

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas



Tesis para la obtención del Grado Académico de Doctor en Ciencias Biológicas

**“ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE
COMPUESTOS BIORREFRACTARIOS EN
SOLUCIONES ACUOSAS”**

Bioq. Pablo Danilo Húmpola

DIRECTOR: Dr. José Luis Vicente (INIFTA-CONICET-UNLP)

Lugar de realización:

Laboratorio de Investigación del Departamento de Química General e Inorgánica-FBCB-UNL.

Instituto de Investigaciones Fisicoquímica Teóricas y Aplicadas-Área Fisicoquímica de Superficies-UNLP.

-2013-

Las conclusiones de la presente memoria de tesis, fueron publicadas en las siguientes revistas:

1. Pablo Húmpola, Héctor S. Odetti, Alberto G. Albesa and José L. Vicente **(2013)** “Adsorption of Phenols from Different Solvents on Graphene: Semi-Empirical Quantum Mechanical Calculations” *Adsorption Science & Technology*, 31, 4, 359-371.
2. P. D. Húmpola, H. S. Odetti, A. E. Fertitta, J. L. Vicente **(2013)** " Thermodynamic Analysis of Adsorption Models of Phenol in Liquid Phase on Different Activated Carbons” *J. Chil. Chem. Soc.*, 58, 1, 1541-1544.
3. Pablo D. Húmpola, Hector S. Odetti, Ethel S. E. Flores, Jose Luis Vicente **(2013)** “Description of Different Solid Adsorbent Surfaces Adsorption Mechanisms Based On A Sequential Decomposition of Isotherms” *Surface Review and Letters*. Fecha de aceptación: febrero 2013.
4. Alberto G. Albesa, Matías Rafti, José L. Vicente, Hernán Sánchez, Pablo Húmpola **(2012)** “Adsorption of CO₂/CH₄ Mixtures in a Molecular Model of Activated Carbon through Monte Carlo Simulations”. *Adsorption Science & Technology*, 30 8/9, 669-689.

AGRADECIMIENTOS

Antes que nada, quiero dar gracias a Dios, por estar conmigo en cada paso que doy y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio:

- Un sincero agradecimiento a mi director de tesis, Dr. José Luis Vicente, quien apostó y creyó en mí, aceptándome bajo su dirección, lo cual fue sumamente gratificante debido al sin número de enseñanzas, tanto personales como académicas impartidas. Agradecer también el gran apoyo intelectual, compartiendo conmigo cada idea que pudiera, hacer de mi tesis, un mejor trabajo. También por los buenos momentos, el tiempo invertido y las gratas estadías en la ciudad de La Plata, durante todas las estancias realizadas en el INIFTA, siempre acompañadas de buenos momentos, anécdotas y porque no algún que otro chiste de ocasión para acompañar las reuniones mantenidas.
- A alguien que desde siempre me acompaña e impulsa en llevar adelante cada uno de los proyectos en los que nos desempeñamos: un agradecimiento especial al Dr. Héctor Santiago Odetti, por brindarme su colaboración y apoyo para seguir en este camino. También por sus consejos, saber escuchar y haberme tendido una mano amiga en momentos difíciles en el desarrollo de esta tesis.
- A mi esposa Beatriz y mis hijos Franco y Melina, por el apoyo, compañía, comprensión y tolerancia en los momentos de ausencia.
- A los maravillosos compañeros y amigos de grupo de fisicoquímica de superficies del INIFTA: no me alcanzan este apartado para agradecerles todo lo que hicieron por mí y por dedicar su valioso tiempo en estar conmigo. Sin ellos esto no era posible: Edgardo Fertitta, Matías Rafti, Alberto Albesa, Ethel Flores y Jorge Llanos.
- A mis compañeros y amigos del Departamento de Química General e Inorgánica FBCB que han sabido acompañar y apoyar en todo momento.
- A las autoridades de la FBCB, por permitirme el desarrollo de esta tesis y haberme brindado todos los recursos necesarios y posibilidades para que esto fuera posible.
- A cada una de las personas que han vivido conmigo la realización de esta tesis doctoral, con sus altos y bajos y que no necesito nombrar porque saben que desde lo más profundo de mi corazón le agradezco el haberme brindado todo el apoyo, colaboración, ánimo y sobre todo su amistad.
- A la memoria del Dr. Eduardo J. Bottani.

Mayo, 2013

ABREVIATURA Y SIMBOLOS

A	área o superficie de interfase
A'	potencial de adsorción del soluto puro adsorbido en estado vapor
A_0	potencial de adsorción característico
a_2	actividad del soluto a T constante.
β	constante de similitud (se toma como referencia para el benceno, $\beta = 1$)
c	concentración de soluto en la solución
c_s	concentración de saturación.
$C_{1,1}$	volumen del microporo
$C_{1,3}$	heterogeneidad de la superficie
d	diámetro de poro esférico.
ΔH	entalpía de adsorción
ΔS	entropía del sistema adsorbido
ΔG	energía libre de Gibbs de adsorción
E_0	energía característica relacionada con el tamaño medio de los microporos
G	energía libre de Gibbs.
G^σ	energía libre superficial del adsorbato.
γ	tensión superficial
K_F	constante de capacidad de adsorción relativa de adsorción del adsorbente (Freundlich)
K_H	constante de Henry
K_L	constante de equilibrio (Langmuir)
K_{LF}	constante de equilibrio para sólidos heterogéneos (Langmuir–Freundlich)
K_∞	constante de afinidad de adsorción a una temperatura infinita
K_0	constante de afinidad a la temperatura de referencia T_0

L	tamaño del microporo
m^s	masa del adsorbente
μ_i	potencial químico del componente i
n^a	cantidad de sustancia en la capa adsorbida
n^o	cantidad total de líquido
n_F	cantidad adsorbida en el equilibrio (Freundlich)
$1/n_F$	constante exponencial que indica la intensidad de la adsorción (Freundlich)
n_i	cantidad de componente i
n_i^σ	cantidad de exceso de superficie del componente i
n_{LF}	cantidad adsorbida en el equilibrio (Langmuir–Freundlich)
$1/n_{LF}$	parámetro exponencial de heterogeneidad (Langmuir–Freundlich)
n_{mL}	cantidad de adsorbato por unidad de masa de adsorbente que forma una monocapa de Langmuir
n_{mLF}	capacidad máxima de adsorción de Langmuir–Freundlich
$n_{mLF,0}$	capacidad de saturación a la temperatura de referencia T_0
n_L	cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente en el equilibrio (Langmuir).
p	presión.
θ	ángulo de contacto entre el líquido y la pared del poro.
R	constante de los gases ideales
r_2	concentración superficial por unidad de área
S	entropía.
T	temperatura.
τ	concentración de superficie en exceso

V	volumen
V^a	volumen de la capa adsorbida
V^g	volumen ocupado por el gas a la concentración c^g
V_{ai}^0	cantidad adsorbida expresada como volumen de líquido
z	distancia a una superficie

INDICE DE CONTENIDOS DE LA TESIS

1- INTRODUCCIÓN.....	11
1.1 – Generalidades.....	11
1.2- Fundamentos de la adsorción física de gases sobre sólidos.....	12
1.2.1- Aplicaciones de la adsorción gas-sólido: purificación y almacenamiento de gases. Separación de mezclas de gases.	
1.2.2- Termodinámica de la adsorción en sistemas gas-sólido: generalidades sobre la superficie de Gibbs.	
1.2.3- Factores que influyen en la adsorción gas-sólido	
a) Temperatura	
b) Presión	
c) Naturaleza y área específica de los adsorbentes	
d) Naturaleza y temperatura crítica del adsorbato	
1.3 - Fundamentos de la adsorción en solución.....	33
1.3.1- Aplicaciones de la adsorción en soluciones acuosas: purificación de aguas.	
1.3.2- Termodinámica de la adsorción en solución: modelo de Gibbs	
1.3.3- Factores que influyen en la adsorción en solución	
a) Superficie específica	
b) Naturaleza del adsorbente	
c) Naturaleza del adsorbato	
d) pH	
e) Naturaleza del disolvente	
f) Temperatura	
g) Competencia entre adsorbatos	
1.3.4- Adsorción de no electrolitos	
1.3.5- Adsorción de electrolitos	
1.4 - Equilibrio de adsorción. Las isothermas.....	59
1.4.1- Adsorción de un solo componente	
a) Langmuir	
b) Freundlich	

b.1- *La dependencia de K_F y n_F con la temperatura en la ecuación Freundlich*

c) Sips

c.1- *La dependencia de la temperatura en la ecuación Sips*

c.2- *Calor isostérico y el significado físico del parámetro Q*

d) Otras casos: Brunauer, Emmet y Teller (B.E.T.), Henry, Dubinin-Radushkevich y Dubinin-Astakhov

1.4.2- Adsorción multicomponentes

a) Langmuir

b) Freundlich

c) Potencial de adsorción de Polanyi

d) Solución Adsorbida Ideal

1.5- Cinética de adsorción. Los modelos.....74

1.5.1- Caso homogéneo

1.5.2- Caso heterogéneo. Difusión.

a) En los poros

b) Superficial

c) En paralelo

d) En serie o de “biporos”

e) Relación entre los diferentes tipos

1.5.3- Casos multicomponentes. Difusión y adsorción

a) Independiente

b) Competitiva.

1.6-El Carbón: estructura y preparación.....81

1.6.1 - Generalidades

1.6.2 – Estructura:

a) Estructura física

b) Estructura química

1.6.3 - Propiedades como adsorbentes

1.6.4 - Preparación

1.6.4.1 - Materiales de partida

1.6.4.2 Activación Química

1.7 - El adsorbato: El fenol.....106

1.7.1 Generalidades

1.7.2 Origen y propiedades

1.7.3 Reactividad y estabilidad

1.7.4 Aplicaciones

1.7.5 Exposición ambiental y humana

1.7.6 Toxicidad

1.7.6.1 Factores que afectan a la toxicidad

1.7.6.2 Efectos adicionales de su uso como pesticidas

1.7.7 Metabolismo y biodegradación

1.7.8 Acumulación y persistencia

2- OBJETIVOS.....126

3 – MATERIALES y METODOS.....128

3.1 – Experimental

3.1.1 Isotermas de adsorción de gases sobre sólidos.....128

3.1.2 Método volumétrico.....129

3.1.2.1 Descripción del equipo

3.1.2.2 Método de determinación

3.1.2.3. Análisis del error

3.1.2.4. Ventajas y desventajas de la técnica volumétrica

3.1.3 Método gravimétrico.....135

3.1.3.1 Descripción del equipo

3.1.3.2. Método de determinación

3.1.3.3. Análisis del error

3.1.3.4 Ventajas y desventajas de la técnica gravimétrica

3.1.4 Análisis general de errores comunes a los métodos volumétrico y gravimétrico.....141

3.1.4.1 Medidas de presión y temperatura

3.1.4.2 Problemas cinéticos

3.1.4.3 Problemas con la densidad de la muestra

3.1.5 Isoterma de adsorción de líquidos sobre sólidos (fenol-carbono).....	143
3.1.5.1 Descripción del método	
3.1.5.2 Determinación de la curva de calibración	
3.1.5.3 Obtención de la isoterma de adsorción	
3.1.5.4 Determinación de la química superficial	
3.1.5.5 Obtención de la isoterma de desorción	
3.2 <i>Análisis y descripción teórica</i>	
3.2.1 Caracterización.....	153
3.2.1.1 Superficie Específica	
3.2.2.2 Porosidad: tamaño y distribución de tamaños de poros	
3.2.2 Cálculos mediante el uso de DFT y Dinámica Molecular.....	161
3.2.3 Características del modelo propuesto para describir carbones activados.....	163
3.2.3.1 El modelo del sustrato	
3.2.3.2 Comprobación del modelo usándolo en la separación de gases de efecto invernadero.	
3.2.3.3 Resumen de las potencialidades del modelo empleado	
3.2.4 Cálculo de las entalpías de adsorción en solución.....	188
4 - RESULTADOS y DISCUSIÓN.....	190
4.1 Caracterización de los carbones.....	190
4.1.1 Análisis estándar	
4.1.2 Análisis avanzado	
4.1.3 Discusión	
4.2 Descripción teórica de la adsorción de moléculas aromáticas sobre grafeno.....	205
4.2.1 Aspectos geométricos y energéticos	
4.2.2 El efecto de los grupos superficiales	
4.2.3 El efecto del solvente	
4.2.4 Discusión	
4.3 Adsorción de fenol sobre los carbones activados.....	220
4.3.1 Isotermas de adsorción	
4.3.2 Ajustes de Freundlich en función de la concentración	
4.3.3 Efecto de la presencia de grupos carboxilos en el sustrato	

4.3.4 Adsorción a muy bajas concentraciones	
4.3.5 Adsorción a concentraciones más elevadas y en todo el rango analizado	
4.3.6 Isotermas de desorción	
4.3.7 Discusión	

5- CONCLUSIONES	237
6- RESUMEN	241
7- BIBLIOGRAFÍA	245

1 - INTRODUCCIÓN

1.1 - Generalidades

La adsorción es un fenómeno superficial caracterizado por el aumento de la concentración de un determinado compuesto en una interfase. El compuesto que se concentra en la interfase se denomina **adsorbato**, mientras que el sistema sobre la que se produce la acumulación se denomina **adsorbente**. Este proceso puede ocurrir en una interfase gas-sólido, líquido-sólido, líquido-líquido o gas-líquido.

Desde hace siglos, se han venido utilizando diversos procesos basados en la adsorción. Ya en el antiguo Egipto se empleaba el carbón vegetal para purificar agua con fines medicinales. No obstante, a pesar de estas aplicaciones esporádicas, el fenómeno como tal no fue descubierto hasta el siglo XVIII, cuando en 1773 Scheele observó que el carbón era capaz de retener de forma reversible varias veces su volumen de aire. Posteriormente en 1785, Lowitz observó la capacidad del carbón para decolorar diversos líquidos, estableciéndose las bases experimentales para el uso del carbón vegetal en polvo en la eliminación de malos olores y sabores del agua.

El fenómeno de la adsorción se debe a fuerzas presentes en la superficie del adsorbente. Estas fuerzas son de la misma naturaleza que las existentes en el seno de un líquido o de un sólido, y son motivadas por el desequilibrio de fuerzas que aparecen en la superficie del adsorbente, lo que provoca una fuerza atractiva neta normal a la superficie del mismo.

Atendiendo a la naturaleza de las fuerzas que provocan el fenómeno se acostumbra a distinguir entre dos tipos de adsorción:

- **Adsorción física o fisisorción**
- **Adsorción química o quimisorción**

Adsorción física o fisisorción: se debe principalmente a fuerzas de atracción de Van der Waals. Las moléculas no comparten ni transfieren electrones, por lo que tanto el adsorbato como el adsorbente mantienen su individualidad. Por esta razón, la adsorción es totalmente reversible en el sentido de la recuperación total del adsorbato, pudiendo producirse la desorción a la misma temperatura. La adsorción física no es específica y, en general, progresa hasta la formación de multicapas. El calor de adsorción es bajo,

siendo normalmente del orden del calor de vaporización del adsorbato puro, entre los 5-40 kJ/mol.

Adsorción química o quimisorción: en este caso se producen verdaderos enlaces químicos, entre el adsorbente y el adsorbato, tendiendo el mismo, por lo tanto a ser un fenómeno irreversible. Al contrario de lo que ocurría con la fisisorción, la quimisorción es específica, teniendo lugar solamente en determinadas zonas que se denominan centros activos. Dado que en la quimisorción se producen verdaderos enlaces químicos, los calores de adsorción son del mismo orden de magnitud que los de las reacciones químicas, entre 83.6 y 418 kJ/mol. Además es un proceso activado, lo que provoca que se favorezca con el aumento de la temperatura al contrario de la fisisorción que se incrementa a medida que la temperatura disminuye.

Aunque esta clasificación está ampliamente aceptada, en la práctica existen muchos casos de adsorción intermedia que no pueden ser incluidos en ninguno de los dos tipos anteriores. De hecho, la mayor parte de los fenómenos de adsorción en los que intervienen moléculas orgánicas se producen como resultado de interacciones específicas entre elementos estructurales identificables del adsorbato y adsorbente. Estas interacciones se conocen en la bibliografía como **adsorción específica** (Mattson y col., 1969, 1970) en contraste con la adsorción puramente física. Este tipo de adsorción presenta un intervalo muy amplio de energías de enlace que van desde valores asociados a la adsorción física, hasta valores típicos de la quimisorción. Como ejemplo de adsorción específica se pueden citar los casos de compuestos aromáticos con grupos nitro (-NO₂) o hidroxilo (-OH), (fenoles, nitrofenoles, nitrobencenos, etc.), sobre algunos tipos de carbón activo.

