]. La naturaleza química de los carbonos activados también juega un papel importante en su comportamiento [22]. Así, cuando la constante de velocidad de degradación heterogénea del contaminante se representa en función de la concentración de los grupos básicos superficiales del carbón, se obtiene una relación lineal, aumentando ambos parámetros en el mismo sentido [23]. Por lo tanto, la basicidad del carbón juega un papel clave en su actividad catalítica.

La basicidad de los materiales de carbono se debe principalmente al sistema de electrones π de las capas gráficas de estos materiales y a los grupos superficiales de oxígeno de naturaleza básica, principalmente los grupos cromeno y pirona, presentes en algunos de estos materiales. Por lo tanto, a partir de nuestros resultados [24], hemos propuesto que esta basicidad es responsable de la

descomposición del ozono en fase acuosa mediante su reducción en los centros básicos de la superficie del carbón, generando iones hidroxilos o peróxido de hidrógeno que inician la descomposición del ozono en radicales altamente oxidantes responsables de la elevada ozonización del contaminante observada en presencia de carbones básicos.

A la vista de estos resultados [24], y con objeto de potenciar la actividad catalítica del carbón, hemos intentado aumentar la basicidad de un carbón de naturaleza ácida y, por lo tanto, de baja actividad catalítica. Para ello, este carbón se trató, a altas presiones y temperaturas, con diferentes agentes nitrogenados como amoníaco, urea y carbonato amónico [25]. En las condiciones experimentales utilizadas se pueden generar varios grupos nitrogenados en la superficie del carbón. En concreto, en nuestros carbones se generaron diferentes cantidades de grupos piridina, piridona y pirrol, comprobado que, entre estos grupos, el más activo en la ozonización de contaminantes es el grupo pirrol. Así, mientras que los grupos piridina y piridona no se ven afectados por la ozonización, una gran fracción de los grupos pirrol se oxidaron a grupos tipo óxido de nitrógeno, dando radicales hidroperóxidos que pueden descomponerse en radicales hidroxilos favoreciendo la degradación del contaminante.

Bao y colaboradores [26] comprobaron que un material compuesto, formado por óxido de cobalto y grafeno dopado con nitrógeno, mostró una mayor actividad catalítica para la ozonización del fenol que el grafeno, el grafeno dopado con nitrógeno y el compuesto de óxido de cobalto/grafeno, cuando estos materiales se usaron independientemente. Estos autores propusieron que la degradación del fenol tiene lugar mediante la acción catalítica del óxido de cobalto y del grafeno dopado con nitrógeno. Inicialmente, el contaminante se adsorbe en la superficie de ambos materiales, mejorando la interacción efectiva entre el fenol y el ozono, lo que potencia la degradación de los contaminantes. Al mismo tiempo, como se mencionó anteriormente, las especies de nitrógeno presentes en el grafeno reaccionan con ozono generando radicales en disolución que contribuyen a la degradación del fenol.

Como conclusiones relacionadas con este sistema de tratamiento de aguas podemos indicar que: A) los mecanismos generales propuestos para la ozonización de los contaminantes mediante catálisis heterogénea son tres (Figura 5) [27]: 1. Quimisorción del ozono en la superficie del catalizador y formación de radicales que reaccionan con las moléculas del contaminante no quimisorbidas. 2. Quimisorción de

las moléculas orgánicas en la superficie del catalizador y su reacción con el ozono disuelto en agua. 3. Quimisorción tanto del ozono como de las moléculas orgánicas y reacción entre las especies quimisorbidas. B) Es necesario invertir más esfuerzos en realizar una investigación estandarizada orientada a la comprensión de estos mecanismos que gobiernan la ozonización catalítica. Entre los parámetros cruciales de estos estudios se encuentran el pH de la disolución, la naturaleza de los sitios superficiales activos responsables de las reacciones catalíticas y la adsorción de ozono, moléculas de los contaminantes y agua. C) La comprensión de los mecanismos de la ozonización catalítica tiene que conducir a la síntesis de catalizadores más efectivos.

Para terminar este apartado, me gustaría comentar que nuestros estudios relacionados con los procesos de ozonización catalizados con materiales de carbono han sido pioneros y han supuesto un importante avance en esta área, siendo el punto de partida para muchos grupos que hoy trabajan en esta línea de investigación. Algunos de nuestros resultados constituyen la base de dos patentes de la Universidad de Granada con números de solicitud de las patentes: P200402217 y P200402783 y números de publicación: 2 265 728 y 2 258 909

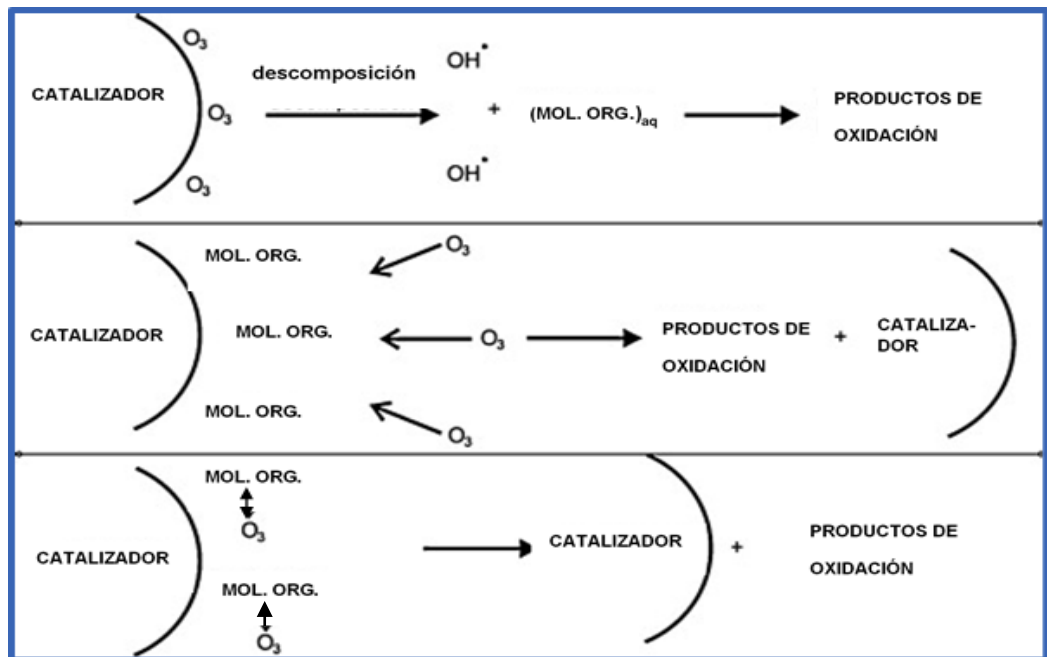


Figura 5. Tres posibles mecanismos de ozonización catalizada de contaminantes orgánicos [27].

7. Sistema basado en el uso de radiación UV o solar y materiales de carbono

En la naturaleza hay algunos compuestos que pueden degradarse por absorción de radiación ultravioleta o solar. La cinética de degradación de estos compuestos es directamente proporcional a la energía de la radiación, el coeficiente de absorción y su rendimiento cuántico. La estructura de la molécula del contaminante determinará su capacidad para absorber una radiación dada y su potencial degradación. En el caso

de que los compuestos contaminantes no se degraden por fotólisis directa, existe la posibilidad de lograrlo a través de la fotodegradación indirecta del contaminante mediante la generación de radicales, para ello es necesario agregar al medio un generador de radicales, como peróxido de hidrógeno o peroxodisulfato de potasio, en presencia de la radiación usada.

Los radicales también se pueden generar en el medio mediante fotocatalisis heterogénea, que se basa en la absorción de la radiación por un semiconductor sólido que actúa como fotocatalizador. En estas condiciones, los electrones de la banda de valencia del fotocatalizador promocionan a su banda de conducción formando los pares electrón/hueco positivo. Los huecos positivos oxidan las moléculas de agua generando radicales hidroxilos y los electrones, promocionados a la banda de conducción, pueden reducir el oxígeno presente en el medio, en condiciones aeróbicas, formando el radical superóxido, ambos radicales pueden atacar al contaminante presente en el agua produciendo su degradación oxidativa. Otras reacciones que también pueden tener lugar en este proceso son la formación de peróxido de hidrógeno, en ambientes aeróbicos, y la generación de radicales hidroxilos a partir del radical superóxido y el peróxido de hidrógeno.

La generación de todas estas especies oxidantes hace que este sistema sea muy efectivo en los tratamientos de aguas.

Existen muchos óxidos y sulfuros con propiedades químicas y físicas adecuadas para ser utilizados como fotocatalizadores. Debido al interés tecnológico de estos procesos, el desarrollo de fotocatalizadores efectivos es uno de los desafíos más importantes en el área de materiales, ya que estos procesos catalíticos no solo se utilizan en tratamientos de aguas, sino que también tienen un futuro prometedor en otros campos como el de la obtención de hidrógeno mediante la disociación del agua o en la reducción de CO_2 para obtener diferentes compuestos orgánicos.