1.2 Fundamentos de la adsorción física de gases sobre sólidos

En general la cantidad adsorbida de un gas aumenta a con el aumento de la presión y con la disminución de la temperatura. Cuando la temperatura es mayor que la del valor crítico del adsorbato, gas hipercrítico, y las presiones son lo suficientemente elevadas (varias atmósferas), se observa que la isoterma de adsorción pasa por un máximo.

La mayoría de los primeros estudios en adsorción física se efectuaron usando materiales carbonosos como adsorbentes, en parte por el interés industrial que presentan y en parte por la gran superficie que poseen (hasta 1000 m²/g) lo que facilitaba la obtención de datos con precisión elevada. Dichos estudios se concentraron en la región de cubrimiento superficial por debajo de la monocapa¹ pues muchos investigadores creían, en esa época, que la formación de multicapas a presiones menores que la de saturación, era un fenómeno raro.

El adsorbato puede ser descrito como un gas ideal sometido a un campo externo generado por el adsorbente. En este caso no es posible la aparición del fenómeno de condensación pues no existen interacciones entre las moléculas del adsorbato.

En el caso de la adsorción física, los sistemas se clasifican según la movilidad que pueda tener el adsorbato sobre la superficie. Existían dos modelos extremos, uno en los que las moléculas estaban fijas o localizadas en determinados sitios de la superficie y otro en los que las moléculas podían trasladarse por toda la superficie. Más tarde se demostró, utilizando argumentos termodinámicos, que en realidad es de esperar una situación intermedia como comportamiento general y no los dos modelos extremos.

Los sistemas de poros en sólidos son de muy variados tipos. Los poros individuales pueden variar mucho en tamaño y forma, aún en un mismo sólido. Una característica de interés para muchos propósitos es el denominado ancho, w , de los poros, es decir, el diámetro de un poro cilíndrico o la distancia entre los planos que forman un poro tipo rendija (slit-shaped). Dubinin propuso una clasificación de los poros de acuerdo a su ancho que ahora ha sido adoptada por la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada). Esta clasificación se muestra en la tabla 1.1

Tabla 1.1: Clasificación de poros según sus dimensiones.

Poros	ancho [nm]
Microporo	< 2
Mesoporo ²	2 – 50
Macroporo	>50

¹Monocapa es la cantidad de adsorbato necesaria para cubrir toda la superficie del adsorbente con una capa uniforme de una molécula de espesor. En general se emplea como unidad al volumen de gas equivalente en CNPT.

² Este término reemplaza a los utilizados en un principio: poros de transición o poros intermedios.

Es conveniente además, subdividir los microporos en ultramicroporos (< 1 nm) y supermicroporos (2-1 nm). Sin embargo, todas estas dimensiones son algo arbitrarias e imprecisas, porque las etapas de llenado de los poros son dependientes del sistema de gas-sólido y de su geometría.

El fundamento de esta clasificación es que, cada uno de los rangos de anchos indicados, está asociado a ciertas características sobre la forma de la isoterma. En el caso de microporos, el potencial de interacción es significativamente mayor que en un poro más ancho debido a la proximidad de las paredes del poro. En los mesoporos se produce el fenómeno de condensación capilar, característica de las isotermas con lazos de histéresis. En el caso de macroporos, éstos son tan amplios que es virtualmente imposible evidenciarlos en la isoterma pues se manifiestan a presiones relativas prácticamente iguales a 1.

Las isotermas de adsorción han sido clasificadas por Brunauer, Deming, Deming y Teller, en categorías o tipos según su forma, clasificación que fue luego adoptada por la IUPAC. En la figura 1.1 se muestran todos los tipos de isotermas, de la I a la VI, donde se han graficado la cantidad adsorbida en función de la presión relativa $x=p/p_0$, donde p es la presión del adsorbato en el equilibrio y p_0 es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción.

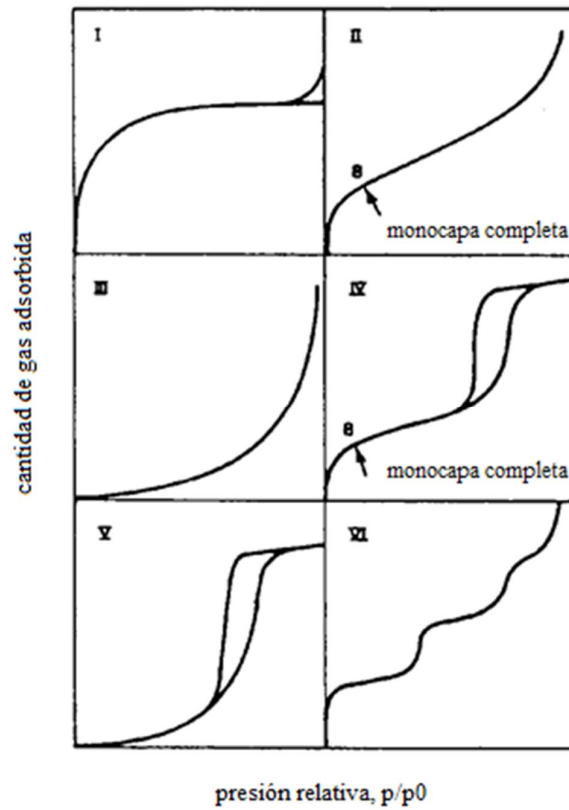


Figura 1.1: Clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) de las isothermas de adsorción adoptada por la IUPAC. *Adaptado de Martín Martínez, J. M., 1988.*

Las isothermas del tipo IV recuerdan a las de tipo II en el hecho de tener un punto de inflexión en la región de p/p_0 bajas, pero en lugar de tender asintóticamente al eje $p/p_0=1$ cambian de dirección y se acercan al eje $p/p_0=1$. Aquí se pueden presentar dos casos (ver figura 1.2): a) la isoterma corta al eje de ordenadas en DE con un ángulo dado; y b) se acerca asintóticamente al eje de ordenadas DG.

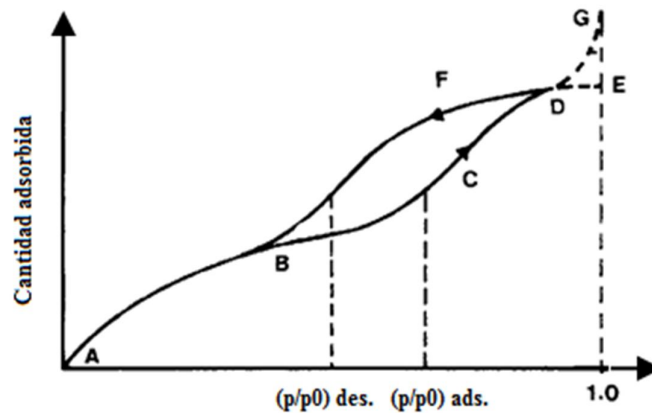


Figura 1.2: Representación esquemática de una isoterma tipo IV con loop de histéresis. *Adaptado de Lowell, 1979.*

Por otra parte, las isothermas tipo IV tienen un loop o lazo de histéresis donde existen dos ramas, la de adsorción y la de desorción y la cantidad adsorbida a una presión relativa dada sobre la rama de desorción es mayor que sobre la rama de adsorción. A partir de la isoterma tipo IV se puede calcular la superficie y la distribución de poros siempre y cuando no exista presencia de microporos.

En general se acepta que las isothermas tipo IV aparecen cuando los poros presentes van desde unas decenas hasta unos cientos de nm de diámetro. En estos poros se supone que se produce la condensación capilar que da lugar a la aparición de la rama DFB de la isoterma y, la rama DG, cuando está presente, se asigna a la condensación en los macroporos (Dubinin) o en los intersticios entre las partículas del sólido.

A lo largo de la rama a bajas presiones, AB; se supone que tiene lugar una adsorción en monocapa sobre las paredes de los poros, de la misma manera que sobre una superficie no porosa. Aquí el proceso es reversible y no hay histéresis. En un punto situado entre A y B, o en algunos casos en el mismo punto B, donde el loop se abre, se completa la monocapa.

Las opiniones difieren sobre que ocurre en la porción BCD, pero la más aceptada es que se forma una multicapa, a menos que el salto sea casi vertical y ambas ramas sean casi paralelas. Nuevamente el proceso es análogo a un sólido no poroso. En el punto D los poros están llenos con adsorbato en un estado similar al líquido. Luego continúa la adsorción por fuera de las partículas y la cantidad adsorbida aumenta lentamente.

Cuando se produce la desorción después de haber alcanzado el punto D, la misma transcurre sobre la rama DFB; el líquido dentro de un poro dado (supongamos que sea cilíndrico y de radio r) comienza a evaporarse desde el menisco que se extiende a través del poro, cuando la presión ha llegado a un valor crítico p_c , dado por la ecuación de Kelvin:

$$\ln \frac{p_c}{p_o} = - \frac{2 \gamma V}{r R T} \cos \theta \quad (1.1)$$

donde p_o es la presión de vapor a la temperatura T , γ es la tensión superficial, V es el volumen molar del adsorbato líquido y θ el ángulo de contacto entre el líquido y la pared del poro.

Lo que se deduce en primera instancia es que el mecanismo de adsorción es diferente al de desorción. Una prueba a favor de lo expresado antes, es que en la rama DE el volumen adsorbido representa el volumen total de los poros y éste debería ser igual para cualquier adsorbato. Esta afirmación está puesta de manifiesto en la regla de Gurvitsch que indica que en el punto de saturación el volumen de líquido adsorbido de distintos adsorbatos es prácticamente constante e independiente del adsorbato. En general las desviaciones no son mayores del 6% tal como se muestra en los ejemplos de las tablas 1.2 y 1.3.

Tabla 1.2: Regla de Gurvitsch para el Fe_2O_3 a 25°C

Adsorbato	$V_s(\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$
Benceno	0.281
Cl_4C	0.270
Cl_3CH	0.282
Ciclohexano	0.295
D_2O	0.302
Etanol	0.300
Tolueno	0.272
$(\text{iso Pr})_2\text{O}$	0.290
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	0.300

Cuando los adsorbatos son de naturaleza semejante el acuerdo es mejor (tabla 1.3)

Tabla 1.3: Regla de Gurvitsch para el Fe_2O_3 a 25°C

Adsorbato	V_s (cm^3g^{-1})
CH_3OH	0.277
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	0.284
n-propanol	0.279
iso-propanol	0.292
n-butanol	0.277

A pesar que las isotermas puedan diferir bastante, los V_s calculados concuerdan muy bien tal como se muestra Tabla 1.4.

Tabla 1.4: Regla de Gurvitsch para distintos adsorbatos sobre el mismo sólido.

Adsorbato	V_s (cm^3g^{-1})
Butano (0°C)	0.0434
Argón (-188°C)	0.0452
N_2 (-196°C)	0.0455

Obviamente para comprobar la ley de Gurvitsch debe estar bien identificado el punto en el cual se completan los poros. Esto es posible en isotermas tipo I y II, mientras que en isotermas III y IV no siempre es factible.

Posteriormente Giles estableció una nueva clasificación, aplicable a sistemas gas-sólido y líquido-sólido (Giles y col., 1960). Este autor distingue cuatro tipos de isotermas dependiendo de la forma del tramo inicial de las mismas, y varios subgrupos dependiendo del tramo final (figura 1.3):

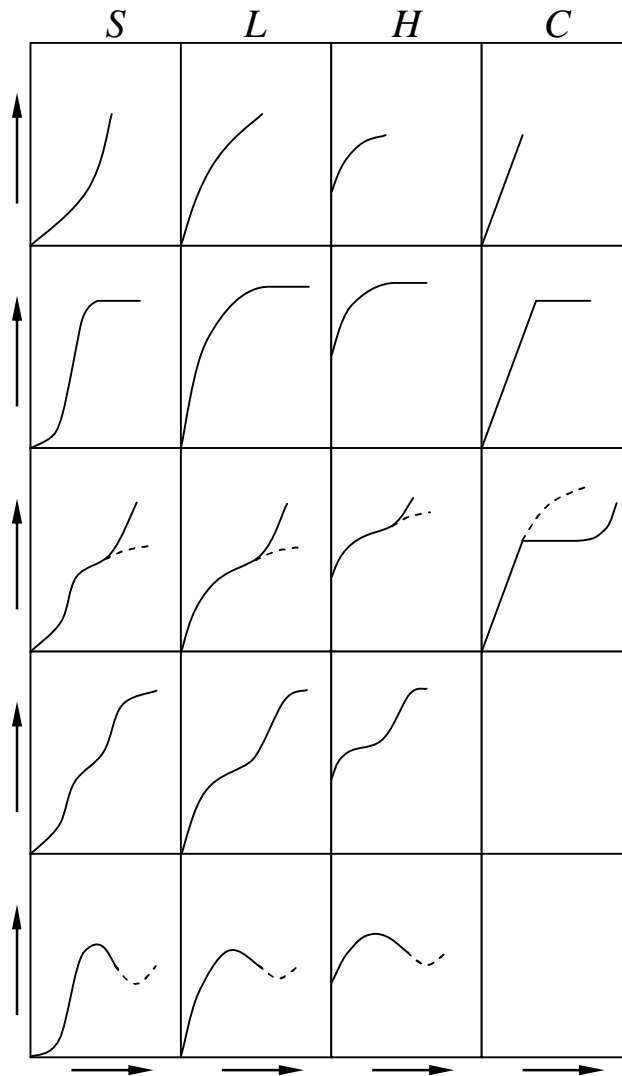


Figura 1.3. Tipos de isothermas. Clasificación de Giles. *Adaptado de Giles, C. H. y col.; 1960*

a) **Isothermas S:** son cóncavas respecto al eje de las ordenadas, por lo que a medida que aumenta la concentración, la adsorción se ve favorecida. Esto es debido a asociaciones laterales entre las moléculas adsorbidas, hecho que se ha dado en llamar **adsorción cooperativa** (West y col., 1952). En la práctica este tipo de isothermas se dan cuando las moléculas del adsorbato son monofuncionales, presentando una moderada atracción intermolecular, que las lleva a disponerse verticalmente sobre la superficie del

adsorbente, y a competir fuertemente por los centros de adsorción con las moléculas de disolvente o de otros adsorbatos.

b) Isotermas L (o de Tipo Langmuir): en la práctica son las más habituales especialmente las pertenecientes al grupo L1. Tienen forma cóncava respecto al eje de las abscisas, por lo que a medida que aumenta la concentración en la fase líquida, la cantidad adsorbida aumenta más lentamente. Se presentan cuando las moléculas adsorbidas no se disponen verticalmente, cuando no existe fuerte competencia por parte del disolvente, o cuando existe fuerte atracción intermolecular entre las moléculas de adsorbato. Muchos derivados fenólicos (fenol, p-nitrofenol, p-clorofenol, etc.) en disolución acuosa sobre carbón activo presentan este tipo de isotermas.

c) Isotermas H (o de alta afinidad): son un caso especial de las isotermas L en el que el soluto tiene tanta afinidad, que en las disoluciones diluidas se encuentra totalmente adsorbido, o prácticamente no se encuentra cantidad detectable del mismo en la disolución. La parte inicial de la isoterma es por tanto casi vertical. Este tipo se presenta en la adsorción de micelas iónicas o moléculas poliméricas, aunque a veces se tratan de iones simples que se intercambian con otros de mucha menor afinidad por el adsorbente, como por ejemplo en la adsorción de iones de pigmentos sulfonados que se intercambian con iones cloro sobre alúmina.

d) Isotermas C (o de partición constante): presentan una forma lineal hasta alcanzar la capacidad máxima de adsorción, donde se produce un cambio brusco a un tramo horizontal. Las condiciones favorables para este tipo de adsorción son: un adsorbente poroso con moléculas flexibles y zonas con diferentes grados de cristalización, y un adsorbato con mucha mayor afinidad por el adsorbente que por el disolvente y, por su forma geométrica, con mayor poder penetrante que éste, en las zonas cristalinas del adsorbente. La forma lineal indica que el soluto está penetrando en zonas inaccesibles al disolvente. Presenta este tipo la adsorción de fenoles en disolución acuosa sobre polipéptidos sintéticos.

Desde un punto de vista práctico resulta más conveniente considerar los siguientes cuatro tipos idealizados de isotermas (figura 1.4), a los que se ajustan razonablemente bien las isotermas más comunes en la práctica (Manes y col, 1969):

a) De equilibrio irreversible: en las que la cantidad adsorbida es constante, y por lo tanto no varía con la concentración en la fase líquida.

- b) De equilibrio favorable: en las que el adsorbente presenta una buena capacidad de adsorción para bajas concentraciones de soluto en la fase líquida, (tipo L de Giles).
- c) De equilibrio lineal: en las que la cantidad adsorbida varía linealmente con la concentración en la fase líquida (tipo C de Giles).
- d) De equilibrio desfavorable: en las que el adsorbente presenta poca capacidad de adsorción para concentraciones bajas en la fase líquida (tipo S de Giles).

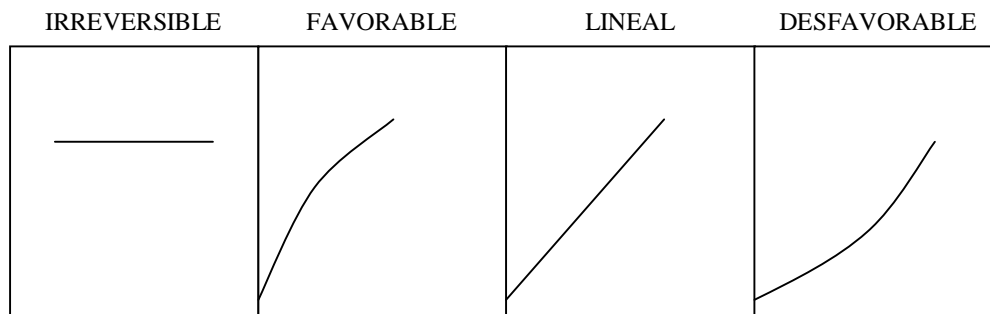


Figura 1.4. Tipos idealizados de isotermas

1.2.1 Aplicaciones de la adsorción gas-sólido: purificación y almacenamiento de gases. Separación de mezclas de gases.

Purificación de gases

Los carbones activados, en sus diferentes formas (granular, polvo, fibra extruida, o tela), se utiliza para la producción de gases puros en la industria química, para reducir gases contaminantes a muy bajas concentraciones en una sola etapa, en la protección contra gases venenosos, en el acondicionamiento del aire, etc. El uso de adsorbentes carbonosos para la purificación de gases, como por ejemplo la eliminación de H_2S , se beneficia por dos importantes propiedades de estos materiales: 1) los carbones activados son catalizadores eficaces para la oxidación directa de H_2S con aire y 2) es un potente adsorbente para los óxidos de azufre. La combinación de estas dos propiedades facilita a nuevas etapas en el proceso industrial, tales como la regeneración del adsorbente y la extracción de los compuestos de azufre.

Los carbones impregnados con materiales cáusticos, tales como KOH y $NaOH$ se utilizan ampliamente para controlar los olores de H_2S y mercaptanos orgánicos en las plantas de tratamiento de aguas residuales. Sin embargo, existe el riesgo de

autoignición, probablemente debido al alto calor de reacción. Alternativamente, la capacidad de adsorción de H₂S se puede mejorar mediante la impregnación de los carbones activados, con compuestos tales como KI o KMnO₄, que promueven la oxidación a azufre elemental. En ambos casos, el proceso de impregnación disminuye la capacidad de adsorción, debido a un bloqueo de los microporos.

Por lo tanto, el desarrollo de un carbono sin impregnación adsorbente para la eliminación de H₂S podría ser de interés. Se ha informado de que la combinación de una distribución de tamaño de poros adecuada y la presencia de grupos polares en la superficie del carbón (oxígeno y fósforo) contribuyen al proceso de retención de H₂S, (Bandosz, T. J., 1999). Estos resultados se han explicado teniendo en cuenta que la adsorción de agua en los grupos superficiales, mejora la oxidación del H₂S a azufre o incluso a ácido sulfúrico.

Los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) son un grupo de compuestos de bajo punto de ebullición, con propiedades químicas diferentes y generalmente tóxicos, que se producen en la industria petroquímica, procesamiento de alimentos, tratamiento de aguas residuales y las industrias electrónicas, tales como el benceno, tolueno, xilenos, hexano, ciclohexano, tiofeno, dietilamina, acetona, acetaldehído y metiletil cetona. Se pueden eliminar por combustión catalítica, pero las bajas concentraciones en el que están presentes en las corrientes gaseosas a tratar, hacen que sea necesario añadir energía para mantener la cámara de combustión a la temperatura de funcionamiento. Para superar esto, se ha propuesto (Meeyoo, V. y col., 1998), un proceso por el que los compuestos orgánicos volátiles se concentran por adsorción y, a continuación son desorbidos y quemados por combustión catalítica. Los VOCs también pueden ser eliminados por procesos de adsorción.

Algunos compuestos orgánicos volátiles, así como de otros contaminantes del aire, se emiten de vehículos automotores. Se pueden presentar en las emisiones de escape de los vehículos, pero también puede ser producido por la emisión de vapores del sistema de combustible.

Los carbones activados requeridos para su uso en estas aplicaciones, deben adsorber vapores de la gasolina de manera eficiente, y también deben ser capaces de liberarlos durante el ciclo de regeneración. Las condiciones de regeneración deben ser suaves, y

la interacción adsorbente-adsorbato no debe ser demasiado fuerte. Los poros más eficaces para este propósito se encuentran en el rango de mesoporos.

(Lillo-Rodenas, M. A. y col., 2005) estudiaron la adsorción de benceno y tolueno en diez carbones activados: dos comerciales obtenidos a partir de madera, un carbón bituminoso activado con vapor, cinco antracitas activados químicamente usando NaOH y KOH y dos carbones bituminosos activados químicamente con NaOH y KOH. Concluyeron que la propiedad más importante que controla la adsorción de estos adsorbatos son los microporos estrechos, <0.7 nm. La eliminación de las funciones oxigenadas de la superficie, mejora la adsorción del benceno y el tolueno, que puede llegar hasta 34 y 64 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para el benceno y tolueno, respectivamente; partiendo de bajas concentraciones de 200 ppmv.

Separación de gases de mezclas.

La separación de gases de mezclas, es un proceso controlado por la distribución de tamaño de poros. Es ampliamente utilizada en la separación de nitrógeno y oxígeno del aire. La preparación del procedimiento implica el uso de numerosos precursores carbonosos y varios métodos de preparación, aunque aquellos que se utilizan industrialmente para la separación de gases componentes del aire, se preparan generalmente a partir de carbones activados con un postratamiento (deposición química de vapor) para reducir su porosidad. Teniendo en cuenta que las moléculas a ser separadas tienen tamaños muy similares (diámetros de 0,346 nm para O_2 y 0,364 nm para N_2), la distribución del tamaño de poros en estos materiales, tiene que ser precisamente adaptada en el rango de 0.3-0.4 nm., en intervalos de 0,02 nm.

Teniendo en cuenta que las zeolitas adsorben preferentemente nitrógeno, se puede producir una corriente rica en O_2 en la salida del dispositivo de separación. La separación de gases de una mezcla, separa los componentes de aire sobre una base cinética. Aunque las isothermas de equilibrio de adsorción para los dos gases son similares, el oxígeno es adsorbido más rápidamente que el nitrógeno.

En las últimas cuatro décadas, ha existido un creciente interés por el desarrollo de nuevas técnicas de separación y purificación, utilizando diferentes adsorbentes. Uno

de los usos principales de la adsorción, es la separación de las impurezas en gases contaminados (Sircar, 2006). Este tipo de análisis puede ser abordado con el uso de las herramientas computarizadas, en el que la subrutina de cálculo de la adsorción en estado de equilibrio, juega un papel importante. La precisión de los valores previstos y la velocidad de los cálculos, se refleja en la pureza de los gases separados. Debido a que la adsorción se ve afectada por los efectos entálpicos, es importante tener en cuenta estos efectos, ya que tienen un impacto importante sobre la eficacia de tales procesos (Nieszporek, 2006).

Predecir el comportamiento de adsorción de mezclas a partir de datos de los componentes puros es muy importante, tanto desde el punto de vista teórico como práctico. La construcción de nuevos modelos de adsorción, ha atraído mucho la atención (Ayappa, 1998), y estos modelos fueron desarrollados tanto para adsorbentes homogéneos (Lee y O' Connell, 1974) como para adsorbentes completamente heterogéneos (Azizian y Bashiri, 2009). Sin embargo, estos estudios son sobre adsorción en monocapas y existen pocos modelos para mezcla de adsorción en multicapas (Kruk y col., 1995; Grabowsk y col., 2000; Woywod y Schoen, 2003). Es evidente que la adsorción es una herramienta versátil para la separación y purificación de mezclas industriales. Sin embargo, en la actualidad, los datos experimentales sobre sistemas mixtos, es limitada. Para hacer frente a esta limitación, los modelos empíricos o teóricos se utilizan para estimar los datos deseados de equilibrio de componentes múltiples en las aplicaciones prácticas.

Las mezclas de metano-dióxido de carbono (CO_2/CH_4) también se pueden separar utilizando carbones activados (Kyotani, 2000). Hay tres aplicaciones principales en las que este proceso es de interés, incluyendo el tratamiento del biogás, que contiene aproximadamente hasta un 50% de CO_2 , la purificación de gas natural, que puede contener hasta 12% de CO_2 , y la recuperación terciaria de petróleo, donde el efluente gaseoso contiene relaciones CO_2/CH_4 variables.

Como para el aire, la separación de metano a partir de dióxido de carbono se basa en la cinética de la adsorción, la molécula más pequeña CO_2 (0.33 nm) se adsorbe más rápido que la molécula CH_4 ligeramente más grande (0.40 nm).

Al describir la adsorción de CO₂, CH₄ y sus mezclas binarias en carbones activados, se permite enfocar algunos problemas interesantes de la investigación actual. Desde el punto de vista tecnológico, tanto el CO₂ como el CH₄, se han relacionado con el efecto invernadero. La tecnología para controlar las emisiones de CO₂ implica adsorción preferente de mezclas gaseosas. Además, las mezclas de hidrocarburos con CO₂ en la producción del gas natural, también son un componente importante en la tecnología de recuperación mejorada del petróleo. Sin embargo, todavía es muy difícil evaluar la capacidad de adsorción del carbón activado en técnicas de separación debido al problema no trivial de la predicción de comportamiento de adsorción en las mezclas. Lo que constituye un interesante aporte, es un modelo adecuado para la estructura interna de carbón activado. Si la estructura interna de un carbón activado específico podría ser modelada, entonces sería posible lograr la predicción de la adsorción mediante simulación molecular.

(Albesa y col., 2013) describen un modelo de carbón nanoporoso basado en unidades de moléculas poliaromáticos con diferente número de anillos para estudiar la adsorción de CO₂ y CH₄ puros, mezclas equimolares y realizar cálculos de calores isostéricos en estos modelos de sustratos mediante simulaciones de Monte Carlo. Los resultados se analizaron en el marco del modelo de proceso dual de Langmuir (DPL) y la teoría de solución adsorbida ideal. Se encontró que ambos métodos predicen las isothermas de adsorción de mezclas sobre la base de datos de los componentes puros, con una precisión razonable. Se ha demostrado que el calor isostérico y selectividad de una mezcla están íntimamente relacionados. El modelo DPL no predice el valor numérico correcto para las diferentes selectividades, sin embargo, predice el comportamiento correcto de la mezcla en la adsorción, lo cual es muy útil para la evaluación rápida de sistemas adsorbato-adsorbente desconocidos.

Almacenamiento de metano

La inestabilidad en los mercados petroleros y el aumento de los problemas ambientales, han estimulado la investigación de combustibles alternativos para su transporte. Entre ellos, el gas natural se ha convertido en una opción prometedora tanto desde el punto de vista económico y ambiental. Por un lado, es un combustible natural

abundante y por lo tanto, atractivo comercialmente. Por otra parte, se compone principalmente de metano (85-95%), hidrocarburos superiores, nitrógeno y dióxido de carbono, y por lo tanto tiene características inherentes relacionadas con la combustión limpia y un efecto menos adverso sobre el medio ambiente, con la emisión de niveles bajos de contaminantes (hidrocarburos, óxidos de azufre y de nitrógeno, etc), por unidad de energía suministrada.

El principal problema que surge cuando se utiliza gas natural como combustible en los vehículos móviles, es su almacenamiento. A pesar de que tiene una mayor proporción de hidrógeno con respecto al carbono, comparado con otros combustibles; tiene también una mayor energía por unidad de masa y no se puede almacenar con la misma densidad (Cook, T. L. y col., 1999). En una primera aproximación, el gas natural puede almacenarse convenientemente en una gran escala en forma de líquido (gas natural licuado) en su punto de ebullición normal (112 K) a presión atmosférica. Un segundo enfoque es el uso de gas natural comprimido (GNC). Hay un posible mercado mundial de vehículos alimentados por GNC a presiones de hasta 20 MPa y temperatura ambiente. El gas natural también se puede almacenar si está adsorbido sobre un material adecuado tal como el carbón activado, a una presión relativamente baja (Cook, T.L. y col., 1999). El gas natural adsorbido, se almacena a presiones que van desde 3,5 hasta 4,0 MPa, con la ayuda de un adsorbente. La densidad del gas natural en la fase adsorbida es mucho mayor que en la fase gaseosa, y esto compensa el espacio en el contenedor de almacenamiento ocupado por el sólido. Si se emplean adsorbentes adecuados, es posible llegar a la misma condición con el gas natural adsorbido a presiones relativamente bajas (3,5 MPa) y con gas natural comprimido a presiones mucho más altas (20 MPa). Es evidente que los costos del sistema de almacenamiento y los riesgos potenciales de uso, se reducen considerablemente, lo que hace más competitivo las formas de transporte del gas natural.

Los esfuerzos, se han dirigido a la búsqueda de un material poroso adecuado para mejorar aún más el almacenamiento. Los requisitos para que un adsorbente tenga capacidad de almacenamiento óptima están bien establecidos, siendo los más importantes la elevada microporosidad y alta densidad (Menon, V. C. y Komameni, S., 1998).

En esta aplicación el metano, el componente principal del gas natural, se adsorbe a la temperatura ambiente, por encima de su temperatura crítica (191 K). La adsorción de gases supercríticos tiene lugar predominantemente en los poros que son menores a dos o tres diámetros moleculares de ancho (Chen, X. S. y col., 1997). Al aumentar el ancho de los poros, las fuerzas responsables de la adsorción disminuyen rápidamente. Por lo tanto, los poros mayores de 2 nm (meso y macroporos) no son útiles para mejorar de almacenamiento de metano, aunque pueden ser necesarias para el transporte dentro y fuera de los microporos. Para mejorar el almacenamiento por adsorción, la fracción de microporos se debe maximizar. Con el fin de maximizar la capacidad de entrega a presiones ambientales, tiene que existir una contribución en el ancho de poro de alrededor de 0,76 nm. (más grande que el espesor de dos moléculas de metano). Simulaciones Monte Carlo con el conjunto Gran Canónico realizadas para el gas natural adsorbido sobre carbón activado, han demostrado que el tamaño de poro óptimo es de 0,76 nm. (Rodríguez Reinoso, F y Sepúlveda-Escribano, A.; 2001)

Hay muchos adsorbentes que podrían encajar con estos requisitos (alta microporosidad, alta densidad y mínimo espacio entre partículas). Los carbones activados, con elevados volúmenes de microporos, han demostrado la mayor promesa. Además, tienen otras propiedades que podrían mejorar el almacenamiento de metano. Los carbones activados tienen bajos calores de adsorción, que evitan un calentamiento excesivo o de enfriamiento del recipiente de almacenamiento durante los ciclos de adsorción-desorción. Además, son principalmente hidrofóbicos, por lo que la competencia entre el agua y el metano por los sitios de adsorción, se reduce al mínimo. Además, los costos de los carbones activados son del mismo orden que las zeolitas y poseen poros en forma de ranura, cuya importancia se muestra en la figura 1.5, que muestra el efecto del tamaño de poro y la forma en la densidad de empaquetamiento de las moléculas esféricas, tales como las de metano.

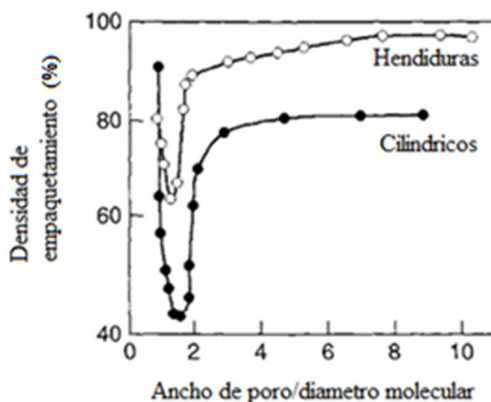


Figura 1.5 Empaquetamiento de moléculas esféricas en cilindros y hendiduras estrechas. *Adaptado de Rouquerol, F. y col., 1999 y Rodríguez Reinoso, F y Sepúlveda-Escribano, A.; 2001*

1.2.2 Termodinámica de la adsorción en sistemas gas-sólido: generalidades sobre la superficie de Gibbs.

Un sistema de adsorción contiene dos fases macroscópicas: una gaseosa y otra fase sólida. Para adsorbentes típicos tales como zeolitas o carbón activado, la adsorción ocurre en el interior del adsorbente en la región de los microporos, mesoporos y macroporos.