El dióxido de titanio es el fotocatalizador más utilizado, sin embargo, tiene algunas desventajas como son su bajo rendimiento cuántico y cierta tendencia a recombinar los electrones y los huecos positivos generados. Por lo tanto, es necesario llevar a cabo estudios orientados a mejorar el comportamiento de este semiconductor o a utilizar otros tipos de materiales para estas aplicaciones. Así, desde hace algún tiempo, se viene estudiando el comportamiento de los materiales de carbono como catalizadores en este proceso.

Son muchos los materiales de carbono utilizados en este campo, los cuales van desde los convencionales, como carbón activado, negros de carbón y grafito, hasta los nuevos materiales, como aerogeles y nanotubos de carbono, fullerenos, grafeno y nitruro de carbono grafítico [28-31].

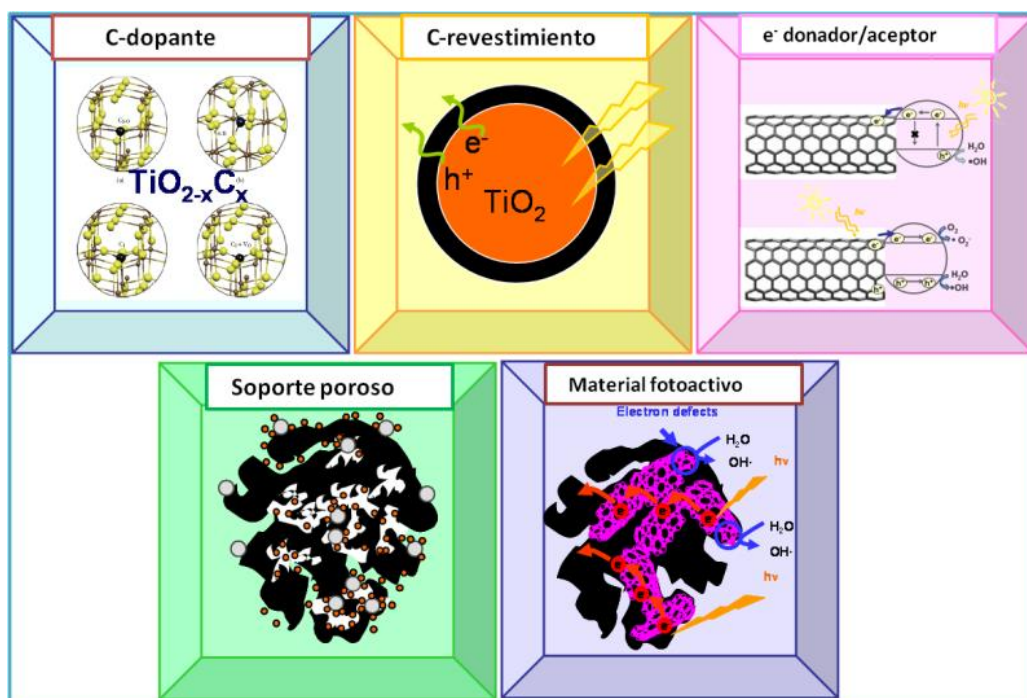


Figura 6. Esquema ilustrativo del empleo de materiales de carbono en fotocatálisis [32].

Como se indica en la Figura 6 [32], las primeras investigaciones en este campo se centraron en el uso de materiales de carbono como soportes

de catalizadores metálicos, sin embargo, actualmente se están usando como: 1) materiales dopantes, 2) recubrimiento de carbono para las partículas de óxidos metálicos y 3) compuestos donantes/receptores de electrones con diferentes óxidos metálicos. Además, es interesante destacar que, recientemente, se ha demostrado que algunos materiales de carbono presentan auto-fotoactividad. Los mecanismos propuestos para explicar el incremento de la actividad fotocatalítica de los materiales compuestos de óxido metálico y materiales de carbono siguen tres vías (Figura 7) [33]: a) Los materiales de carbono actuando como aceptores de los electrones fotogenerados por el óxido metálico, inhibiendo, de este modo, la recombinación de los electrones y los huecos positivos generados. b) La fotoabsorción del material de carbono y la generación de pares electrón/hueco positivos adicionales, aumentando, por lo tanto, la generación de radicales. c) El carbono actuando como un elemento dopante de la red del óxido metálico, disminuyendo la energía de su banda prohibida, denominada como “band gap”, al introducir nuevas bandas de energía entre las bandas de valencia y de conducción del óxido metálico, extendiendo, de este modo, el rango de aplicabilidad del fotocatalizador a radiaciones menos energéticas que la radiación ultravioleta como son las radiaciones del espectro visible.

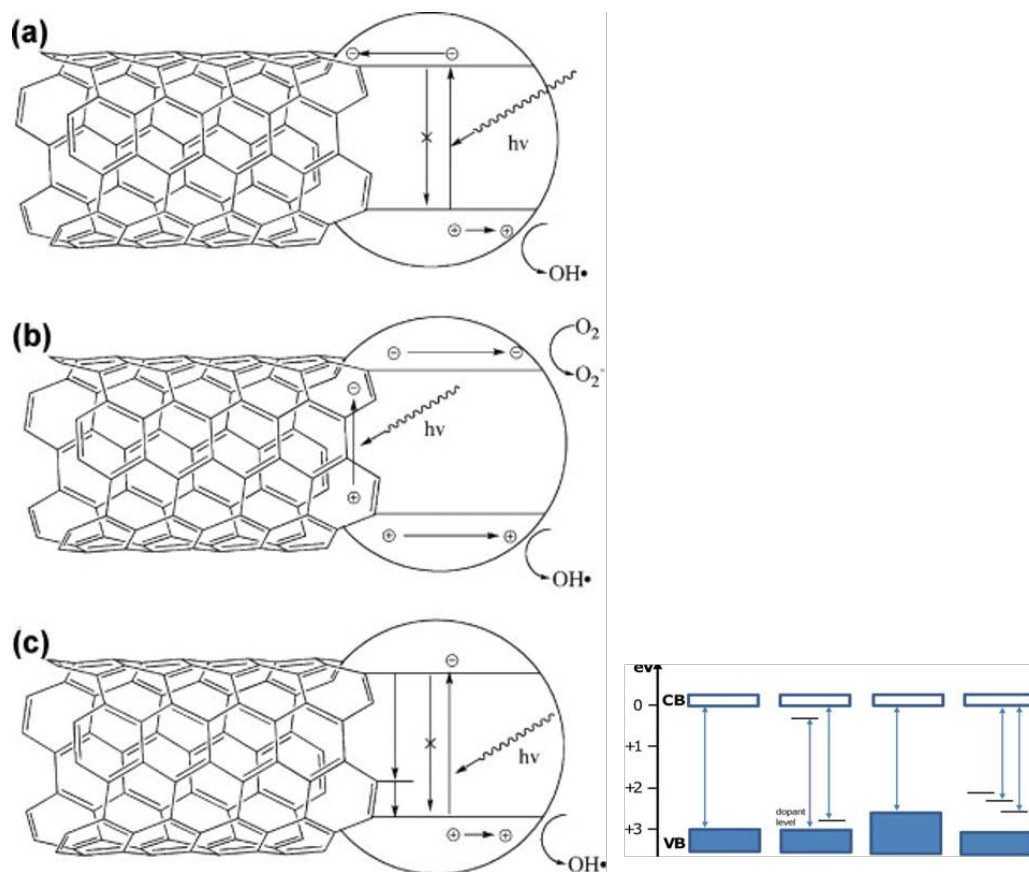


Figura 7. Mecanismos propuestos para la potenciación sinérgica de la fotocatalisis en los materiales compuestos de óxidos metálicos-nanotubos de carbono [33].

Uno de los materiales de carbono que presenta una mayor aplicabilidad en fotocatalisis es el nitruro de carbono grafítico, aunque su uso está limitado por la recombinación de sus portadores de carga fotoinducidos, lo cual reduce su actividad fotocatalítica [5]. Para evitar esta recombinación y mejorar su actividad fotocatalítica, este semiconductor se puede mezclar con otros semiconductores adecuados para obtener nanocompuestos híbridos. En esta línea de investigación

se están realizando esfuerzos considerables para obtener nanomateriales de carbono, usando nanotubos, fullerenos o grafeno, con nitruro de carbono grafítico, siendo ésta una de las áreas de investigación de mayor interés dentro del campo de nuevos materiales con aplicaciones tecnológicas [5, 34, 35]. Así, estos materiales de carbono pueden comportarse como excelentes cocatalizadores aceptando electrones fotoinducidos del nitruro de carbono grafítico e inhibiendo, de este modo, la recombinación de los portadores de carga (Figura 8) [5]. Además, las propiedades singulares de estos materiales de carbono como son: su elevada área superficial que potencia la adsorción de las moléculas reactivas, su elevada capacidad para almacenar electrones y la potenciación de la absorción de la radiación visible, hacen que estos materiales nanocompuestos presenten un extraordinario futuro en los procesos fotocatalíticos.