Con el fin de dividir las moléculas adsorbidas y sus propiedades en dos fases, es necesario distinguir moléculas adsorbidas de moléculas en la fase gaseosa. Una molécula de metano situada dentro de un microporo de 4 Å de su superficie interna, razonablemente se puede clasificar como adsorbido. Una molécula de metano situada a una distancia de 100 Å de la superficie del adsorbente se puede considerar perteneciente a la fase de gas. La ambigüedad surge en los casos intermedios: una molécula de metano situada a una distancia de 10 Å de la superficie del sólido adsorbido. Afortunadamente, el problema de definir un límite entre las fases adsorbida y la gas, fue resuelto por Gibbs (1928), cuya solución fue la de proponer la construcción de una superficie matemática divisoria entre las dos fases. Sobre esta base, a continuación se desarrollarán los conceptos necesarios para la comprensión de la adsorción en sistemas gas-sólido. En apartados posteriores se profundizará sobre estos aspectos, para el sistema objeto de esta tesis (líquido-sólido) y las deducciones termodinámicas que de este análisis se deducen. Sin contar con ninguna información previa sobre la estructura de la capa adsorbida, se podría suponer que la concentración local, c ($= dn/dV$), del componente absorbible,

disminuye progresivamente con el aumento de la distancia, z , a partir de la superficie del adsorbente; en distancia $z = t$, esta concentración alcanza el valor constante en la fase gas, C_g . Esta forma de hipótesis de variabilidad de concentración local se muestra esquemáticamente en la figura 1.6 a, donde también se identifican tres zonas: I, II y III.

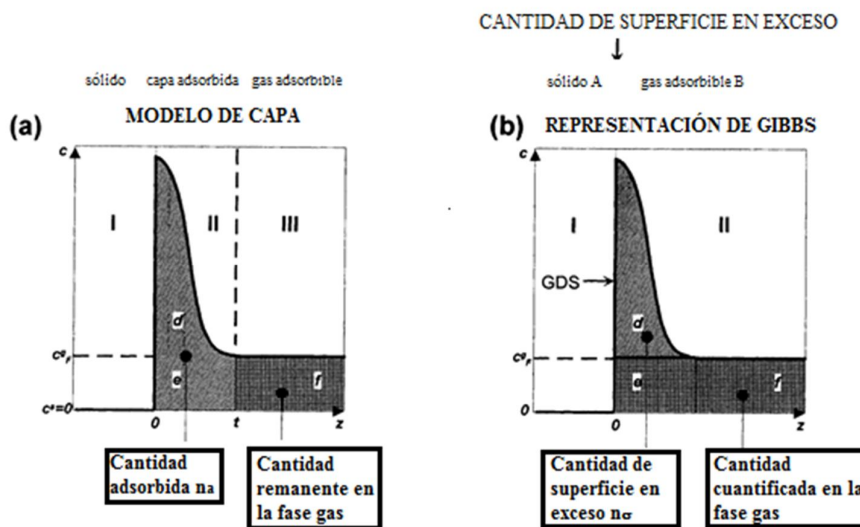


Figura 1.6 Representación de Gibbs de la cantidad de superficie en exceso. c , concentración local dn / dV de gas adsorbible; z , distancia desde la superficie. *Adaptado de Rouquerol, F. y col., 1998.*

Vamos a suponer que no hay penetración de gas en el sólido (es decir, no hay absorción) de manera que la zona I está ocupada únicamente por el adsorbente y por lo tanto, la concentración en el sólido, $C_s = 0$. En la zona III, el gas adsorbible es a suficiente distancia de la superficie sólida que tiene una concentración uniforme, C_g , y aquí $z > t$. En esta región, la concentración es dependiente sólo en la presión de equilibrio y la temperatura. En la figura 1.6 a, la zona II es la "capa adsorbida", el cual es una región intermedia confinada dentro de los límites $z = 0$ y $z = t$. Aquí, la concentración local, c , es mayor que la concentración del gas en la zona III y depende de z .

Se deduce de esta imagen simple de que el volumen, V^a , de la capa adsorbida se puede expresar como el producto de la zona interfacial, A , y el espesor, t , así:

$$V^a = At$$

Se puede definir la cantidad adsorbida, n^a , de la sustancia en la capa adsorbida como

$$n^a = \int_0^{V^a} c \, dV$$

En la figura 1.6 a, n^a , es equivalente a la zona rayada (d + e).

La cantidad total, n , de la sustancia adsorbible en todo el sistema puede ser dividido en dos partes, la cantidad adsorbida y la cantidad remanente en la fase gas:

$$n = A \int_0^t c \, dz + c^g V^g$$

donde el volumen ocupado por el gas a la concentración c^g es V^g , por lo tanto

$$n^a = n - c^g V^g \quad (1.2)$$

Es evidente que la evaluación exacta de n^a requiere un buen conocimiento del valor exacto de V^g o de la variación de la concentración local, c , con respecto a z . En la práctica, no es fácil de alcanzar cualquiera de estos requisitos, y Gibbs propone un enfoque alternativo, consistente en el uso del concepto de "exceso superficial" para cuantificar la cantidad adsorbida. La comparación se hizo con un sistema de referencia, que se divide en dos zonas (A, de volumen $V^{s,0}$ y B, de volumen $V^{g,0}$) por una superficie imaginaria-la superficie divisoria Gibbs (o GDS) - que está colocada en paralelo a la superficie del adsorbente. El sistema de referencia V ocupa el mismo volumen que el sistema real, de forma que

$$V = V^{s,0} + V^{g,0} = V^s + V^a + V^g$$

En el sistema de referencia la concentración de la fase gaseosa permanece constante en el volumen $V^{g,0}$, es decir, hasta el GDS. Esto se muestra en forma gráfica en la figura 1.6 b. En este modelo, la cantidad en exceso superficie, n^σ , representado por el área rayada d, se define como la diferencia entre la cantidad total, n , del adsorbato (área rayada y cruzada) y la que estaría presente en el volumen $V^{g,0}$ del sistema de referencia, si la concentración de equilibrio final c^g fueran constantes hasta el GDS (área cruzada e + f). Así:

$$n^\sigma = n - c^g V^{g,0}$$

Es conveniente (aunque, no necesario), para la buena interpretación física de los datos, localizar exactamente la GDS en la superficie del adsorbente empleado, de modo que $V^{g,0} = V^a + V^g$. Esto es lo que se muestra en la figura 1.6 b.

En estas condiciones:

$$n^{\sigma} = n - c^g V^g - C^g V^a$$

Combinando con la ecuación (1.2), se obtiene:

$$n^a = n^{\sigma} + c^g V^a$$

En la figura 1.6 b, la cantidad en exceso n^{σ} está representado por el área rayada d, mientras que la cantidad adsorbida n^a , que también incluye el término $c^g V^a$, se representa en la figura 1.6 a por área (d + e).

En general, las condiciones experimentales son tales que la concentración final, c^g , del gas es pequeña y el volumen V^a de la capa adsorbida es insignificante en comparación con el volumen de gas V^g . En estas condiciones:

$$n^a \approx n^{\sigma}$$

Sin embargo, a alta temperatura o presiones, puede ser necesario hacer algún ajuste por la diferencia entre estas dos cantidades.

Las cantidades n^a y n^{σ} son cantidades extensivas, lo que dependerá de la extensión de la interface. La "concentración de superficie en exceso", τ , es una cantidad intensiva, que se define como

$$\tau = n^{\sigma} / A$$

donde el área superficial, A, está asociado con la masa, m^s , del adsorbente. La superficie específica es por lo tanto

$$a = A / m^s$$

lo que normalmente se mide y se registra es la cantidad de superficie específica exceso n^{σ}/m^s , donde

$$\frac{n^{\sigma}}{m^s} = \tau a$$

Como ya hemos visto, n^{σ}/m^s es dependiente de la presión de equilibrio, p, y la temperatura del adsorbente, T. En la práctica habitual consiste en mantener una temperatura constante y, a la relación:

$$\frac{n^{\sigma}}{m^s} = f(p)_T$$

es la isoterma de adsorción.

Para mayor simplicidad, en ocasiones se adopta el símbolo n para denotar la cantidad de superficie específica exceso n^σ/m^2 . También, por conveniencia, esta cantidad se refiere a menudo como la cantidad adsorbida.

La representación Gibbs provee una manera simple y clara dar cuenta de la transferencia asociada con el fenómeno de adsorción. La misma se utiliza para definir el exceso de cantidades en la superficie, que se presupone asociado con el GDS, para cualquier otra cantidad termodinámica relacionada con la adsorción. De esta manera, la energía de la superficie en exceso (U^σ), entropía (S^σ) y la energía de Helmholtz (F^σ), se define fácilmente (Everett, 1972), como:

$$U^\sigma = U - U^g - U^s$$

$$H^\sigma = H - H^g - H^s$$

$$S^\sigma = S - S^g - S^s$$

$$F^\sigma = F - F^g - F^s$$

donde U , H , S y F se refieren a todo el sistema de adsorción en el equilibrio (de volumen total V y superficie total de la interfase sólido-gas A); U^s , H^s , S^s y F^s refieren al sólido adsorbente (zona I en la figura 1.6 b); U^g , H^g , S^g y F^g refieren al gas adsorbido. En relación con U^σ y H^σ , cuando la entalpía se define en la forma estándar ($H = U + pV$), los resultados de la representación Gibbs en una simplificación útil, ya que el exceso de volumen de superficie $V^\sigma = 0$ y podemos escribir $U^\sigma = H^\sigma$.

1.2.3 Factores que influyen en la adsorción gas-sólido

Los factores que influyen en la adsorción de gases sobre superficies sólidas, son: temperatura, presión, naturaleza y área de la superficial del adsorbente y naturaleza y temperatura crítica del adsorbato.

- a) **Temperatura:** la cantidad de gas adsorbido sobre la superficie de un sólido, disminuye con el aumento en la temperatura. La adsorción-desorción de las moléculas de gas sobre la superficie del sólido, se realizan simultáneamente con la creación de un equilibrio dinámico. Este equilibrio es influenciado por la

temperatura, y a medida que la temperatura aumenta la cantidad de gas adsorbido disminuye, dando un proceso exotérmico.

- b) **Presión:** a temperatura constante, la adsorción de un gas sobre la superficie del sólido aumenta con el incremento de la presión.
- c) **Naturaleza y área específica de los adsorbentes:** un mismo gas se adsorbe de manera diferente, en sólidos distintos, a una misma temperatura. Cuanto mayor es el área superficial del adsorbente, mayor es la cantidad de gas adsorbido. Así, sólidos con estructuras altamente porosas tienen grandes áreas superficiales y por lo tanto son buenos adsorbentes. En general, el grado de adsorción aumenta con un aumento del área superficial del sólido y también al aumentar la presión a una dada temperatura.
- d) **Naturaleza y temperatura crítica del adsorbato:** la adsorción de gases distintos en un adsorbente dado se lleva a cabo de diferentes maneras. Las cantidades adsorbidas se han encontrado que son mayores, cuando el gas presenta una temperatura crítica superior, lo cual se explica sobre la base de que las fuerzas intermoleculares que influyen en la temperatura crítica del gas, también lo hacen en la adsorción.

1.3 - Fundamentos de la adsorción en solución

La adsorción líquido-sólido difiere del gas-sólido en que la solución contiene al menos dos componentes (disolvente y soluto) que pueden formar una capa compacta en la superficie del adsorbente. Debido a esto, no existen zonas vacías en la superficie del sólido y sólo es posible la sustitución de moléculas de un componente por otro.

La adsorción líquido-sólido es compleja puesto que las fuerzas de interacción no son sólo adsorbente-adsorbato, sino que también intervienen fuerzas de interacción adsorbato-disolvente, adsorbente-disolvente y adsorbato-adsorbato. Este hecho motiva que la afinidad de un compuesto por un adsorbente determinado dependa también del disolvente en que se encuentre disuelto.

Por ejemplo, en la adsorción de compuestos orgánicos de series homólogas se observa una regularidad en las cantidades adsorbidas. Este hecho, conocido como **regla de Traube**, muestra la importancia de las fuerzas de interacción adsorbente-adsorbato. Sin embargo, debido a las interacciones adsorbato-disolvente, este orden de adsorción puede invertirse dependiendo del carácter polar del disolvente. La influencia del adsorbente y del disolvente ha sido puesta de manifiesto en la adsorción de orto, meta y p-nitrofenoles en soluciones de metanol o benceno sobre carbón y alúmina, (Tamamushi, 1983). Este autor observó que los derivados meta, con mayor momento dipolar, eran los que mejor se adsorbían sobre alúmina (polar) a partir de disoluciones de benceno (apolar), mientras que los derivados orto, con menor momento dipolar, se adsorbían preferentemente sobre carbón (apolar) a partir de disoluciones de metanol (polar).

Las interacciones adsorbato-adsorbato han sido puestas de manifiesto por el mismo autor que observó que la adsorción de algunos surfactantes iónicos (electrólitos parafínicos de cadena larga) sobre alúmina presentaba isothermas en forma de S o sigmoideas. Esto era debido a que la adsorción tenía lugar en dos etapas. En la primera habría una adsorción monomolecular, al ser atraídos los grupos polares de las moléculas por los centros activos de la alúmina, mientras que en la segunda se formarían más capas debido a las fuerzas de Van der Waals entre las cadenas no polares de las moléculas.

De todo lo expuesto se puede deducir que la adsorción se ve favorecida cuanto menor es la afinidad del adsorbato por el disolvente y mayor lo es por el adsorbente.

Más recientemente (Groszek, 1997), puso de manifiesto la reversibilidad o irreversibilidad de la adsorción de metales pesados en soluciones diluidas sobre carbones grafiticos. El trabajo muestra que, en todos los casos, una proporción significativa de solutos es adsorbida irreversiblemente, al mismo tiempo que la adsorción reversible del soluto también tiene lugar. Estos efectos fueron más pronunciados para la adsorción de carbones activados que contienen entre el 2 al 5 % de su superficie en la forma de sitios hidrofílicos y generalmente los calores de adsorción irreversibles son muy altos.

También (MacDonald, 2001) estudió el proceso de remoción del fenol en soluciones acuosas adsorbido sobre carbones con distintas propiedades superficiales.

Este estudio lo realizó con un calorímetro de flujo y la superficie de carbón se oxidó, fue luego clorada y tratada con etileno. Se midió la entalpía de adsorción de fenol y se determinó que las alteraciones superficiales en el carbón, deben ser importantes para tener una influencia significativa sobre la misma.

1.3.1. Aplicaciones de la adsorción en soluciones acuosas: purificación de aguas.

El uso de carbón en el tratamiento de agua potable se cree que data de más de 4000 años, ya que hay pruebas arqueológicas y escritos que la filtración empleando carbón fue utilizada para mejorar el sabor del agua potable hace alrededor de 2000 años aC. En los tiempos modernos y desde la década de 1920, el carbón activado se ha utilizado conjuntamente con los procesos de tratamiento convencional de agua, para mejorar la calidad estética (sabor, olor, color) y reducir la probabilidad que potencialmente compuestos tóxicos lleguen al consumidor (Sontheimer y col., 1988).

El carbón activado se utiliza a menudo para hacer frente a los problemas de calidad del agua. El carbón activado se utiliza generalmente en las plantas de tratamiento de agua potable en dos formas, el carbón activado en polvo (PAC) y carbón activado granular (GAC). A continuación se describirá el aporte de interés que ofrece en este tipo de aplicación el PAC, por haber sido el utilizado en el desarrollo de esta tesis.

El objetivo del uso de PAC en polvo es a menudo la eliminación de sabores desagradables, olores o, en algunos casos, toxinas producidas por las algas verde-azules (cianobacterias). En Europa y los Estados Unidos, PAC también se utiliza para ayudar a controlar los altos niveles de pesticidas u otros microcontaminantes industriales en la fuente de agua. El PAC se puede añadir antes de la coagulación, en el agregado de productos químicos o durante la etapa de sedimentación, antes de la filtración con arena.

El PAC se elimina del agua durante el proceso de coagulación, si es agregado previamente, o a través de la filtración si se agrega después. Como su nombre indica, el PAC se encuentra en forma de partículas, con un tamaño generalmente entre 10 y 100 μm de diámetro. Por lo general se dosifica como lodo mezclado con agua, y las cantidades pueden variar desde 2 a más de 200 mg de carbón activado en polvo por litro de agua.

Sin embargo, el extremo superior de este rango no es de uso común durante un período prolongado debido al costo y la dificultad de manejar grandes cantidades de carbón en polvo. Una de las ventajas de la PAC es que puede ser aplicado por períodos cortos, cuando surgen problemas, y luego cesar su agregado cuando no se necesita.

Problemas que pueden surgir de forma periódica se deben por ejemplo a metabolitos de algas o derrames accidentales de productos químicos industriales. Una de las mayores influencias sobre la eficacia del PAC es el tiempo de contacto, es decir, el momento en que el PAC se encuentra en suspensión, permitiendo la difusión eficaz de la mayor parte del compuesto a la superficie de la partícula del carbón. En una planta de tratamiento de agua convencional, esto dependerá del punto de aplicación, y el flujo hidráulico. Al aumentar el tiempo de contacto, el PAC se puede utilizar en combinación con la filtración de membrana. En este proceso, el carbón se añade previo a la filtración por membrana, por lo general una micro o ultrafiltración de membrana (tamaño de los poros en el rango de 0,1 a 10 y 0,001 a 0,1 μm , respectivamente) para eliminar los contaminantes en cuestión. El buen uso en cuanto a costo-beneficio de los PAC, depende de la aplicación de la dosis correcta para reducir el compuesto que interesa eliminar.

Para que la adsorción tenga lugar, varios pasos deben ocurrir. Estos son:

1. Difusión masiva de la partícula en la superficie
2. Difusión a través de la capa límite en la superficie externa del carbón
3. Difusión a través de la estructura porosa en los sitios de adsorción más favorables
4. Adsorción.

Estos pasos estarán influenciados por una serie de factores. El paso 1 se ve afectado por las dimensiones y forma moleculares. Con suficiente agitación estos efectos se reducen al mínimo. El paso 2 también podría verse afectado por las dimensiones y forma moleculares, aunque en general se considera que son rápidos en condiciones de agitación suficiente. Paso 3 se ve afectado por la estructura de poros, tanto externa como interna, y las dimensiones y forma moleculares y el paso 4 es generalmente considerado como instantáneo.

En situaciones prácticas en el tratamiento de agua potable, el paso 3 es más probable que sea el determinante de la velocidad.

Uno de los principales usos del carbón activado es la eliminación de productos químicos presentes en el medio ambiente debido a la actividad humana. Éstos incluyen pesticidas, químicos industriales y farmacéuticos, y productos de cuidado personal que puede entrar en las fuentes de agua potable, mediante la reutilización indirecta del agua residual tratada. Este último, así como algunos pesticidas, son especialmente preocupantes ya que muchos son conocidos por que actúan como disruptores endocrinos.

En muchas partes del mundo, es una práctica común, liberar el agua tratada a las vías navegables. Como resultado, muchos productos farmacéuticos (como antibióticos y medicamentos hormonales) y productos de cuidado personal como jabones, champús y lociones hidratantes (por ejemplo, sustancias que contienen fenoles y ftalatos), están presentes en fuentes de agua potable. Estos, en poco tiempo, tienden a convertirse en un problema importante para la industria del agua potable y es conocido que pueden perturbar el sistema endocrino de los animales, incluyendo seres humanos.

Otro uso importante del carbón activado es la eliminación de sabores y olores que, aunque no son un problema de salud, son de preocupación para los consumidores, y da lugar a quejas ante las autoridades encargadas del suministro y control de calidad del agua. En menor grado, pero muy importante, el uso de carbón activado está dirigido a la eliminación de metabolitos tóxicos de algas verde-azuladas (cianobacterias). Estos compuestos pueden causar una serie de enfermedades incluyendo hepáticas y daños en el sistema nervioso. A pesar que no están presentes en altas concentraciones en la mayoría de las aguas, son de gran importancia para la Industria, por sus efectos adversos para la salud.

1.3.2 - Termodinámica de la adsorción en solución: modelo de Gibbs

La termodinámica de la adsorción fue originalmente formulada por Gibbs en 1878. Aunque se dedicó al estudio de la adsorción en la interfase gas-líquido, sus métodos y resultados son aplicables tanto a la adsorción gas-sólido como líquido-sólido.

El modelo considerado por Gibbs para el análisis termodinámico consiste en dos fases separadas por una superficie interfacial (figura 1.7). Esta superficie se denomina **superficie de Gibbs**, delimita una capa interfacial imaginaria, conocida como **fase superficial o capa interfacial**, que es paralela a las superficies que delimitan la fase

sólida y líquida. El seno de la fase líquida se considera homogénea hasta la fase superficial. La interfase definida de esta manera posee un área A , pero carece de espesor, es estrictamente bidimensional y en ella la concentración es uniforme y distinta de la existente en el seno de la disolución. El adsorbente se considera que es termodinámicamente inerte. Con estas hipótesis las moléculas adsorbidas se pueden considerar como una fase distinta y el efecto del adsorbente se limita a la creación de un campo de fuerzas. Por lo tanto, se considera un sistema que está dividido en dos partes, la primera de ellas es la que está bajo la influencia de las fuerzas superficiales (fase superficial, σ), y la segunda es el seno de la disolución que está libre de efectos superficiales (Molinera, J. S.; 1990).

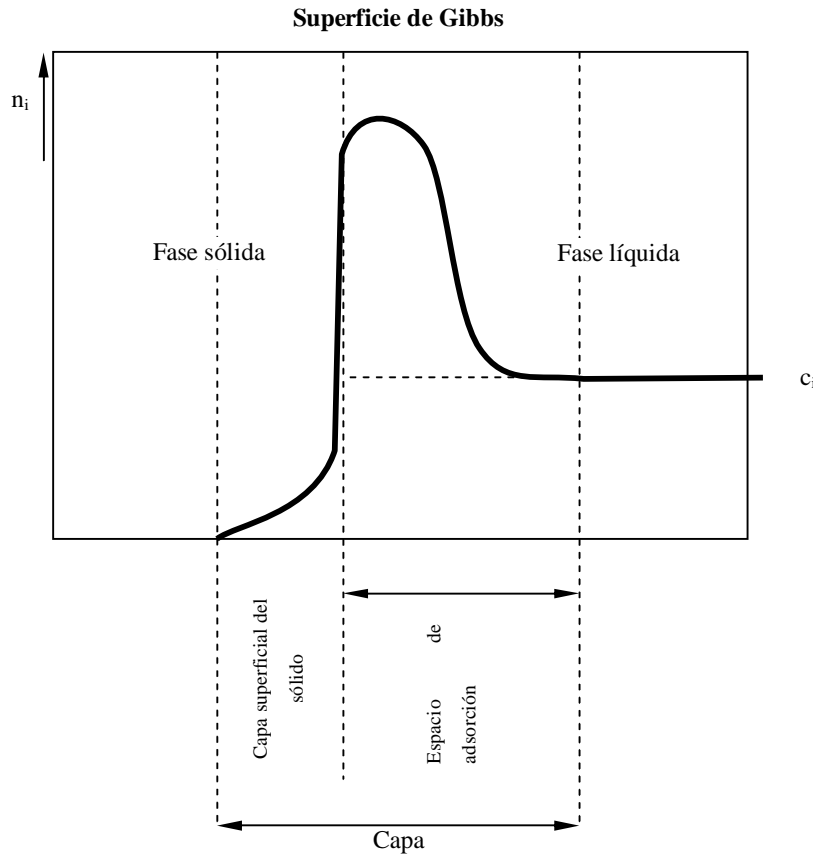


Fig. 1.7. Representación de la Superficie de Gibbs para un sistema fluido-sólido. (n_i , c_i : concentraciones de adsorbato en la fase sólida y líquida, respectivamente). *Adaptado de Molinera, J. S.; 1990*

Para un sistema de dos componentes, la energía libre de Gibbs viene dada por la siguiente expresión:

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 \quad (1.3)$$

donde μ_i y n_i son el potencial químico y el número de moles del componente i respectivamente.

Recordemos también que la energía libre de Gibbs, para un sistema con n componentes tiene la siguiente expresión:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (1.4)$$

donde S es la entropía, p la presión, T la temperatura y V el volumen.

Para tener en cuenta un posible cambio de la energía libre debido a un aumento o disminución de la superficie expuesta, es necesario introducirla. Así pues, la energía libre superficial G^σ del adsorbato queda:

$$G^\sigma = \gamma A + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 \quad (1.5)$$

es decir se obtiene añadiendo a la ecuación (1.3) el término γA donde γ es la tensión superficial y A el área del adsorbato.

Diferenciando la ecuación anterior, se obtiene:

$$dG^\sigma = \gamma dA + Ad\gamma + \mu_1 dn_1 + n_1 d\mu_1 + \mu_2 dn_2 + n_2 d\mu_2 \quad (1.6)$$

Análogamente añadiendo el término γA a la ecuación (1.4) se obtiene:

$$dG^\sigma = -SdT + VdP + \gamma dA + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (1.7)$$

restando las ecuaciones (1.6) y (1.7) se llega a:

$$SdT - VdP + Ad\gamma + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (1.8)$$

a T y p constantes se tiene:

$$Ad\gamma + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (1.9)$$

Si n_1^0 y n_2^0 son los números de moles de solvente y soluto en el seno de la disolución que corresponden a n_1 y n_2 en la fase superficial, de acuerdo con la ecuación de Gibbs-Duhem se cumple que:

$$n_1^0 d\mu_1 + n_2^0 d\mu_2 = 0 \quad (1.10)$$

Multiplicando esta ecuación por n_1/n_1^0 y restándola de la ecuación (1.9) se obtiene:

$$Ad\gamma + (n_2 - n_1 n_2^0 / n_1^0) d\mu_2 = 0 \quad (1.11)$$

Reordenando términos se llega a:

$$-\frac{d\gamma}{d\mu_2} = \frac{n_2 - n_1 n_2^0 / n_1^0}{A} \quad (1.12)$$

A partir de la ecuación (1.12) se obtiene:

$$-\frac{d\gamma}{d\mu_2} = \frac{n_2^\sigma}{A} = r_2 \quad (1.13)$$

donde n_2^σ es la cantidad de exceso, o adsorción relativa del soluto respecto al disolvente (Molinera, 1990) y r_2 es la concentración superficial por unidad de área. Si despejamos r_2 de la ecuación anterior se obtiene:

$$r_2 = -\frac{d\gamma}{d\mu_2} \quad (1.14)$$

μ_2 puede expresarse como:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 \quad (1.15)$$

donde a_2 es la actividad del soluto en la solución a T constante. Si diferenciamos la ecuación anterior se obtiene:

$$d\mu_2 = RT d \ln a_2 \quad (1.16)$$

Sustituyendo la ecuación (1.16) en la (1.14) se llega a:

$$r_2 = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln a_2} = \frac{-a_2}{RT} \frac{d\gamma}{da_2} \quad (1.17)$$

Para disoluciones diluidas la actividad puede ser sustituida por la concentración c , y puesto que la ecuación es válida para cualquier componente, se pueden eliminar los subíndices:

$$r = -\frac{c}{R.T} \frac{d\gamma}{dc} \quad (1.18)$$

Tanto la ecuación (1.17) como la (1.18) son dos formas de la isoterma de adsorción de Gibbs que expresa la concentración superficial en función de la variación de la tensión superficial con la concentración.

De la isoterma de Gibbs se deduce que los solutos que disminuyan la tensión superficial ($d\gamma/dc < 0$) tenderán a acumularse preferentemente en la fase superficial ($r > 0$), mientras que los que aumenten la tensión superficial tenderán a permanecer en el seno de la disolución.

Como ya se ha comentado, la ecuación (1.18) es válida para cualquier superficie y fase fluida, aunque su aplicación más obvia es en la interfase gas-líquido debido a la dificultad de calcular la tensión superficial en la interfase líquido-sólido. No obstante, la ecuación de Gibbs puede utilizarse para determinar las diferencias de tensión superficial de un sólido en contacto con dos líquidos puros, así como en estudios sobre posibles desplazamientos mutuos de los componentes de una mezcla líquida sobre la superficie del adsorbente.

En este tratamiento se han elegido como variables independientes. T , P , γ y μ , aunque existen otros tratamientos termodinámicos dependiendo de las variables independientes elegidas.

1.3.3 - Factores que influyen en la adsorción en solución

La adsorción es un proceso espontáneo que tiene lugar si la energía libre de adsorción es negativa. Existe un amplio rango de energías que contribuyen a la energía libre de adsorción, que se pueden dividir entre no electrostática y electrostáticas. Aunque a nivel atómico y molecular todas las interacciones iónicas pueden ser interpretadas como "eléctricas", este término se limita a las interacciones de Coulomb y todas las otras interacciones se denominan electrostáticas, sea cual sea su origen. Las interacciones electrostáticas aparecen cuando la adsorción, en las condiciones experimentales, interviene un electrolito que está disociado o protonado en solución acuosa. Estas interacciones, que pueden ser atractivas o repulsivas, dependerán de la densidad de carga de la superficie y el adsorbato y de la fuerza iónica de la solución.

Las interacciones no electrostática son siempre atractivas y pueden incluir las fuerzas de Van der Waals e interacciones hidrofóbicas. Los factores que influyen en el proceso de adsorción son: las características del adsorbente y el adsorbato, la química de la solución y la temperatura de adsorción. Entre las características del adsorbente, se mencionan: su textura, porosidad, química de superficie y contenido de materia mineral. Las características del adsorbato son su tamaño molecular, solubilidad, polaridad, pK_a y la naturaleza de los sustituyentes, si es aromático. Por último, los factores de la química de la solución son el pH y la fuerza iónica (Moreno-Castilla, 2004). Entre ellos podemos destacar por su importancia en el desarrollo de esta tesis, los siguientes:

a) Superficie específica

En términos generales y, dado que la adsorción es un fenómeno superficial, cuanto mayor es la superficie tanto mayor es su grado de adsorción. Es por esto que los adsorbentes utilizados (carbón activado, resinas sintéticas, zeolitas, etc.) son sólidos muy porosos con un gran desarrollo superficial, que llega a sobrepasar los $1000\text{m}^2/\text{g}$ en algunos carbones activados. Debido a la relación entre la superficie y el grado de adsorción, la superficie específica de los adsorbentes se calcula a partir de medidas de adsorción, bien en fase gaseosa o líquida (McEnaney y col. 1997; TengHsisheng, 2000).

b) Naturaleza del adsorbente

Este es uno de los factores más importantes al ser causa principal del fenómeno de la adsorción. Los factores más determinantes son por un lado la naturaleza química de la superficie, que influirá en la interacción entre el adsorbato y el adsorbente, especialmente en soluciones diluidas; y por otro, las características estructurales, en especial: superficie específica, distribución de volumen de poros y tamaño de las partículas de adsorbente (las mismas serán descritas en el apartado de “Materiales”, de esta tesis). En este sentido existe un reporte muy extenso de artículos en relación al origen del adsorbente y el tratamiento realizado para su obtención: (Toles, 1997) describe las propiedades de los carbones activados granulados obtenidos de cáscara de nuez para la adsorción de compuestos orgánicos; (Vidic, 1997) inicia un estudio para evaluar algunos de los posibles mecanismos de copulación oxidativa de fenoles que son promovidos por la superficie de carbón activado. Los parámetros de la isoterma de Freundlich y las diferentes extracciones con solventes modificados muestran que ninguno de los parámetros investigados en este estudio tienen un significativo impacto sobre las propiedades catalíticas y adsorptivas exhibidas de los carbones activados bajo condiciones oxidantes y no oxidantes; (László, 1999) describe cómo polímeros de materiales de desechos, en lugar de terminar en plantas de incineración, pueden ser mejor reciclados en carbón activado; (Ruey-Shin Juang, 2001) describe las cantidades que se absorben de fenol y 4-clorofenol en agua sobre carbones activados a $30\text{ }^\circ\text{C}$. Los carbones fueron preparados del corazón de caña y activados por vapor. La temperatura de activación y el tiempo estuvieron en los rangos de $750\text{-}840\text{ }^\circ\text{C}$ y 2 hs. respectivamente. La capacidad de adsorción de los solutos fue correlativa con las

propiedades de microporosidad de los carbones activados y finalmente compara las características de adsorción de estos carbones con los preparados de varios desechos de la agricultura.

La capacidad de adsorción de materiales carbonosos no está relacionada de una manera sencilla a su área superficial y porosidad. La capacidad de adsorción dependerá de la accesibilidad de las moléculas orgánicas en la superficie interna del adsorbente, lo cual depende de su tamaño. Así, en condiciones experimentales apropiadas, pequeñas moléculas (por ejemplo, el fenol) pueden acceder a microporos, materia orgánica natural a los mesoporos, y las bacterias pueden tener acceso a los macroporos.

Las fibras de carbón activado han atraído una atención creciente en los últimos años, ya que presentan normalmente una elevada cinética de adsorción y capacidad de adsorción. Las fibras de carbón activado sólo tienen microporos, que son directamente accesibles desde la superficie externa de la fibra. Así, las moléculas de adsorbato pueden llegar a los sitios de adsorción a través de microporos sin la resistencia a la difusión adicional de los macroporos, que suele ser la que controla la velocidad en adsorbentes granulares.