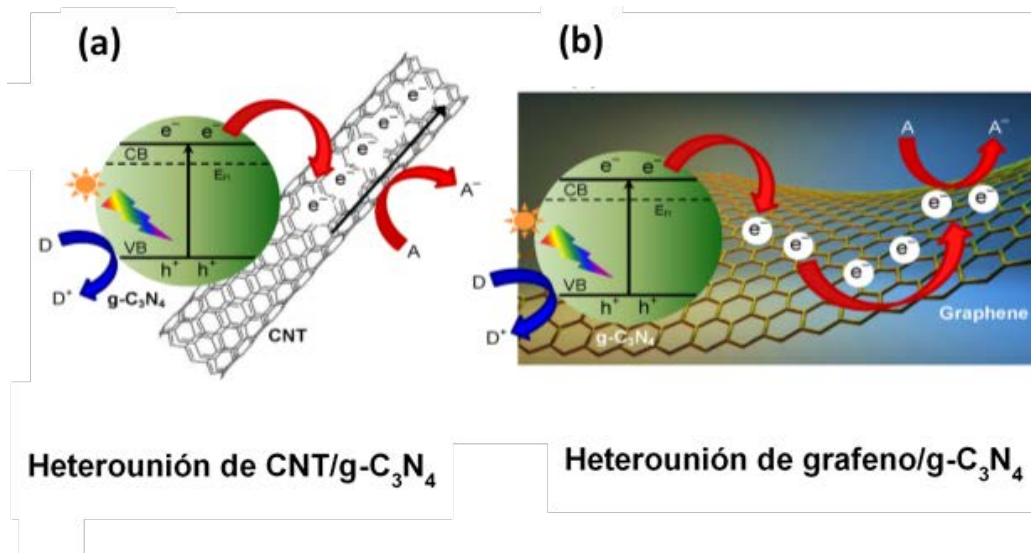


Figura 8. Ilustración esquemática de la transferencia de carga fotoinducida para las heterouniones a) CNT/g-C₃N₄ y b) grafeno/g-C₃N₄ [5].

En nuestro grupo de investigación llevamos a cabo un estudio [36] utilizando como fotocatalizadores cuatro series de carbones activados comerciales irradiados con radiación gamma, en diferentes condiciones experimentales para potenciar la presencia en el medio de cada una de las especies generadas en la radiólisis de las moléculas de agua como son: hidrógeno, electrones solvatados o radicales hidroxilo. Se observó que el tratamiento con radiación gamma redujo los valores de la energía de la banda prohibida en los cuatro carbones activados comerciales. Estos valores de energía de band gap disminuyen con el contenido en oxígeno introducido en las muestras de carbón mediante la irradiación, lo cual es debido a la creación de enlaces carbono-oxígeno y la consiguiente formación de nuevos orbitales moleculares que producen

una reducción de energía entre los orbitales LUMO y HOMO de las muestras.

Se ha observado que, para cada serie de carbón, la generación de radicales hidroxilos fotoinducidos por radiación UV se potencia a medida que disminuye la energía de band gap de las muestras de carbón activado [36, 37]. De acuerdo con estos resultados, hemos detectado que cuando el proceso de fotodegradación de contaminantes se lleva a cabo en presencia de los carbones irradiados, éstos se comportan como materiales fotoactivos. Para la misma serie de carbones activados, los valores de energía de band gap más bajos corresponden a constantes de velocidad de degradación de contaminantes más altas. Por último, la serie de carbones activados que presentan las constantes de velocidad de degradación del contaminante más altas es aquella cuyo carbón original tiene un mayor contenido de azufre, lo cual puede ser debido al hecho de que estos carbones presentan el mayor porcentaje de átomos de carbono con hibridación sp^2 , lo que mejora las propiedades conductoras de las muestras de carbón; además, el azufre actúa como un dopante tipo n de estas muestras de carbón, aumentando la densidad electrónica de los orbitales π y favoreciendo, por lo tanto, el tránsito electrónico.

Nuestros trabajos en el área de fotocatalisis usando materiales de carbono como catalizadores han derivado en numerosos artículos publicados en revistas científicas de elevado índice de impacto, que son muy citados en las publicaciones de la comunidad científica, así como en dos patentes de la Universidad de Granada, con números de solicitud de patentes: P 201001645 y P201630442 y números de publicación: ES 2386183 A1 y ES2637431 A1.

Como conclusiones de este apartado dedicado a la fotocatalisis podemos indicar que actualmente se plantean algunos retos para mejorar significativamente la actividad de los fotocatalizadores basados en materiales de carbono. Entre estos retos destacan aspectos relacionados con su síntesis, composición y morfología, ya que éstos influyen, de un modo determinante, en las propiedades electrónicas de los fotocatalizadores. Así, por ejemplo, la conductividad del grafeno depende de su método de preparación y de los heteroátomos presentes, además, el grafeno con diferente dimensionalidad tiene propiedades electrónicas y ópticas especiales.

Las investigaciones futuras en este campo científico deben tener en cuenta el papel integral de los materiales de carbono. Así, con cierta frecuencia, las propiedades semiconductoras de los materiales de carbono en el nanocompuesto son ignoradas. Sin embargo, los electrones pueden transferirse desde la banda de valencia del grafeno al semiconductor del material compuesto, ya que el grafeno puede actuar como fotosensibilizador. Por otro lado, se debe prestar más atención a los defectos estructurales de los materiales de carbono puesto que, en algunos casos, pueden potenciar su papel en fotocatalisis.

Otro reto en este campo de investigación es el uso del cálculo teórico y el modelado para proporcionar una visión profunda de las propiedades electrónicas de los fotocatalizadores, investigando la transferencia de carga fotoinducida entre los materiales de carbono y los semiconductores a nivel molecular, simulando reacciones catalíticas en sus superficies, lo que ayudará a la selección de los catalizadores con mayor actividad y al diseño adecuado de nuevos fotocatalizadores.

8. Sistema basado en el uso de plasma no térmico y materiales de carbono

Con cierta frecuencia, el plasma se considera como el cuarto estado de la materia. El plasma no térmico puede generarse mediante una descarga eléctrica en una atmósfera gaseosa, siendo este plasma una buena fuente de especies muy reactivas como: oxígeno singlete, ozono, peróxido de hidrógeno, átomos de hidrógeno y nitrógeno, radicales hidroxilos, electrones y radiación ultravioleta-visible. Estas especies reaccionan con los contaminantes orgánicos presentes en el agua, pudiendo degradarlos hasta su mineralización, tanto por reacciones de oxidación como de reducción [38].

Recientemente se ha descubierto que la presencia de catalizadores en el medio mejora el rendimiento de este proceso. Así, por ejemplo, se ha comprobado que la presencia de nanocompuestos formados por óxido de grafeno reducido y óxido de zinc en este sistema aumenta la degradación de metilparabeno [39]. El mayor porcentaje de degradación se alcanza cuando se usa un nanocompuesto con un diez por ciento de óxido de grafeno reducido. Un mayor contenido de grafeno conduce a la aglomeración de nanoláminas de grafeno y nanopartículas de ZnO, lo que conlleva una disminución de la capacidad del nanocompuesto para absorber la luz y, por lo tanto, una reducción de la degradación del contaminante.

En la Figura 9 se muestra el mecanismo de dicha degradación catalítica [39]. Como se puede observar, bajo la irradiación de la luz ultravioleta generada en el sistema, se forman pares de electrones/huecos positivos en la superficie del óxido de zinc, de modo que el óxido de grafeno reducido puede actuar como puente para la transferencia de electrones, evitando la recombinación de los portadores de cargas. Las reacciones de los electrones y los huecos positivos para dar radicales superóxidos e hidroxilos, respectivamente, son las mismas que comentamos en el apartado anterior de fotooxidación. Como se muestra en esta figura, la presencia de ozono y peróxido de hidrógeno en el plasma juega un papel importante en la potenciación de la degradación de metilparabeno, lo cual viene corroborado por el hecho de que el ozono y el peróxido de hidrógeno se consumen continuamente durante la degradación del metilparabeno, confirmando su participación en dicho proceso.

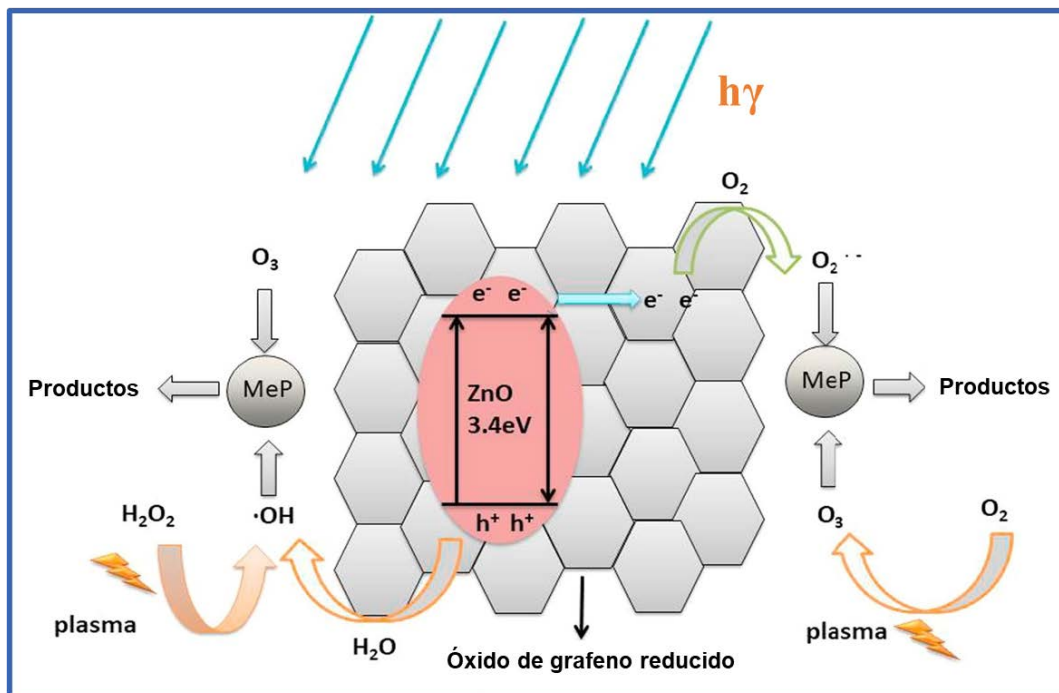


Figura 9. Mecanismo de degradación catalítica de metilparabeno mediante plasma no térmico inducido por descarga de barrera dieléctrica en presencia de nanoláminas de óxido de zinc-óxido de grafeno reducido [39].

Como conclusión de este Proceso Avanzado de Oxidación podemos destacar que la eficiencia de la degradación de los contaminantes está determinada por la potencia de la descarga eléctrica, el pH del medio y la concentración y composición de los fotocatalizadores. Se ha comprobado que la potencia de entrada controla la velocidad de generación y la cantidad de especies reactivas del plasma, así como la intensidad de la radiación UV-visible que actúa sobre los

fotocatalizadores generando cantidades adicionales de radicales y potenciando, por lo tanto, la degradación de los contaminantes.

9. Sistema basado en el uso de ultrasonidos y materiales de carbono

El proceso de ultrasonidos por descarga electrohidráulica para la descontaminación de aguas utiliza ultrasonidos de alta potencia (de 15 kilohercios a 1 megahercio) y se basa en el uso de la cavitación electrohidráulica, que consiste en el crecimiento y el colapso cíclico de las burbujas de gas [40]. El gas sufre implosión y se alcanzan temperaturas y presiones locales muy altas (4.000-10.000 K y 1.000-10.000 atmósferas) en el centro de las burbujas colapsadas. En estas condiciones, la degradación de los contaminantes orgánicos por sonólisis puede tener lugar a través de los siguientes procesos: 1. Por reacciones del agua en condiciones supercríticas. 2. Por pirólisis directa del contaminante. 3. Por reacciones del contaminante con los radicales generados en la reacción térmica del agua. 4. Por reacciones que tienen lugar en presencia de oxígeno. Todos estos procesos generan radicales muy reactivos para degradar los contaminantes.

El rendimiento de la sonólisis puede potenciarse agregando Fe(II) y peróxido de hidrógeno, ozono o catalizadores. A estos Procesos Avanzados de Oxidación se les denominan como; sono-Fenton, sonozono y sonocatálisis, respectivamente. En el proceso de sonocatálisis, los catalizadores potencian los efectos de cavitación y las reacciones redox en su superficie. Además, algunos catalizadores pueden activarse en presencia de ultrasonidos mediante sonoluminiscencia, produciendo radicales hidroxilo y aniones superóxido como en el caso de los fotocatalizadores comentados anteriormente. Esta producción de radicales hidroxilos adicionales en el medio acuoso potencia la eficiencia del tratamiento sonolítico. Así, como se expone en la Figura 10, se ha observado que el uso de sonocatalizadores basados en materiales de carbono, incluidos los nanotubos de carbono, derivados de grafeno, carbón activado, biochar y nitruro de carbono grafítico, potencia la generación catalítica de radicales oxidantes libres y la degradación de los contaminantes [41, 42].

Como conclusiones más importantes relacionadas con el uso de materiales de carbono en los sonofotocatalizadores podemos destacar que éstos presentan una serie de ventajas como son: 1. Evitar la

recombinación de los portadores de carga fotoinducida en el semiconductor. 2. Potenciar la formación de radicales hidroxilos libres. 3. Adsorber las moléculas contaminantes en la superficie del material de carbono para su posterior degradación por los radicales libres generados. 4. Disminuir la energía de la banda prohibida del semiconductor.

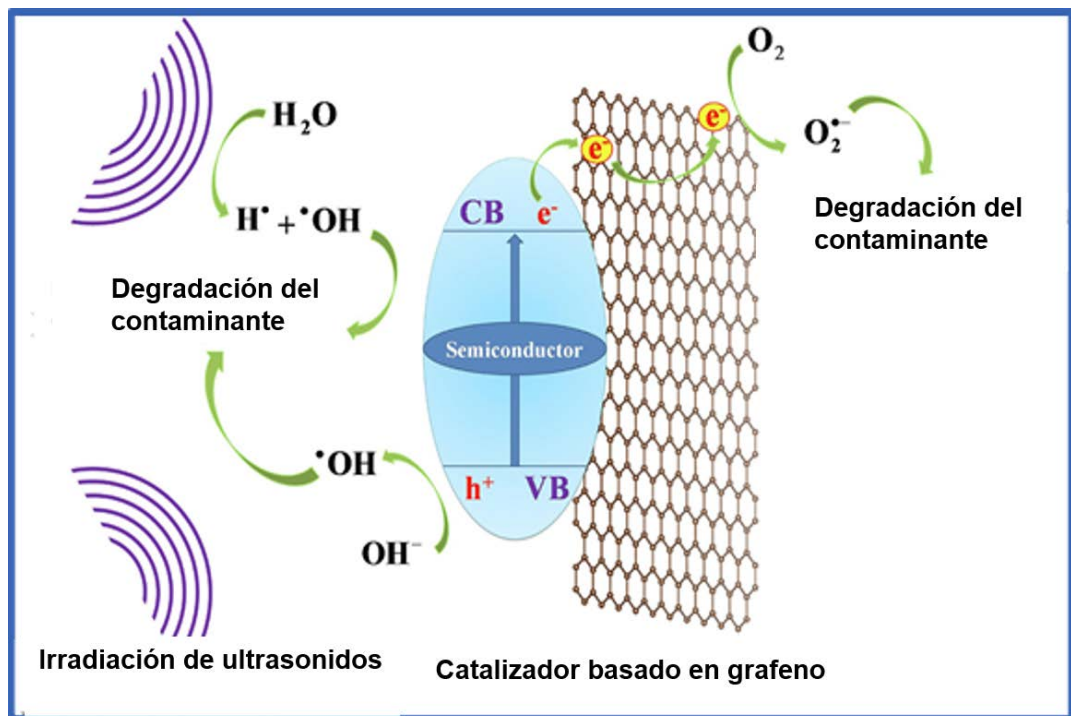


Figura 10. Mecanismo propuesto para la degradación sonocatalítica de contaminantes orgánicos en presencia de sonocatalizadores basados en materiales de carbono [41].

Los hallazgos y retos más importantes de los sonocatalizadores basados en materiales de carbono son que: 1) los sonocatalizadores basados en nanotubos de carbono o grafeno son candidatos prometedores para la sonocatálisis, 2) los biochars pueden proponerse como una alternativa rentable a los carbones activados convencionales y 3) los desarrollos de métodos novedosos y rentables para la síntesis de nitruro de carbono grafítico y fullereno C₆₀ son necesarios para lograr sonocatalizadores libres de especies metálicas de alta aplicabilidad en los tratamientos de aguas.