Otro factor importante es la heterogeneidad de los carbones activados, que puede ser tanto de carácter químico como geométrico. La geometría está asociada a la diferencia de tamaños y formas de los poros mientras que la heterogeneidad química se debe a los diferentes grupos (principalmente grupos oxigenados) presentes en la superficie. Estos grupos, como así también los electrones deslocalizados de la estructura del grafito son responsables de las características de la superficie. (Podkoscielny, P., 2008).

Con el uso de métodos computacionales y cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT), al carbón activado se lo puede simular empleando diferentes racimos de moléculas aromáticas para estudiar la adsorción de fenol (Albesa, A.G. y col. 2008). (Tamon y Okazaki, 1996) determinaron mediante métodos semi-empíricos los niveles HOMO y LUMO de un cluster modelo aromático sin sustituir, como así también el mismo cluster sustituido con dos grupos fenólicos y con dos grupos carboxílicos, encontraron que los grupos que aceptan electrones, como los grupos carboxílicos, provocan la disminución de los niveles HOMO y LUMO, mientras que los grupos que donan electrones provocan un incremento con respecto al cluster original.

Para tratar de explicar los tipos de fuerza que gobiernan los procesos de adsorción entre las moléculas y el adsorbente se han propuesto tres mecanismos: interacción de dispersión π - π , formación de enlaces tipo puente hidrógeno (Coughlin R. y Ezra 1968) y un mecanismo del tipo donador-aceptor (Mattson J.S. y col., 1969), que serán descritos en detalles en otro apartado de esta tesis.

La química superficial de carbones activados depende principalmente de su contenido de heteroátomos, sobre todo el contenido de complejos de oxígeno superficiales, lo que determina la carga de la superficie, su hidrofobicidad y la densidad electrónica de las capas de grafeno. Así, cuando un sólido como un material de carbón se encuentra inmerso en una solución acuosa, se desarrolla una carga superficial que se deriva de la disociación de los grupos de la superficie o la adsorción de los iones de la solución (Radovic y col., 2001). La carga de la superficie dependerá del pH de la solución y de las características de superficie del carbón. Una carga negativa es el resultado de la disociación de complejos de oxígeno superficiales de carácter ácido como los grupos carboxilo y fenólicos. Por lo tanto, estos sitios ácidos superficiales son de tipo de Brönsted. El origen de la superficie con carga positiva es más incierto, ya que, en carbones sin funciones nitrógeno, se puede deber a los complejos de oxígeno de carácter básico como pironas o cromenos en la superficie o a la existencia de regiones ricas de electrones en las capas de grafeno que actúan como centros básicos de Lewis, que aceptan protones desde la solución acuosa. Una indicación de que la basicidad en la superficie puede ser debida principalmente a estas regiones ricas en electrones, es que la entalpía neta de neutralización de los sitios básicos totales disminuye con el contenido de oxígeno de la superficie, mientras que la entalpía neta de la neutralización de sitios ácidos totales aumenta (López, R. y col., 1999) (figura 1.8).

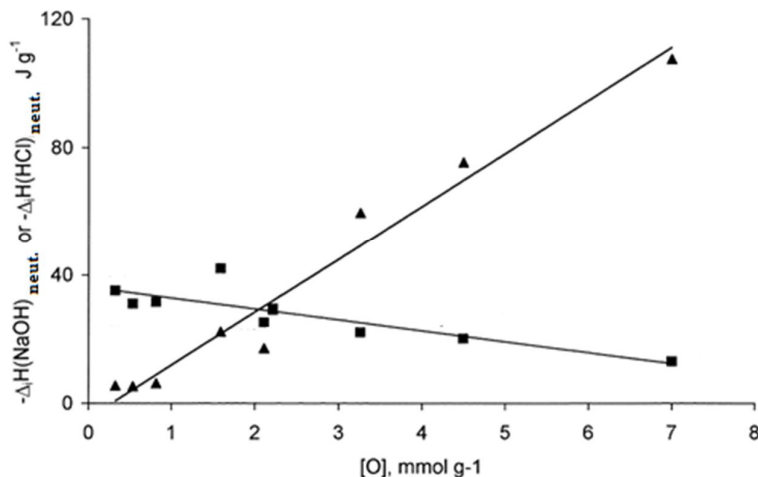


Figura 1.8 Variación neta de las entalpías de neutralización con NaOH (sitios ácidos totales), ▲; y con HCl (sitios básicos totales), ■; en función del contenido de oxígeno, en diferentes carbones activados (cada punto representa un carbón activado que varían en su contenido de grupos superficiales oxigenados). *Adaptado de López, R. y col., 1999*

Estos resultados, obtenidos con carbones activados de diferentes orígenes, se pueden explicar por el hecho de que los complejos de oxígeno superficiales de carácter ácido reducen la densidad electrónica de las capas de grafeno y en consecuencia, reducen la basicidad en la superficie del carbón.

Los complejos de oxígeno superficiales también afectan la hidrofobicidad de superficie. El conocimiento de la hidrofobicidad de superficie, es de gran valor para una caracterización más completa de la química superficial de los carbones que se utilizará como adsorbentes en soluciones acuosas.

El enlace hidrófobo se produce exclusivamente en disolución acuosa: de hecho, proviene principalmente de la fuerte tendencia de las moléculas de agua a asociarse entre sí por puentes de hidrógeno y de la estructura característica de la molécula de agua. La unión hidrofóbica juega un papel importante en las interfases y la ciencia de los coloides (Lyklema J., 1993). Por ejemplo, el aumento de la adsorbibilidad de moléculas de ácidos alifáticos con el aumento de la longitud de la cadena, también conocido como regla Traube, es esencialmente debido a un mayor efecto de las fuerzas hidrofóbicas (Mattson, J. S. y col., 1971). Por lo tanto, es importante trazar isotermas de adsorción para adsorbatos con diferentes solubilidades en función de la concentración relativa en la solución saturada. Esto elimina la normalización de las diferencias en la hidrofobicidad entre las moléculas adsorbidas, de modo que las

isotermas así normalizadas, reflejan realmente la afinidad por la superficie (Lyklema, J., 1995 y Mattson, J. S. y col., 1971).

Un aumento en el contenido de oxígeno en la superficie del carbón produce una disminución de su hidrofobicidad. Así, la energía total de la superficie se puede dividir en polar y en componentes de dispersión. La oxidación del carbón con aire y ozono aumenta considerablemente la contribución polar y en menor medida, la componente de dispersión (Chen, X. y col., 2003), como se muestra en la Tabla 1.5. Por lo tanto, el efecto neto de la oxidación es un gran aumento de la energía total de superficie, que normalmente produce un aumento de las fuerzas en la interfase. Esto mejora la adherencia de unión a líquidos polares y disminuye el efecto hidrófobo. Además, se produce la unión puente de hidrogeno de las moléculas de agua a los complejos de oxígeno superficiales, especialmente los grupos carboxílicos, lo que reduce la accesibilidad de las moléculas de adsorbato a una parte de la superficie del carbón. Los complejos de oxígeno superficiales también afectan a la densidad electrónica de las capas de grafeno (Coughlin, R. y Ezra, 1968), que a su vez afecta las interacciones por dispersión entre la superficie del carbón y las moléculas de adsorbato. Por último, otra de las características del adsorbente que controla el proceso de adsorción, es su contenido en minerales. Esto tiene un efecto nocivo en general sobre la adsorción, ya que puede bloquear la porosidad de la matriz de carbón y pueden preferentemente absorber agua debido a su carácter hidrofílico, lo que reduce la adsorción del adsorbato.

Tabla 1.5 Energías de superficie de negro de carbón M120

	<i>Componente de dispersión (mL/m²)</i>	<i>Componente polar (mL/m²)</i>	<i>Energía total de superficie (mL/m²)</i>
Sin tratamiento	20,9	0,9	21,8
Oxidación con aire	22,7	4,3	27,0
Tratamiento con ozono	24,4	8,1	32,5

c) Naturaleza del adsorbato

Dentro de la naturaleza del adsorbato se pueden distinguir varios aspectos importantes. El primero de ellos es la solubilidad, cuanto mayor es la solubilidad del adsorbato menor es el grado de adsorción (regla de Lundelius). De hecho, cuando el adsorbato es parcialmente soluble en el disolvente, a medida que la concentración se acerca a la de saturación, el grado de adsorción aumenta asintóticamente, obteniéndose

isotermas con forma de S. La solubilidad está relacionada con la estructura del soluto: por ejemplo, se observa que en series homólogas de compuestos orgánicos el grado de adsorción aumenta con la longitud de la cadena (regla de Traube). No obstante hay que destacar que en el caso de adsorbentes microporosos la mayor parte de la superficie específica se encuentra en poros de pequeño diámetro que sólo son accesible a moléculas de pequeño tamaño, y por lo tanto sólo éstas podrán adsorberse en los mismos (tamices moleculares).

En la estructura de la molécula de adsorbato, es de gran importancia la presencia de grupos funcionales que puedan interactuar con otros grupos polares del adsorbente dando lugar a la adsorción específica, como será descrita más adelante en detalle. En (Teng Hsisheng, 1999), se estudia la adsorción en fase líquida del fenol por carbones activados preparados a partir de carbones bituminosos con diferente contenido de oxígeno, y se encontró, acorde con el modelo de Lagmuir, que los procesos de adsorción son afectados significativamente por el contenido de oxígeno en los precursores del carbón.

Asimismo, hay que tener en cuenta la naturaleza iónica del adsorbato. La mayor parte de los compuestos presentes en las aguas residuales como es el caso de los alquilbencenos sulfonados, ácidos grasos, derivados fenólicos y aminas, son fácilmente ionizables. Este factor es de gran importancia puesto que el carbón lleva asociada corrientemente una carga superficial neta negativa.

d) Temperatura

La adsorción se ve desfavorecida al aumentar la temperatura, debido a su naturaleza en general exotérmica. También se debe tener en cuenta que las variaciones de temperatura no pueden ser muy grandes, ya que tampoco lo son las entalpías de adsorción. Pese a que la adsorción disminuye con la temperatura, algunos autores han observado excepciones como en la adsorción de fenol sobre algunos carbones activos por encima de su punto de fusión (Seidel, 1984), o la adsorción de fenol en carbones muy microporosos. Bercic Gorazd, 1996, estudia la adsorción del fenol en soluciones acuosas a altas temperaturas sobre carbón activado. La capacidad de adsorción se determinó por la desorción experimental semicontinua llevada a cabo en una capa fija de adsorbente, manejada en un modo totalmente líquida a una presión de 25 bar y a una

temperatura menor o igual a ciento noventa grados. Se demostró que el método experimental propuesto para determinar la capacidad de adsorción a altas temperaturas, puede ser usado como una alternativa para los métodos tradicionales por las curvas de desorción.

e) pH

La importancia del pH en la solución, está relacionada a la fuerte adsorción de los iones hidronio e hidroxilo, dado que la misma afecta el grado de disociación del adsorbato, situación que se vuelve crucial, cuando dichos adsorbatos son contaminantes fenólicos. Diversos autores observaron –hace aproximadamente unos 20 años atrás- que en el caso del fenol y p-nitrofenol la máxima adsorción se produce cuando estos compuestos se encuentran en su forma neutra, pudiendo ser este fenómeno debido a la repulsión electrostática que se produce entre los grupos polares.

Más recientemente (László, K. y András, Szúcs; 2001) realizó la caracterización superficial de un carbón activado predominantemente microporoso producido por polietilentereftalato (PET) mediante activación física. El mecanismo de adsorción depende tanto del pH de las soluciones como el pKa de los fenoles (figura 1.9).

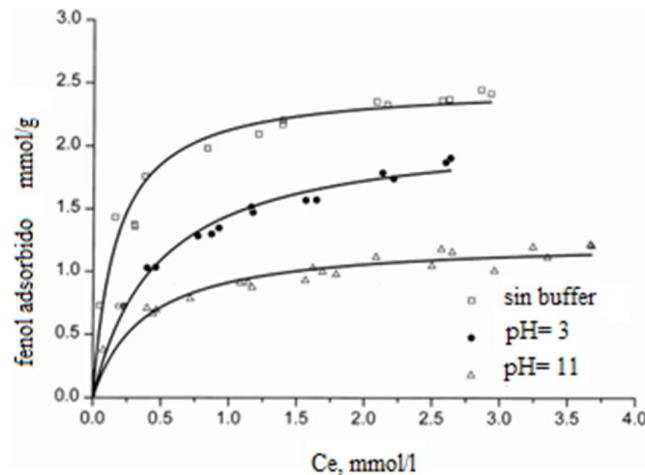


Figura 1.9 Isotermas de adsorción (temperatura ambiente) de soluciones acuosas de fenol a varios pH. Los símbolos son los valores medidos y las líneas continuas se ajustaron mediante la ecuación de Langmuir. *Adaptado de László, K. y Szúcs, A.; 2001*

Por otra parte, el pH de la solución es uno de los factores claves que controlan el proceso de adsorción de electrolitos orgánicos débiles y polielectrolitos en materiales carbonosos, debido a que controla las interacciones electrostáticas entre el adsorbente y el adsorbato. Además, el pH de la solución también controla la disociación o ionización de la electrolitos a través de su pKa. Por lo tanto, electrolitos ácidos se disocian a pH $>pK_a$. Por lo tanto, el pH de la solución controla las interacciones electrostáticas entre adsorbente-adsorbato y adsorbato-adsorbato, las cuales pueden tener un profundo efecto en el proceso de adsorción (Müller, G. y col.,1985 a,b) y en consecuencia la adsorción de fenoles sustituidos en carbón activado depende del pH de la solución (Mazet y col. 1994 y Moreno-Castilla y col., 1995). Los resultados encontrados (Moreno-Castilla y col., 1995) (tabla 1.6), demostraron la máxima adsorción a pH ácido (figura 1.10), porque los fenoles son indisociables y predominan las interacciones por dispersión. A pH básico, sin embargo, la adsorción es menor debido a repulsiones electrostáticas entre la carga negativa de superficie y el anión fenolato y entre aniones fenolato-fenolato en la solución.

Tabla 1.6 Cantidad de compuestos fenólicos adsorbidos (mg/g) en carbón activado CP-10 ($pH_{IEP}= 5,0$ y $pH_{PZC}= 10,4$) en solución a distintos pH.

<i>Compuesto fenólico</i>	<i>pKa</i>	<i>pH 4</i>	<i>pH 7</i>	<i>pH 10</i>	<i>pH 12</i>
Fenol	9,96	123	136	120	86
m-clorofenol	10,17	148	150	100	60
p-nitrofenol	8,80	155	154	130	58
p-cresol	8,16	143	145	103	80
m-aminofenol	7,13	123	125	91	-

Concentración inicial 150 mg/L, temperatura de adsorción 25 °C

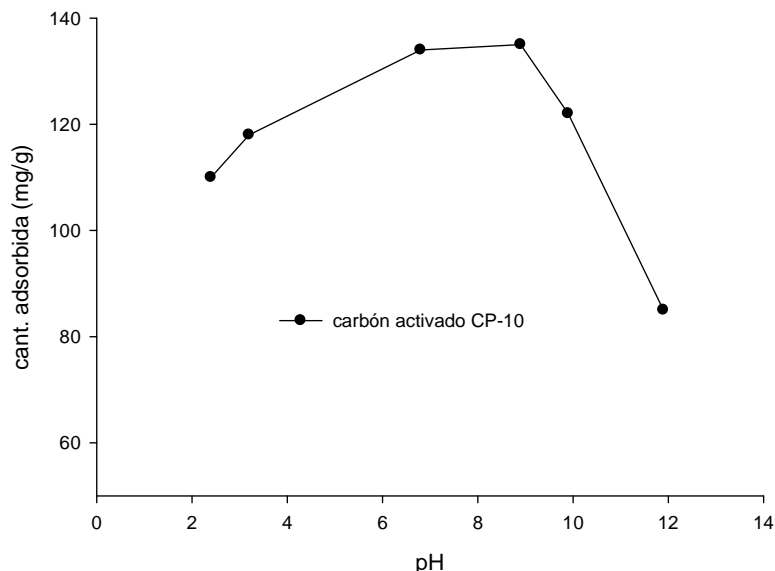


Figura 1.10 Capacidad de adsorción de fenol en carbón activado CP-10 en solución a distintos pH. Adaptado de Moreno Castilla y col., 1995

(Radovic, L. R. y col., 1997) estudiaron recientemente los efectos del pH y la naturaleza de los grupos funcionales en los adsorbatos aromáticos y el adsorbente, sobre el proceso de adsorción. Para ello, utilizaron un carbón activado oxidado con ácido nítrico y nitrurado con amoníaco para estudiar la adsorción de anilina y nitrobenzeno, que son, respectivamente, dador de electrones y aceptor de electrones (tabla 1.7).