De todo lo expuesto en este Discurso, se deduce que los materiales de carbono desempeñan un papel muy importante en numerosos Procesos Avanzados de Oxidación mejorando su efectividad. La investigación futura debería centrarse en el diseño y la producción de nanocompuestos basados en materiales de carbono adecuados para potenciar los Procesos Avanzados de Oxidación a escala de planta piloto e industrial, usando reactores de flujo, y que contribuyan a aumentar la mineralización de los contaminantes y a disminuir la toxicidad del agua. Estos nanocompuestos de carbono deben ser baratos, efectivos y que no sufran transformaciones durante el tratamiento del agua, de modo que puedan usarse durante largos

períodos de tiempo. Además, sería conveniente que estos nanocompuestos sean fácilmente regenerables una vez que disminuya su actividad catalítica en los procesos de tratamientos de aguas.

Para terminar este Discurso, me gustaría agradecer a todos los investigadores de mi grupo que han participado en los trabajos y proyectos de investigación relacionados con este tema por su colaboración, ya que, gracias a su esfuerzo, ha sido posible obtener parte de estos novedosos resultados. Este agradecimiento lo hago extensivo a todos los compañeros y amigos del Grupo de Investigación y del Departamento de Química Inorgánica por haber ayudado a crear un ambiente de trabajo idóneo para desarrollar nuestras labores docentes e investigadoras.

También me gustaría agradecer a toda mi familia, especialmente a mis padres, mi mujer, hijos, nietos y hermanas, por su apoyo incondicional a todos mis proyectos personales y profesionales y por ayudarme a superar los retos que se me han ido presentando; a mis amigos por haberme acompañado en diferentes etapas de mi vida y ser cómplices de mis inquietudes, y, por último, a todos ustedes por su atención.

Bibliografía

1. Glaze W.H., Kang J.W., Chapin D.H., “The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation”. *Ozone: Science & Engineering*, 9, 335-352 (1987).
2. Marsh H., Rodríguez-Reinoso F., *Activated Carbon*, Elsevier, Amsterdam, 2006.
3. Dias J.J., Alvim Ferraz, M.C.M., Almeida M.F., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo M., “Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review”. *Journal of Environmental Management*, 85, 833-846 (2007).
4. Suarez-Iglesias O., Collado S., Oulego P., Díaz M., “Graphene-family nanomaterials in wastewater treatment plants”. *Chemical Engineering Journal*, 313, 121-135 (2017).
5. Ong W. J., Tan L. L., Ng Y. H., Yong S. T., Chai S. P., “Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability?”. *Chemical Reviews*, 116, 7159-7329 (2016).

6. Zhu J., Xiao P., Li H., Sonia A. C. Carabineiro S. A. C., “Graphitic carbon nitride: synthesis, properties, and applications in catalysis”. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 16449-16465 (2014).
7. Singh, S. Bhatnagar A., Dixit V., Shukla V., Shaz M. A., Sinha, A. S. K., Srivastava O. N., Sekkar V., “Synthesis, characterization and hydrogen storage characteristics of ambient pressure dried carbon aerogel”. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 3561-3570 (2016).
8. Maldonado-Hódar F. J., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., “Synthesis, pore texture and surface acid base character of TiO₂/carbon composite xerogels and aerogels and their carbonized derivatives”. *Applied Catalysis A: General*, 203, 151-159 (2000).
9. Quintanilla A., Domínguez C. M., Zazo J. A., Casas J. A., Rodríguez J. J., “Aplicación de materiales carbonosos en procesos de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno”. *Boletín del GEC*, 31, 2-7 (2014).
10. Domínguez C., Quintanilla A., Ocón P., Casas J., Rodríguez J. J., “The use of cyclic voltammetry to assess the activity of carbon materials for hydrogen per- oxide decomposition”. *Carbon*, 60, 76-83 (2013).

11. Zubir N. A., Yacou C., Motuzas J., Zhang X., Costa, J. C. D., “Structural and functional investigation of graphene oxide–Fe₃O₄ nanocomposites for the heterogeneous Fenton-like reaction”. *Scientific Reports* 4, 4594-4602 (2014).
12. Zubir N. A., Yacou C., Motuzas J., Zhang X., Zhao X. S., Diniz da Costa J. C., “The sacrificial role of graphene oxide in stabilising a Fenton-like catalyst GO–Fe₃O₄. *Chemical Communications*, 51, 9291-9293 (2015).
13. Ribeiro R. S., Silva A. M. T., Figueiredo J. L., Faria J. L., Gomes H. T., “Catalytic wet peroxide oxidation: a route towards the application of hybrid magnetic carbon nanocomposites for the degradation of organic pollutants. A review”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 187, 428-460 (2016).
14. Zhou W., Rajic L., Meng X., Nazari R., Zhao Y., Wang Y., “Efficient H₂O₂ electrogeneration at graphite felt modified via electrode polarity reversal: utilization for organic pollutants degradation”. *Chemical Engineering Journal*, 364, 428-439 (2019).
15. Ganiyu, S. O., Zhou M., Martínez-Huitle C. A., “Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater

- treatment”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 235, 103-129 (2018).
16. Wang Y. J., Zhao G. H., Chai S. N., Zhao H. Y., Wang Y. B., “Three-dimensional homogeneous ferrite-carbon aerogel: one pot fabrication and enhanced electro-Fenton reactivity”. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 842-852 (2013).
 17. Sánchez-Polo M., López-Peñalver J. J., Prados-Joya G., Ferro-García M. A., Rivera-Utrilla J., “Gamma irradiation of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, as a new alternative for water treatment”. *Water Research*, 43, 4028-4036 (2009).
 18. Velo-Gala I., López-Peñalver J. J., Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., “Role of activated carbon on micropollutans degradation by ionizing radiation”. *Carbon*, 67, 288-299 (2014).
 19. Jans, U., Hoigné, J., “Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into ·OH radicals”. *Ozone: Science & Engineering*, 20, 67–87 (1998).
 20. Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Prados-Joya G., Ferro-García M. A., Bautista-Toledo I., “Removal of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, from waters by using the ozone/carbon system”. *Water Research*, 42, 4163-4171 (2008).

21. Faria P. C. C., Órfão J. J. M., Pereira M. F. R., “Ozone decomposition in water catalysed by activated carbon: influence of chemical and textural properties”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 2715-21 (2006).
22. Sánchez-Polo M., von Gunten U., Rivera-Utrilla J., “Efficiency of activated carbon to transform ozone into $\cdot\text{OH}$ radicals: Influence of operational parameters”. *Water Research*. 39, 3189-3198 (2005).
23. Sánchez-Polo M., Leyva-Ramos R., Rivera-Utrilla J. “Kinetics of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid oxidation in the presence of activated carbon”. *Carbon*, 43, 962-969 (2005).
24. Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., “Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid catalyzed by activated carbon in aqueous phase”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 319-329 (2002).
25. Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., “Ozonation of naphthalenesulphonic acid in aqueous phase in the presence of basic activated carbons”. *Langmuir*, 20, 9217-9222 (2004).
26. Bao Q., Hui K. S., Duh J. G., “Promoting catalytic ozonation of phenol over graphene through nitrogenation and Co_3O_4 compositing”. *Journal of Environmental Science*, 50, 38-48 (2016).

27. Nawrocki J., “Catalytic ozonation in water: Controversies and questions. Discussion paper”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142-143, 465-471 (2013).
28. Orellana-García F., Álvarez M. A., López-Ramón M. V., Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Fontecha-Cámara M. A., “Photoactivity of organic xerogels and aerogels in the photodegradation of herbicides from waters”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 94-102 (2016).
29. Rivera-Utrilla J., López-Ramón M. V., Sánchez-Polo M., Álvarez M. A., Velo Gala I., “Characteristics and behavior of different catalysts used for water decontamination in photooxidation and ozonation processes”. *Catalysts*, 10, 1485-1547 (2020).
30. Fernández-Perales M., Rozalen M., Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., López-Ramón M. V., Álvarez M. A., “Solar degradation of sulfamethazine using rGO/Bi composite photocatalysts”. *Catalysts* 10, 573-589 (2020).
31. Ruidíaz-Martínez M., Álvarez M. A., López-Ramón M. V., Cruz-Quesada G., Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., “Hydrothermal synthesis of rGO-TiO₂ composites as high-performance UV photocatalysts for ethylparaben degradation”. *Catalysts*, 10, 520-545 (2020).

32. Velasco L. F., Ania C. O., “Photooxidation reactions promoted by the photochemical activity of nanoporous carbons”. *Boletín del GEC*, 31, 25-31 (2014).
33. Woan K., Pyrgiotakis G., Sigmund W., “Photocatalytic carbon-nanotube-TiO₂ composites”. *Advanced Materials*, 21, 2233-2239 (2009).
34. Bai X., Wang L., Wang Y., Yao W., Zhu Y., “Enhanced oxidation ability of g-C₃N₄ photocatalyst via C₆₀ modification”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 152-153, 262-270 (2014).
35. Jiang W., Luo W., Wang J., Zhang M., Zhu Y., “Enhancement of catalytic activity and oxidative ability for graphitic carbon nitride”. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 28, 87-115 (2016).
36. Velo-Gala I., López-Peñalver J. J., Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., “Activated carbon as photocatalyst of reactions in aqueous phase”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142-143, 694-704 (2013).
37. Velo-Gala I., López-Peñalver J. J., Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., “Role of activated carbon surface chemistry in its photocatalytic activity and the generation of oxidant radicals under UV or solar

- radiation”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 207, 412-423 (2017).
38. Ceriani E., Marotta E., Shapoval V., Favaro G., Paradisi C., “Complete mineralization of organic pollutants in water by treatment with air non-thermal plasma”. *Chemical Engineering Journal*, 337, 567-575 (2018).
39. Nian P., Peng L., Feng J., Han X., Cui B., Lu S., Zhang J., Liu Q., Zhang A., “Aqueous methylparaben degradation by dielectric barrier discharge induced non-thermal plasma combined with ZnO-rGO nanosheets”. *Separation and Purification Technology*, 211, 832–842 (2019).
40. Merouani S., Hamdaoui O., “Sonolytic ozonation for water treatment: efficiency, recent developments, and challenges” *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 18, 98-108 (2019).
41. Gholami P., Khataee A., Soltani R. D. C., Bhatnagar A., “A review on carbon-based materials for heterogeneous sonocatalysis: Fundamentals, properties and applications”. *Ultrasonics-Sonochemistry*, 58, 104681-99 (2019).
42. Nuengmatcha P., Chanthai S., Mahachai R., Oh W. C., “Sonocatalytic performance of ZnO/graphene/TiO₂ nanocomposite for degradation of dye pollutants (methylene blue, texbrite BAC-L,

texbrite BBU-L and texbrite NFW-L) under ultrasonic irradiation,”
Dyes Pigments, 134, 487-497 (2016).

**Contestación al discurso de Ingreso en la Academia de
Ciencias Matemáticas, Físico-Químicas y Naturales de
Granada del Ilmo. Sr. D. Jose Rivera Utrilla**

Excmo. Sr. D. Alberto Fernández Gutiérrez

Excelentísimo Señor Presidente

Excelentísimos e Ilustrísimos Señores Académicos

Señoras y Señores

Cuando el anterior Presidente de la Academia, Prof. Enrique Hita Villaverde, en el uso de sus atribuciones, me asignó la preparación y posterior lectura del discurso de contestación, en nombre de la Academia, al discurso de ingreso de este nuevo Académico dentro de la Sección de Físico-Químicas de la misma, supuso en su día para mí un honor, que por determinadas circunstancias previas era, en alguna

medida, esperado. Designación, por tanto, que desde ese momento agradecí profundamente.

Más allá de eso, al honor de dirigirme ahora a esta ilustre audiencia se añade además un placer y una satisfacción personal y profesional por la propia personalidad del nuevo académico, el Profesor José Rivera Utrilla, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Granada, a quien me unen muchos años de trabajo académico por la afinidad y cercanía de nuestras respectivas áreas de conocimiento, disciplinas troncales en la docencia de los estudios de Química, años atrás Licenciatura, y hoy en día Grado y Máster. Compañero y colega durante tanto tiempo, con el que mantengo magnífica relación y del que tengo una elevadísima valoración personal.

He dicho honor, placer y satisfacción al referirme a mi cometido en este acto en relación con el nuevo Académico por las razones comentadas, a las que ahora, y en justicia, quiero añadir además las basadas en sus méritos profesionales, científicos y universitarios, dados su currículo y categoría profesional, algo, que por otra parte, es bien

sabido, pero que a lo largo de esta contestación será nuevamente un placer ilustrar.

Realmente, si en la trayectoria profesional del Prof. Rivera Utrilla quisiera destacar alguna característica desde el principio, es la combinación fructífera, de su larga y rica actividad docente e investigadora, con la no menos fecunda de la transferencia del conocimiento. Y digo esto así, precisamente por la razón de saber que compartimos la defensa de que la buena docencia, la investigación de calidad y la exitosa transferencia son los argumentos fundamentales en los que se basa el prestigio y la excelencia de una Universidad. Su trabajo lo ha realizado dentro de una disciplina, la Química Inorgánica, que conceptualmente podría considerarse como fundamentalmente básica; sin embargo su actividad investigadora ha abarcado tanto la denominada ciencia básica como la aplicada. Sin ciencia básica, pero tampoco sin desarrollo, innovación y transferencia no es posible considerar a un investigador o a un grupo de investigación como de excelencia.

Paso pues, a presentar formalmente y con especial satisfacción, al nuevo Académico, e inicialmente le expreso la

afectuosa felicitación de la Academia y le ofrezco en su nombre la más cordial bienvenida y los mejores deseos de éxito.

Finalizados sus estudios de Química en julio de 1975, comenzó a trabajar en su Tesis Doctoral en el Departamento de Química Inorgánica bajo la dirección de su Catedrático y Director, Profesor López González y del Profesor Rodríguez Reinoso. Esta Tesis Doctoral se enmarcó en el campo de la adsorción de gases usando como adsorbentes haluros metálicos con estructura laminar, siendo el objetivo concreto el comparar los procesos de adsorción y las características superficiales de estos haluros, con los correspondientes a otros materiales con estructura laminar como es el grafito.

Quiero hacer una breve reseña de sus Directores: D. Juan de Dios López González fue fundador y primer presidente de la Academia, la cual se constituyó, el 1 de diciembre de 1976 con once académicos entre los que se encontraba también mi primer maestro el Profesor D. Fermín Capitán García. D. Juan de Dios fue Presidente de Honor hasta su fallecimiento y le fue concedida la Medalla de honor del Instituto de Academias de Andalucía. Durante los años cincuenta realizó tres estancias en diferentes centros de investigación de los Estados Unidos

(dos en el National Bureau of Standard, en Washington, y una en la Universidad de California, en Berkeley). A principios de 1960 obtuvo por oposición la cátedra de Química Inorgánica de la Universidad de Granada y crea tres líneas de investigación: Adsorción-Catálisis, Radioquímica y Química de la Coordinación, que continúan plenamente vigentes en la actualidad. Fue Decano de la Facultad de Ciencias, Rector de la Universidad de Granada y también como en el caso del Dr. Rivera, profesor nuestro muy querido y apreciado.

D. Francisco Rodríguez Reinoso también ha estado ligado a nuestra Academia como Académico Correspondiente. Su investigación se ha desarrollado fundamentalmente en el campo de la físico-química de superficies, siendo uno de los investigadores españoles más reconocidos a nivel internacional. Fue presidente del Grupo Español del Carbono, asesor de la OTAN en el programa Science for Peace y Editor de la revista Carbón. Sus importantes aportaciones en el campo de los materiales de carbono han sido reconocidas con el premio de las Sociedades Japonesa y Americana del Carbón.

Dentro ya del tema de su Tesis, comentar que es muy conocido que el uso de la retención en sólidos para eliminar sustancias de

disoluciones gaseosas o líquidas, se ha aplicado ampliamente desde la antigüedad.

Este proceso, conocido como adsorción, implica el reparto preferencial de sustancias de la fase gaseosa o líquida sobre la superficie de un sustrato sólido. Desde los primeros días del uso de carbón vegetal para la decoloración de disoluciones de azúcar y otros alimentos hasta las miles de aplicaciones actuales, el fenómeno de adsorción se ha convertido en una herramienta útil para la purificación y separación. La palabra "adsorción" fue acuñada en 1881 por el físico alemán Heinrich Kayser y es un proceso que está presente en muchos sistemas naturales, físicos, biológicos y químicos. La adsorción se usa ampliamente en aplicaciones industriales entre las que podemos destacar: catálisis heterogénea, captura y uso de calor residual para proporcionar agua fría para el aire acondicionado y otros requisitos del proceso (enfriadores de adsorción), resinas sintéticas, tamices moleculares, purificación de agua y atmósferas gaseosas, intercambio iónico, cromatografía y aplicaciones en la industria farmacéutica, la cual utiliza la adsorción como medio para prolongar la exposición neurológica a fármacos específicos.

Finalizada su Tesis Doctoral y tras una estancia de 18 meses en la Penn State University de USA, regresa al Departamento de Química Inorgánica de Granada, donde su investigación se enmarca, a lo largo de los años, en cuatro grandes líneas de estudio: que son los “Procesos de adsorción orientados a la descontaminación ambiental”, los de “Hidrogenación y gasificación catalizadas de carbones minerales para la obtención de hidrocarburos”, la “Obtención de biodiesel a partir de aceites y grasas animales”, y por último los “Procesos Avanzados de Oxidación con vista a su uso en tratamientos de aguas”.