Tabla 1.7. Características de carbones. Adaptada de Radovic, L. R. y col., 1997

Sample	C (wt%)	H (wt%)	N (wt%)	O (wt%)	$S_{N_2}^b$ ($m^2 g^{-1}$)	V_{mi}^c ($cm^3 g^{-1}$)	pH _{IEP}	pH _{PZC}
As-received ^a	96.5	0.57	1.29	1.64	859	0.62	4.0	8.0
Devolatilized	98.0	0.41	1.46	0.13	858	0.58	5.5	10
Oxidized	82.9	1.30	1.60	14.2	807	0.55	1.5	2.6
Nitrated	90.5	0.47	5.81	3.22	869	0.59	5.2	8.9

^aHydrocarbo GCW (NoritAmericas)

^bSuperficie B.E.T.

^cVolumen de microporo, obtenido a partir de la ecuación de Dubinin-Radushkevich aplicada a la isoterma de adsorción de N₂

Los resultados encontrados por estos autores, junto con otros encontrados en la literatura, indican que la actividad de cualquiera de los adsorbatos o el adsorbente,

aumenta la densidad de electrones π y lleva a una mayor adsorción cuando el proceso se rige por fuerzas de dispersión.

Cuando la adsorción de electrolitos débiles aromáticos se rige por interacciones no electrostáticas, como la dispersión π - π o interacciones hidrofóbicas, el área ocupada en el adsorbente depende de su porosidad y del tamaño molecular del adsorbato. Las mediciones de la adsorción en solución acuosa diluida y por calorimetría de inmersión (Stoeckli, F. y col., 2001) demuestran que el fenol y el *m*-clorofenol son absorbidos por monocapas de carbones porosos y no porosos con propiedades básicas en la superficie, siempre que el adsorbato no este disociado al pH de la solución. Esto no se aplica cuando el efecto de tamiz molecular reduce la accesibilidad al sistema microporoso.

f) Naturaleza del disolvente

El disolvente es otro de los factores a tener en cuenta en la adsorción sólido-líquido, aunque se pueden distinguir dos aspectos:

- **Naturaleza química del disolvente:** Influirá en las interacciones con el adsorbente y con el soluto, tanto en la disolución (solubilidad) como en la fase adsorbida. El grado de adsorción de un adsorbato varia, dependiendo del disolvente en el que se encuentre disuelto. Debido a la importancia del disolvente en el fenómeno de la adsorción, se ha hecho incluso una clasificación de los disolventes a partir de su capacidad para formar puentes de hidrógeno.
- **Tensión superficial del disolvente:** Dentro de la influencia de la tensión superficial se pueden distinguir dos factores. Por un lado, se observa que según la isoterma de Gibbs los adsorbatos que disminuyen la tensión superficial tienden a acumularse en la interfase, con lo que la adsorción se verá favorecida; mientras que la tensión superficial influye en el ángulo de contacto entre el sólido y el líquido, y por lo tanto determinará la superficie eficaz para la adsorción.

En el caso de sólidos microporosos, habituales en la práctica de la adsorción, la mayor parte de la superficie es interna, por lo que el líquido tiene que llenar estos poros para que el adsorbato pueda acceder a la superficie. Es bien conocido que cuanto mayor es la tensión superficial de un líquido, más difícil es la penetración en los poros del adsorbente y por lo tanto la adsorción se verá desfavorecida. Así por ejemplo el

mercurio, con una tensión superficial de $435,5 \text{ din.cm}^{-1}$ sólo puede penetrar en poros mayores de 10000 nm a presión atmosférica, mientras que a presiones mayores puede penetrar en poros de hasta 100 nm. En este fenómeno se basa la porosimetría de mercurio utilizada para medir distribuciones de tamaño de poros.

La relación existente entre el diámetro de poro mínimo en el que puede penetrar un líquido y su tensión superficial viene dada por:

$$d = \frac{4\gamma \cos \theta}{p} \quad (1.19)$$

siendo p la presión, θ el ángulo de contacto, γ la tensión superficial y d el diámetro de poro supuesto esférico.

En el apartado 1.3.5 se ampliará la importancia del solvente agua, en el mecanismo de adsorción de fenol en carbones activados.

g) Competencia entre adsorbatos

La competencia entre adsorbatos es de gran importancia puesto que en la práctica se suele trabajar con mezclas multicomponentes. Normalmente la competencia supone una alteración en las capacidades de adsorción. El compuesto que más se adsorbe, cuando se encuentra puro, lo hace con preferencia en una mezcla binaria equimolecular de dos adsorbatos. No obstante, existen algunas excepciones como en el caso de la adsorción de fenol y dodecibencenosulfonato (DBS) en carbón activado, en el que la competencia favorece al DBS pese a una mayor capacidad de adsorción de fenol cuando es el único adsorbato. Normalmente cuanto más semejantes son los adsorbatos los efectos competitivos son lógicamente menores.

1.3.4. Adsorción de no electrólitos

Es de suma importancia la química superficial del carbón, la textura y porosidad en la adsorción de solutos orgánicos no electrolíticos. Así, para carbones hidrofóbicos, que generalmente tienen un bajo contenido de complejos de oxígeno superficiales, la adsorción de las moléculas orgánicas se da por dispersión e interacciones hidrofóbicas, y los poros que participan depende del tamaño de la molécula de adsorbato. Por el contrario, cuando el absorbente tiene un contenido elevado de complejos de oxígeno en

la superficie, disminuye su hidrofobicidad, hay una preferencia de adsorción de agua en estos complejos, lo que reduce la capacidad de adsorción del adsorbente.

1.3.5. Adsorción de Electrolitos

La adsorción de electrolitos orgánicos es un proceso más complicado que la de no electrolitos debido a que es una compleja interacción entre fuerzas electrostáticas y no electrostáticas. La adsorción de fenol y compuestos fenólicos en solución acuosa es por lejos la más estudiada de todas las fases líquida en adsorbentes carbonosos (Radovic, L.R. y col., 2001). Esto se debe a que el fenol se utiliza como una molécula aromática modelo y ha sido declarado dentro de los contaminantes prioritarios. A continuación se describe en detalle la adsorción de fenol y fenoles sustituidos, más que la adsorción de otros solutos orgánicos.

Se sabe desde hace tiempo (Coughlin, R. y col., 1968), y más recientemente ha sido confirmado por muchos autores (Radovic, L.R. y col., 2001; Terzyk, A. P. y col., 2009; Moreno-Castilla, C., 2004; A. Dąbrowski, A. y col., 2005; Oliveira Pimenta, A. C. y Kilduff, J. E., 2006; Terzyk, A. P., 2003), que la adsorción de fenol presenta ciertas complejidades. Tres mecanismos principales han sido propuestos para explicar el comportamiento del fenol en la adsorción: mecanismo de interacción por dispersión π - π , formación de puentes de hidrogeno y mecanismo del tipo donador-aceptor. Los dos primeros mecanismos fueron propuestos por Coughlin y Ezra en 1968, y el tercer mecanismo fue propuesto por Mattson y colaboradores (Mattson, J.S. y col., 1969). Hasta ese momento, se conocía que el fenol era adsorbido en una posición horizontal en las capas de grafeno, y en esta situación, la adsorción se daba por fuerzas debidas a interacciones por dispersión π - π entre el anillo aromático del fenol y la estructura aromática de las capas de grafeno. Coughlin y Ezra propusieron que el oxígeno presente en grupos ácidos de la superficie que se encuentran en los bordes de los planos basales, sustraen electrones del sistema electrónico π , dejando “huecos positivos” para formar bandas π en los planos de grafito. Esto llevaría a un debilitamiento de las interacciones entre los electrones π del anillo aromático del fenol y los electrones π de los planos basales, lo que reduce la adsorción de fenol. Coughlin también propuso que el enlace de hidrógeno de las moléculas de agua en los grupos funcionales oxígeno pueden

desempeñar un papel importante en la adsorción de compuestos fenólicos . En este caso, Coughlin aprobó la propuesta de Dubinin, en donde las moléculas de aguas adsorbidas en los grupos oxígeno se convierten en centros de adsorción secundarios, reteniendo otras moléculas de agua a través de los puentes de hidrogeno. Como resultado, se forman complejos con agua dentro de los poros del carbón. Estos complejos podrían impedir la migración de las moléculas orgánicas en una gran parte de la superficie activa. Este mecanismo fue descartado finalmente por Coughlin, y los resultados indicaron que los complejos de oxígeno superficiales no tenían influencia en la captación de fenol en soluciones concentradas (segunda meseta de las isotermas). Mattson y colaboradores sugirieron que la adsorción de compuestos aromáticos en carbones activados es un complejo mecanismo del tipo aceptor-donor, con el oxígeno del carbonilo de la superficie del carbón actuando como donador de electrones y el anillo aromático del adsorbato en calidad de aceptor. Mattson y colaboradores explicaron que la disminución de la adsorción de fenol después de la oxidación del carbón se debe a la oxidación de los grupos carbonilo a grupos carboxilo. Como resultado, no se forma un complejo donador-aceptor. Unos de los puntos débiles del mecanismo propuesto por Mattson es que hay muchas pruebas experimentales de que a pesar que la oxidación de los carbones aumenta la concentración de CO₂ ligado a grupos de superficie, también aumenta CO ligado a los grupos superficiales o permanece esencialmente sin cambios (Mahajan, O.P. y col. 1980).

Desde las propuestas inicialmente realizadas por Coughlin y Mattson, muchos trabajos publicados han tratado de mostrar el mecanismo más adecuado para explicar la adsorción de los compuestos fenólicos y de compuestos aromáticos en general sobre materiales carbonosos. Tal vez la primera evidencia experimental de los mecanismos de interacción por dispersión π - π fue proporcionada por Mahajan y colaboradores (Mahajan, O.P. y col. 1980) en su estudio de la adsorción de fenol en grafito y grafito dopado en boro. Ellos informaron que la presencia de boro sustituyendo la red policristalina de grafito, elimina electrones π de la superficie, y provoca una disminución de la adsorción de fenol en agua. Estos autores también indicaron que tanto el fenol y el agua pueden competir por la formación de puentes de hidrógeno con los grupos oxígeno de la superficie, tales como los grupos carboxilo. En esta

competencia, las moléculas de agua se unen preferentemente mediante puentes de hidrógeno (Mahajan, O.P. y col. 1980).

Esta idea de la competencia entre las moléculas de fenol y agua para el enlace de hidrógeno con grupos oxígeno superficie, sugiere que la adsorción de fenol a partir de solución de ciclohexano, podrían verse favorecida por los complejos de oxígeno superficiales. Así, cuando se estudió la adsorción de fenol en ciclohexano por unidad de área en dos carbones tratados térmicamente, el carbón con una acidez mayor en la superficie, mostró una adsorción mayor de fenol.

Más recientemente, (Franz, M. y col., 2000) revisaron esta cuestión mediante el estudio de la adsorción de fenol (figura 1.11 y 1.12), anilina, nitrobenzeno y ácido benzoico, en soluciones acuosas y de ciclohexano. Sus resultados experimentales parecen indicar que el mecanismo de adsorción se da por enlace puente de hidrógeno del agua con los grupos carboxilo y por interacciones de dispersión π - π entre el anillo aromático y las capas de grafeno. Estos autores también concluyeron que el mecanismo de Mattson no está dado por fuerzas que conducen la adsorción de compuestos aromáticos en carbones activados.

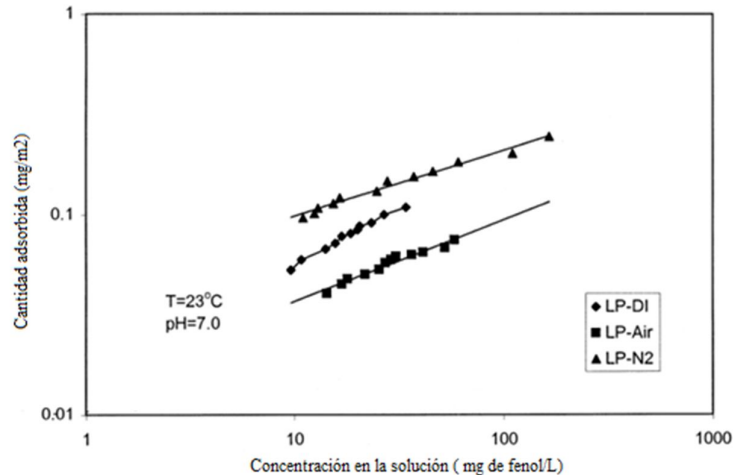


Figura 1.11 Efecto de los grupos oxigenados superficiales en la adsorción de fenol en distintos carbones LP en solución acuosa. Adaptado de Franz, M. y col., 2000

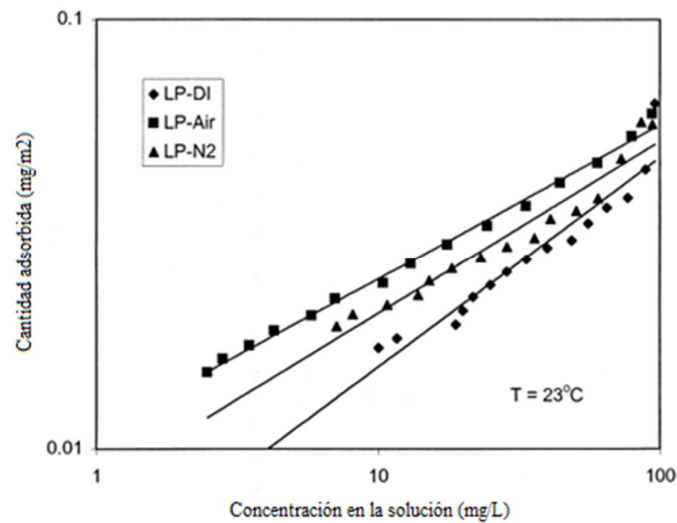


Figura 1.12 Efecto de los grupos oxigenados superficiales en la adsorción de fenol en distintos carbones LP en solución de ciclohexano. *Adaptado de Franz, M. y col., 2000*

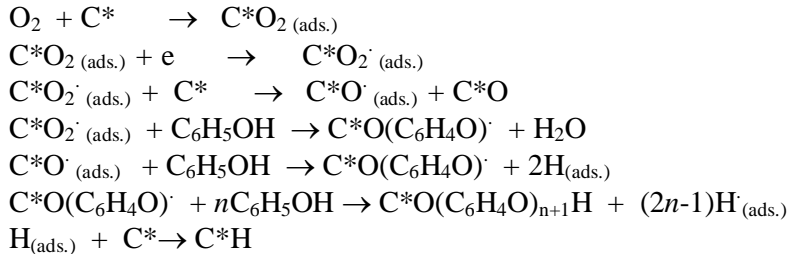
(Nevskaia, D.M. y col., 1999) también llegaron a la conclusión en un estudio sobre cinética de adsorción de fenol en carbones activados no oxidados y oxidado, que la competencia específica de las moléculas de agua con los grupos de oxígeno inhibe la superficie para la adsorción de fenol en soluciones diluidas.

El bloqueo preferencial de los complejos superficiales de oxígeno por el agua, explica la reducción de la captación de fenol y oxidación de la superficie cada vez mayor. En el caso de las soluciones concentradas, el agua seguía siendo preferentemente adsorbida por los complejos de oxígeno superficiales, y el fenol ocupa la fracción de volumen de microporos no ocupadas por agua. Los dos mecanismos propuestos por Coughlin pueden explicar mucho mejor los resultados experimentales obtenidos hasta la fecha. Sin embargo, un mecanismo donador-aceptor no puede ser completamente descartado, ya que podría explicar la adsorción química o irreversible de compuestos fenólicos. Es bien sabido que la adsorción de los compuestos fenólicos se debe en parte a un proceso físico y en parte a uno químico. La reversibilidad de la adsorción de fenol se discutió por primera vez en detalle por Magne y Walker (Magne P. y col., 1986), quienes informaron que el fenol fisisorbido puede convertirse en especies quimisorbidas con el transcurso del tiempo o por el aumento de la temperatura. Estos autores también concluyen que los sitios responsables de la quimisorción de fenol son espacios de la superficie del carbón activado libres de oxígeno, ubicados principalmente en los bordes

de la capas de grafeno; mientras que fisisorción se lleva a cabo en toda la superficie. El fenol fisisorbido puede ser desorbido por tratamiento con disolventes o por diferentes tratamientos térmicos en atmósfera inerte. Sin embargo, la fracción quimisorbida no puede ser desorbida, incluso a altas temperaturas, y se convierte en gases ligeros y productos pesados conjuntamente con un polímero residual en la superficie del carbón (Moreno-Castilla y col., 1995). Este residuo puede estar relacionado con la condensación de los grandes radicales aromáticos por extensión de su estructura sp^2 y la posterior conversión a H_2 . Por otra parte, este residuo reduce la capacidad de adsorción de los carbones activados regenerados térmicamente. Estos autores (Moreno-Castilla y col., 1995 y Ferro-García, M.A. y col., 1993) también han señalado que los complejos de oxígeno superficiales juegan un papel importante en la producción de gases ligeros, porque actúan como centros para el debilitamiento de las moléculas fenólicas.