En sus trabajos de investigación los contaminantes estudiados incluyen tanto especies inorgánicas como: gran número de cationes metálicos muy tóxicos, fosfatos, nitratos, haluros, dióxido de azufre, etc., como especies orgánicas: fármacos, surfactantes, ftalatos, ácidos húmicos y naftalensulfónicos, fenoles, etc. Y los adsorbentes que usó fueron fundamentalmente carbones activados preparados por activación física o química de residuos agrícolas, carbones minerales, coque metalúrgico y lodos de depuradoras. Otros adsorbentes usados han sido aerogeles de carbono, zeolitas, telas de carbón activado y polímeros de impronta molecular.

Estudió en sus investigaciones la influencia de las características texturales y químicas de la superficie de los adsorbentes, así como la naturaleza química del agua (pH, fuerza iónica, naturaleza de los electrolitos presentes, etc.) y presencia de materia orgánica y microorganismos, en los rendimientos de los procesos de adsorción.

Desde el punto de vista económico, un aspecto muy importante que ha estudiado fue la regeneración de los adsorbentes una vez agotada su capacidad de adsorción. Como resultados de estos estudios, actualmente se conocen las características idóneas del adsorbente para abordar con éxito la eliminación de un determinado contaminante y los pre-tratamientos adecuados que debe sufrir un adsorbente para incrementar su capacidad de adsorción. Algunas de sus publicaciones en esta área son referencia mundial, sobre todo en el uso de los materiales de carbono como adsorbentes, siendo de las más citadas por la comunidad científica.

Durante su estancia en la Penn State University, realizó trabajos de investigación en el área de carbones minerales y catálisis, por ello, a su vuelta al Departamento de Granada en 1981, junto con el Profesor Moreno Castilla creó la línea de investigación de gasificación catalítica

de carbones minerales, campo de investigación de gran actualidad en la época debido a la crisis del petróleo y de otros combustibles fósiles. En esta línea se han desarrollado varias tesis doctorales orientadas a la gasificación de carbones minerales mediante reacción con aire, dióxido de carbono o vapor de agua, catalizadas con diferentes especies metálicas: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cu, Mo, V, etc., para obtener monóxido de carbono e hidrógeno (gas de síntesis), a partir del cual se pueden sintetizar diferentes compuestos orgánicos, de diferente contenido energético, entre ellos hidrocarburos líquidos, mediante una reacción de Fischer-Tropsch.

Relacionado con los carbones minerales, y en colaboración con el Instituto de Carboquímica de Zaragoza, quiero citar que también dirigió una tesis doctoral en el área de hidrogenación de carbones minerales (desde bituminosos a lignitos) catalizada con especies de hierro, molibdeno, calcio o aluminio, con objeto de obtener los correspondientes hidrocarburos líquidos. Una parte muy importante de este trabajo, que merece la pena resaltar, fue el estudio de la influencia de la porosidad de los carbones en el rendimiento de los procesos de hidrogenación. Fruto de estos trabajos fue la publicación de numerosos

artículos en las revistas especializadas en el campo de la energía como Fuel, Energy and Fuels y Langmuir, entre otras.

En colaboración con el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Oporto (Portugal), donde disfrutó una estancia de profesor en régimen sabático, llevó a cabo un proyecto orientado a la obtención de biodiésel a partir de grasa animal usando catalizadores básicos como óxidos de calcio y manganeso. Los resultados de esta colaboración han dado lugar a varios artículos publicados en las revistas: Energy Conversion and Management y Fuel con notable número de citas.

A finales de los años noventa, nuestro nuevo Académico, puso en marcha en su Departamento la línea de investigación de Procesos Avanzados de Oxidación orientados al tratamiento de aguas. Sus estudios en estos procesos avanzados de oxidación comenzaron investigando la ozonización de contaminantes orgánicos (ácidos naftalensulfónicos, fármacos, surfactantes, ftalatos, etc.) catalizada por carbones activados de diferentes características químicas y texturales. Posteriormente, estudiaron el comportamiento de otros catalizadores como xerogeles y aerogeles de carbono o zeolitas. La primera Tesis

Doctoral realizada en el Departamento en esta área fue defendida en el año 2002 por el Prof. Sánchez Polo, actual Decano de la Facultad de Farmacia y al que tuve el placer de dirigir su Tesina de licenciatura. Estos estudios fueron pioneros a nivel mundial y crearon las bases para conocer las características de los materiales de carbono que determinan su actividad catalítica en la ozonización de los contaminantes. Además, establecieron el modelo cinético y el mecanismo que explican el comportamiento de los materiales de carbono en la ozonización de los contaminantes. Por ello, las publicaciones derivadas de estas investigaciones han recibido un elevado número de citas y una gran repercusión en la comunidad científica.

Otros Procesos Avanzados de Oxidación estudiados ampliamente en su grupo han sido los procesos Fenton y la radiólisis de los contaminantes mediante radiación gamma. Para este último proceso, usaron un irradiador de ^{137}Cs del Centro de Investigaciones Biomédicas. Este proceso resultó ser muy efectivo para la degradación de los contaminantes y su rendimiento se potencia cuando se usan materiales de carbono como catalizadores. Sus estudios relacionados con el empleo de estos catalizadores en los procesos de radiólisis de

contaminantes también son pioneros y muy destacables en esta área de investigación.

La fotocatalisis de los contaminantes es otro proceso que han estudiado extensamente. En estos trabajos usaron tanto radiación UV como solar y comprobaron que los materiales de carbono usados como fotocatalizadores, a saber: carbones activos irradiados con radiación gamma, xerogeles y aerogeles de carbono o de sílice dopados con diferentes metales como hierro o níquel, materiales compuestos de óxido de grafeno reducido y dióxido de titanio u óxido de bismuto, presentan, en mayor o menor extensión, actividad catalítica, lo cual es muy interesante sobre todo en los procesos llevados a cabo con radiación solar, los cuales, en general, muestran un rendimiento extremadamente bajo en ausencia de catalizadores. Por tanto, la posibilidad de usar la radiación solar para descontaminar las aguas mediante fotocatalisis abarata de un modo determinante el coste de este proceso.

El tema del Discurso de ingreso en la Academia del Prof. Rivera Utrilla lo ha enmarcado dentro de esta última área de investigación, la de los Procesos Avanzados de Oxidación orientados al tratamiento de

aguas y que ha titulado como hemos visto: “Comportamiento de los materiales de carbono en los procesos avanzados de oxidación para tratamientos de aguas”, la cual presenta, como nos ha dicho, importantes y novedosas implicaciones tecnológicas no solo en los tratamientos de aguas sino, también, en otros procesos de gran repercusión social, científica y técnica como son: la purificación de aire, las superficies autolimpiadoras, la síntesis orgánica, la disociación de agua para obtener hidrógeno y oxígeno, la desinfección de diferentes medios y la terapia del cáncer.

En su excelente discurso, nos ha hablado de manera brillante, en primer lugar de los “Aspectos generales de los procesos avanzados de oxidación y de los “Materiales de carbono usados en estos procesos avanzados de oxidación”. Una vez expuestos paso a analizar el papel de estos materiales en dichos procesos de oxidación, comenzando con la oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno. Después con los otros sistemas basados en “la oxidación electroquímica y materiales de carbono”, y en las del uso de “radiación gamma y materiales de carbono”, “del ozono y materiales de carbono”, “de radiación UV o solar y materiales de carbono”, “de plasma no térmico y materiales de

carbono” y finalmente del sistema basado en el uso “de ultrasonidos y materiales de carbono”.

De todo lo expuesto en su discurso, se deduce que los materiales de carbono desempeñan un papel muy importante en numerosos Procesos Avanzados de Oxidación mejorando su efectividad y abre caminos hacia el futuro de estas investigaciones que debería centrarse, como dice, en el diseño y producción de nanocompuestos basados en materiales de carbono adecuados para potenciar los procesos avanzados de oxidación a escala de planta piloto e industrial, usando reactores de flujo, que contribuyan a aumentar la mineralización de los contaminantes y a disminuir la toxicidad del agua. Estos nanocompuestos de carbono deberán ser baratos, efectivos, que no sufran transformaciones durante el tratamiento del agua, de modo que puedan usarse durante largos períodos de tiempo y además, sería conveniente que sean fácilmente regenerables una vez que disminuya su actividad catalítica en los procesos de tratamientos de aguas.

He dejado para el final algunos apuntes acerca de la personalidad humana y profesional de nuestro nuevo académico, un

almeriense de pro y granadino ilustre de adopción. Nació en Alcolea, un pueblo pequeño de la Alpujarra almeriense. Estudió el bachillerato, desde primero hasta el preuniversitario como alumno interno del Colegio Menor “Alejandro Salazar” de Almería, en los Institutos de Enseñanza Media “Nicolás Salmerón” y “Celia Viñas “los más señeros de la ciudad. Recuerda a sus profesores de bachiller, la mayoría de ellos catedráticos de gran renombre en Almería y Andalucía, como magníficos profesionales, de gran nivel intelectual, que según le he oído decir “les hacían disfrutar de los estudios a la vez que los trataban como estudiantes adultos, potenciando su autonomía en el trabajo”. Siempre ha agradecido esta dinámica de estudio y de trabajo seguida en el Instituto ya que facilitó sus estudios universitarios, guió su trabajo y vida académica posterior y seguro que tuvo mucho que ver con su “vocación química e universitaria”. Cuántas de estas vocaciones tempranas en tantos campo del conocimiento se han debido a la actitud y competencia de profesores científica y humanísticamente bien preparados y vocacionalmente entregados; aquí es en donde, en mi opinión, realmente radica la calidad o, si se prefiere, la excelencia de un profesor o profesora: formación y conocimientos, vocación y cariño por la enseñanza y respeto, en el mejor y más amplio sentido, por el

alumno, al margen claro está, de la buena investigación, necesaria en el nivel universitario.

Como ya se ha expresado, realizó los estudios de Licenciatura en Ciencias Químicas en la Universidad de Granada y una vez finalizados se incorporó el 1-1-76, como Profesor Ayudante y Becario del Plan de formación de personal investigador, al Departamento de Química Inorgánica para realizar su Tesis Doctoral bajo la dirección, como ya ha quedado dicho, de los Profesores López González y Rodríguez Reinoso, de los que guarda y eso también le honra, un gran recuerdo. Ambos fueron pioneros en la Facultad de Ciencias en realizar estancias largas de investigación en diferentes universidades extranjeras. Esta proyección internacional de la investigación que le fue transmitida por sus directores, se ha plasmado en las variadas estancias que ha realizado en diferentes Universidades y Centros de investigación extranjeros.

Así, al día siguiente de la defensa de su Tesis Doctoral, junto a su mujer y su hija de cuatro meses, marcharon a Pensilvania (Estados Unidos) para realizar su primera estancia, de año y medio en el extranjero, como Investigador Asociado en la Penn State University,

bajo la dirección del Prof. Walker, uno de los investigadores más reconocidos a nivel mundial en el campo de los materiales de carbono. En aquellos primeros meses no sabía que esta estancia marcaría de un modo tan decisivo su trayectoria investigadora. Otras estancias de larga duración, posteriormente las ha tenido en las Universidades de Ámsterdam y Oporto. También ha realizado estancias, en estos casos de corta duración, en la Universidad de Lyon y en el Instituto de Investigaciones Ambientales de Tsukuba en Japón. Con la idea de proyectar internacionalmente la investigación que realizó, ha participado en quince programas internacionales y ha colaborado con otros tantos grupos de investigación de centros extranjeros, manteniendo relación con relevantes colegas y amigos.

Como ya ha quedado expuesta en la primera parte de mi discurso ha desarrollado una actividad investigadora muy extensa: es autor de un total 241 trabajos, 16 en 2020/21, con un número de citas totales obtenido de Google Académico cercana a las 20.000 y un Índice h de 69. La mayoría sus artículos están publicados en revistas científicas de elevado índice de impacto, situadas en el primer cuartil y algunos de estos artículos se encuentran en la relación de artículos más citados.

Ha presentado 240 comunicaciones a congresos y participando en cincuenta proyectos de investigación subvencionados por la Universidad de Granada, Junta de Andalucía, Gobierno Central o Unión Europea, siendo investigador principal de muchos de ellos. Cabe destacar el proyecto desarrollado entre 1997 y 2002 y subvencionado con cincuenta y cinco millones de pesetas por el Programa Alfa de la Unión Europea, del cual fue Coordinador. En el marco de este proyecto, se creó una red de nueve universidades europeas y latinoamericanas, con grandes áreas de investigación en Ciencias Ambientales, con el objetivo de que dos estudiantes de doctorado de cada una de las nueve universidades realizaran una estancia de dos años en una universidad de la red. De esta forma, en este proyecto se desarrollaron con éxito 18 tesis doctorales.

Siempre ha tenido claro, y coincido plenamente con su creencia, que la transferencia del conocimiento es esencial en la labor investigadora. En consecuencia, muchos de los proyectos en los que ha participado están apoyados por empresas, siendo además, coautor de siete patentes de la Universidad de Granada, con títulos tan sugerentes como: “Sistema de eliminación de microcontaminantes orgánicos de las aguas mediante el uso de ozono y carbón activado”, “Sistema de

tratamiento de aguas basado en el uso simultáneo de ozono y aerogeles orgánicos”, “Adsorbentes para la eliminación de cloruros, bromuros y yoduros de las aguas”, las 3 extendidas a países de Europa, América del Norte, Japón, Australia, África. O estas otras de títulos: “Materiales de carbón preparados mediante activación química de lodos biológicos”, “Método y sistema de eliminación de microcontaminantes orgánicos de las aguas mediante radiación ultravioleta y carbón activado ozonizado”, “Método y sistema de eliminación de microcontaminantes orgánicos de las aguas mediante radiación gamma y carbón activado”, y la última del 2017, “Materiales fotocatalizadores en presencia de radiación solar, procedimiento de obtención y procedimiento de eliminación de contaminantes por fotodegradación” en colaboración con la Universidad Autónoma de San Luis de Potosí (México).

Como profesor universitario, se ha implicado de lleno en la labor docente, como queda de manifiesto en las evaluaciones positivas de sus estudiantes. Se nota que ha disfrutado impartiendo las diferentes asignaturas en las áreas de Química Inorgánica, Química-Física, Ingeniería Química y Ciencias Ambientales, tanto en Licenciaturas y Grados como en Cursos de Doctorado y Masters. Su implicación en la

docencia universitaria le llevó a ser Coordinador de los programas Erasmus de la Unión Europea en las Licenciaturas de Ciencias Químicas y Ambientales así como, siendo Profesor Tutor de más de ochenta becarios de este Programa.

La dirección de 12 Tesis Doctorales, 6 Tesinas, Trabajos de fin de Grado y Master, y 12 Cursos de Doctorado y Especialización, también es una faceta a la que le ha dedicado un gran esfuerzo y entusiasmo, porque considera, cosa que también comparto, que una de las mejores herencias que podemos dejar de nuestro trabajo en la Universidad es la formación e interés por la ciencia de los futuros investigadores y profesores. Por ello se siente muy orgulloso de que de los doce doctorandos a los que ha dirigido la Tesis, cinco son actualmente Catedráticos de Universidad, tres Profesores Titulares y el resto, grandes profesionales en su área.

Con respecto a la gestión universitaria, ha desempeñado diferentes cargos unipersonales y aunque en todos ellos ha desarrollado su labor con gran ilusión y ha intentado mejorar las prestaciones de los correspondientes servicios, le gusta destacar el cargo de Subdirector del Centro de Enseñanzas Propias de la UGR, actualmente denominado

Centro de Formación Continua, puesto que ocupó durante más de tres años; además de gestionar los cientos de cursos cortos y de master que se impartían cada curso académico, tuvo la oportunidad de formarse en un área muy novedosa en la época de los años 1993-1996, como fue la Formación Continua Universitaria, que ha considerado de gran interés. Durante esos años fue Delegado de la Universidad de Granada en la Red Europea de Formación Continua (EUCEN), lo que le permitió mantener reuniones periódicas con los delegados de las diferentes universidades europeas (más de cincuenta) con objeto de poner en común los progresos de los diferentes grupos de trabajo en los que estaba implicado.

Además de su labor docente, investigadora y de gestión, personalmente me da mucha satisfacción manifestar otras de sus facetas relacionadas con el mundo de las humanidades, alguna de las cuales compartimos. Forma parte de un grupo de poesía y otro de filosofía muy activos en los debates de estas disciplinas; la música es otra actividad cultural que le apasiona; ha sido miembro de varias agrupaciones corales, destacando el coro de la iglesia del Salvador, especializado en polifonía religiosa, del que formó parte durante más de veinte años. Algunas de las celebraciones litúrgicas en honor del

patrón de nuestra Facultad “San Alberto Magno”, a petición del Profesor Enrique Hita entonces Decano de la Facultad de Ciencias, fueron cantadas por miembros de este coro que él mismo seleccionó para tal fin, siendo esto el origen del coro de la Facultad de Ciencias que tantos éxitos está cosechando en la actualidad. Otras de sus aficiones destacables de su faceta artística son el dibujo y la pintura, los cuales practica esporádicamente.

Y finalizo aquí manifestando, de nuevo, que ha sido un honor ser su “Padrino “y un placer y una alegría transmitirle al nuevo Académico de Número la afectuosa felicitación en nombre de la Academia de Ciencias Matemáticas, Físico-Químicas y Naturales de Granada y también en su nombre, y en el mío propio, darle la más cordial bienvenida al incorporarse activamente a nuestras actividades.

He dicho.