La irreversibilidad de la adsorción de fenol fue estudiada también por (Grant y King, 1990), quienes propusieron que la adsorción irreversible es causada por reacciones oxidativas de acoplamiento de fenol en la superficie de carbón en presencia de oxígeno molecular disuelto. Estos procesos, que fueron lentos en comparación con la fisisorción a $25\text{ }^\circ\text{C}$, producen compuestos poliméricos. Vidic y colaboradores (Vidic, R.D. y col., 1997) demostraron que la presencia de oxígeno disuelto en la solución del adsorbato aumenta la adsorción de compuestos fenólicos en carbones activados. Esta mejora se debió a las reacciones de polimerización mencionadas en la adsorción, que fueron acompañadas por un consumo de oxígeno importante y por una reducción en la recuperación de los adsorbentes por extracción con disolventes. La reacción de polimerización parece estar catalizada por superficies básicas del carbón y retrasadas mediante el aumento de la acidez superficial (Vidic, R.D. y col., 1997 y Leng, C.C. y col. 1997). También se ha reportado (Vidic, R.D. y col., 1997) que estos grupos básicos fueron de tipo pirona y no relacionados con regiones ricas en electrones dentro de las capas de grafeno del adsorbente. Además, el contenido de ceniza y metales en el carbón no afectó de forma significativa la reacción anterior (Vidic, R.D. y col., 1997), aunque algunos metales se sospecha (Leng, C.C. y col. 1997) pueden actuar como promotores sin ser considerados esenciales para la polimerización.

Más recientemente, (Terzyk A.P., 2003), sugirió que la irreversibilidad de la adsorción de fenol se debe a la formación de fuertes complejos entre los grupos carbonilos y lactonas de la superficie con el fenol polimerizado (Dabrowski., A. y col. 2005):



El factor n , se encuentra en el intervalo de 1 a 7 y fue demostrado empleando cromatografía de masas para evaluar los productos de la polimerización del fenol (Grant y King, 1990).

(Salame y Bandosz, 2003) estudiaron la adsorción de fenol a 303 y 333 K en carbones activados oxidados y no oxidados (figura 1.13 y 1.14). Llegaron a la conclusión, a partir de análisis de las isotermas aplicando el modelo de Freundlich y datos de la acidez superficial de los carbones, que el fenol fue fisisorbido por interacciones de dispersión tipo π - π , mientras que se quimisorbió mediante la formación de ésteres entre el grupo -OH del fenol y los grupos carboxilo de la superficie.

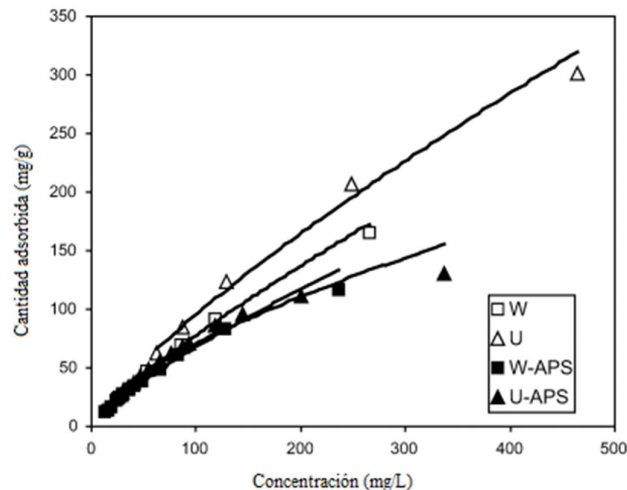


Figura 1.13 Isotermas de adsorción de fenol en solución acuosa a 303 K, en carbones oxidados (W-APS y U-APS) y no oxidados (W y U). Adaptado de Salame y Bandosz, 2003

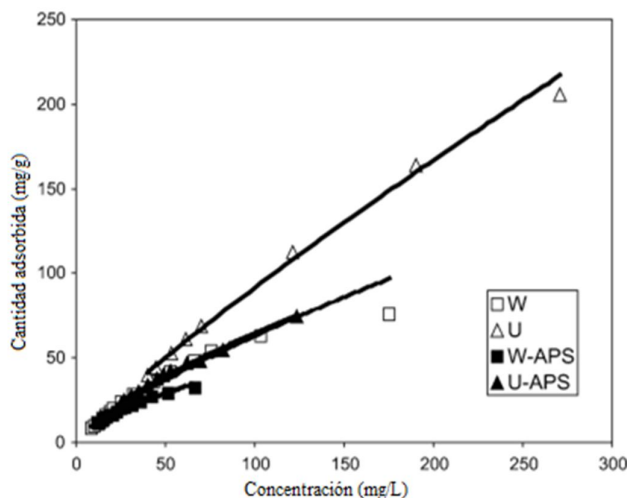


Figura 1.14 Isotermas de adsorción de fenol en solución acuosa a 333 K, en carbones oxidados (W-APS y U-APS) y no oxidados (W y U). *Adaptado de Salame y Bandosz, 2003*

Todos estos datos indican que los compuestos fenólicos quimisorbidos están fuertemente unidos por fuerzas distintas de las de dispersión. Estas, probablemente impliquen la transferencia de carga de los complejos en donde la dirección de la transferencia de electrones puede ser similar al propuesto por Mattson y podría implicar la polimerización bajo ciertas circunstancias. Sin embargo, otro tipo de uniones no pueden ser descartadas. Por lo tanto, la investigación sobre el carácter irreversible de la adsorción de compuestos fenólicos es necesaria para aclarar su complejo mecanismo.

1.4 - Equilibrio de adsorción. Las isotermas.

Durante el proceso de adsorción se produce una acumulación del soluto en la superficie sólida, que debiera ir acompañada de una disminución de la concentración del mismo en el seno de la disolución. Por lo tanto la velocidad de adsorción disminuye a medida que lo hace la diferencia de concentraciones entre ambas fases, mientras que aumentará la velocidad de desorción. Llegará por tanto, un momento en que ambas velocidades se igualen y ya no se produzca más acumulación en la superficie del sólido. Cuando llega este momento, se dice que se ha alcanzado el **equilibrio de adsorción**. Se trata, pues, de un equilibrio dinámico que es característico de cada sistema: adsorbato, pH, adsorbente y disolvente, de la temperatura, etc. Las cantidades adsorbidas aumentan normalmente

con las concentraciones en la fase líquida, y la distribución de adsorbato entre ambas fases representa el equilibrio de adsorción. Normalmente éste se suele representar como la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente (n) en función de la concentración de soluto en la disolución (c). Las representaciones de estas distribuciones reciben diversos nombres dependiendo de las condiciones en que se hayan determinado. Así, cuando se realizan a temperatura constante reciben el nombre de **isotermas de adsorción**, cuando se determinan a presión constante **isobara de adsorción** y cuando es a grado de adsorción constante **isocora de adsorción**. Las representaciones más habituales son las primeras, y son las que se utilizan mayoritariamente tanto desde un punto de vista teórico como práctico.

El equilibrio de adsorción está en estrecha relación con la competencia entre adsorbatos. Para un sistema gaseoso (Wood, 2002) analizó los modelos publicados y las opciones para predecir las capacidades de equilibrio de mezclas multicomponentes usando sólo un componente de las ecuaciones de la isoterma de Dubinin/Radushkevich. El mejor modelo para calcular las distribuciones molares es el de la Teoría de la Solución Adsorbida Ideal (TSAI), que balancea la expansión de las presiones. Combinada con la TSAI, las capacidades totales de los componente fueron mejor calculadas usando la ecuación de Lewis o la original de Bering con la suposición de la Solución Adsorbida Ideal (ley de Raoult).

1.4.1 - Adsorción de un solo componente

Existen diversas isotermas de adsorción, difiriendo entre sí en las hipótesis de partida y en el número de parámetros característicos de cada una de ellas. A continuación pasaremos revista a las ecuaciones más utilizadas en estudios de adsorción de líquidos sobre sólidos, realizando una mayor ampliación de su utilidad en las de Freundlich y Sips, por ser las empleadas para el análisis de los datos experimentales en esta tesis:

a- Langmuir, (Langmuir, 1918): fue el primero en conducir a una isoterma no empírica para explicar la adsorción de gases sobre sólidos. Supone que la adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de moléculas de adsorbato, no pudiendo migrar las moléculas adsorbidas sobre la superficie del adsorbente. Asimismo, supone

que las moléculas se adsorben en lugares definidos de la superficie y que la energía de adsorción es constante (superficie homogénea). Aunque la ecuación de Langmuir fue originalmente derivada a partir de consideraciones cinéticas, posteriormente se dedujo a partir de consideraciones de tipo termodinámico y de mecánica estadística. La forma que presenta esta ecuación es la siguiente:

$$n = n_{mL} \frac{K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (1.20)$$

donde n es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente (mol.g^{-1}), en equilibrio con una solución de concentración C_{eq} (mol.L^{-1}); n_{mL} es la cantidad de adsorbato por unidad de masa de adsorbente que forma una monocapa (mol.g^{-1}), y K_L es una constante de equilibrio (L.mol^{-1}) que varía con la temperatura, según la ecuación de Van't Hoff:

$$k_L = k_0 \cdot \exp(-\Delta H / RT) \quad (1.21)$$

en la que k_0 es una constante relacionada con la entropía, ΔH es la energía de adsorción, R la constante universal de los gases, y T la temperatura absoluta.

b-Freundlich, (Freundlich, 1926): se trata de una ecuación empírica que tiene la ventaja, respecto de la ecuación de Langmuir, que introduce la heterogeneidad de la superficie. De hecho supone que la energía de adsorción varía de forma exponencial con el recubrimiento de la superficie y que existen fuerzas de interacción entre las moléculas de adsorbato. La isoterma de Freundlich tiene la siguiente forma:

$$n = K_F \cdot C_{eq}^{1/n_F} \quad (1.22)$$

donde n es la cantidad adsorbida en el equilibrio (mol.g^{-1}), C_{eq} es la concentración del adsorbato en el equilibrio (mol.L^{-1}), K_F es una constante que indica la capacidad de adsorción relativa de adsorción del adsorbente ($\text{mol}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) y el exponente $1/n_F$ es una constante que indica la intensidad de la adsorción. Esta fue la primera en aplicarse a sistemas líquido-sólido con resultados satisfactorios.

La expresión de Freundlich es una ecuación exponencial que asume que cuando se incrementa la concentración de adsorbato, también se incrementa la cantidad adsorbida. La magnitud del exponente n_F es un indicativo de lo favorecida que puede estar o no la

adsorción. En términos generales, valores en el rango de 2–10 representan una buena adsorción, 1–2 una dificultad moderada para la adsorción, y menor a 1 es característica de una pobre adsorción. La isoterma de Freundlich presenta divergencias con los resultados experimentales en rangos de alta concentración de equilibrio (Hamdaoui, O. y col., 2007a; Mourao, P.A.M. y col., 2006). Debido a esto, se debe limitar el ajuste a sólo unos pocos datos seleccionados de las isotermas, en zonas de baja concentración.

Hay que destacar que aunque originalmente fue formulada como una ecuación empírica, también se puede llegar a la misma expresión a partir de razonamientos termodinámicos y de mecánica estadística (Chung-Hai, Y., 1998).

b.1- La dependencia de K_F y n_F con la temperatura en la ecuación Freundlich

Los parámetros K_F y n_F de la ecuación de Freundlich dependen de la temperatura. Esta dependencia es muy compleja y no debe extrapolarse fuera de su rango de validez. Para derivar la dependencia de la temperatura con K_F y n_F , se recurre a un enfoque desarrollado por Urano y colaboradores en 1981.

Como se ha mencionado en apartados anteriores, el modelo para predecir la isoterma de adsorción se basa en la teoría del potencial químico de la solución, que tiene en cuenta la interacción fundamental soluto-agua y la teoría del potencial de Polanyi, la cual representa el potencial de adsorción. Para un gas dado dentro del espacio donde ocurre la adsorción, una magnitud del potencial de adsorción, según la teoría de Polanyi, depende de la aproximación a la superficie del sólido (Manes y col, 1969). Por lo tanto, un cambio de la energía potencial o libre en el potencial de adsorción, se puede definir como la demanda de energía para movilizar 1 mol de gas o de vapor a partir de un volumen de solución para que la fuerza de atracción alcance la superficie del sólido. Polanyi (1920) propuso originalmente que su teoría del potencial de adsorción también se podría aplicar a la adsorción en fase líquida. Por lo tanto, en la solución acuosa, el comportamiento de la adsorción se podría expresar como

$$A' = RT \ln \left(C_0 / C' \right)$$

en la que A' es el potencial de adsorción del soluto puro adsorbido en estado vapor, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura absoluta, y C_s y C son la solubilidad del soluto y la concentración de equilibrio, respectivamente.

Basándose en los principios de la teoría de la adsorción en fase gas, se asume que la adsorción del soluto en la solución acuosa es un proceso que involucra la licuefacción del gas. La fuerza de atracción del adsorbente sólido hace que el soluto gas sea licuado entre la superficie sólida y la equipotencial.

El potencial de adsorción A' es el trabajo (energía) necesaria para que las moléculas de la fase gas a la presión P' , pasen a un estado condensado de vapor a la presión P_0 . Esto significa que los sitios asociados con este potencial A' , tendrá un potencial para condensar las moléculas de la fase gaseosa a la presión P' . Si el potencial de adsorción del gas.

$$A = RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right)$$

es menor que el potencial de adsorción A' de un sitio, entonces ese sitio será ocupado por una molécula de adsorbato. Por otra parte, si el potencial de adsorción de la fase gas es mayor, entonces el lugar estará desocupado. Por lo tanto, si la superficie tiene una distribución del potencial de adsorción $F(A')$ con $F(A')dA'$, como la cantidad adsorbida que tiene el potencial de adsorción entre A' y $A' + dA'$, la ecuación de la isoterma de adsorción es simplemente:

$$\int_A^{\infty} F(A') dA'$$

Si la función de densidad $F(A')$ toma la forma de decaimiento exponencial, resulta

$$F(A) = \delta \cdot \exp(-A/A_0)$$

donde A_0 es el potencial de adsorción característico (la integral anterior puede resolverse para dar la forma de la ecuación de Freundlich).

El parámetro K_F y el exponente $(1/n_F)$ están relacionados con los parámetros de distribución δ , A_0 , la concentración y la temperatura como sigue:

$$K_F = (\delta A_0) C_0^{-RT/A_0} \quad (1.23)$$

$$\frac{1}{n_F} = \frac{RT}{A_0} \quad (1.24)$$

El parámetro n_F para la mayoría de los sistemas prácticos es mayor que la unidad, por lo que la ecuación (1.24) sugiere que la energía de adsorción característica de la superficie es mayor que RT . Siempre que los parámetros δ y A_0 en la función de distribución sean constantes, el parámetro $1/n_F$ es una función lineal de la temperatura.

Para encontrar la dependencia de la temperatura del parámetro K_F , es necesario conocer la dependencia de la temperatura con la concentración, que se supone que sigue la ecuación de Clapeyron

$$\ell n C_0 = \alpha - \frac{\beta}{T} \quad (1.25)$$

Tomando el logaritmo de K_F en la ecuación (1.23) y usando la ecuación de Clapeyron (1.25), se obtiene la siguiente ecuación para la dependencia de la temperatura con el $\ln K_F$:

$$\ell n K_F = \left[\ell n (\delta A_0) + \frac{\beta R}{A_0} \right] - \frac{\alpha RT}{A_0} \quad (1.26)$$

También es posible escribir la dependencia de K_F y n_F , empleando la ecuación (1.24):

$$\ell n K_F = \left[\ell n (\delta A_0) + \frac{\beta R}{A_0} \right] - \frac{\alpha}{n_F} \quad (1.27)$$

La ecuación (1.26) establece que el logaritmo natural de K_F es una función lineal de la temperatura, y disminuye con esta. Así, la forma funcional para describir la dependencia de la temperatura con K_F es

$$K_F = K_0 \exp\left(-\frac{\alpha RT}{A_0}\right) \quad (1.28)$$

Huang y Cho (1989) han recopilado una serie de datos experimentales y han observado la dependencia lineal del $\ln(K_F)$ y $(1/n_F)$ con la temperatura. De todos modos, se debe ser cuidadoso en usar esto como regla general cuando se quiere extrapolar esta interpretación a temperaturas muy altas, es decir $n_F = 1$, lo que significa que $1/n_F$ ya no tiene una dependencia lineal con la temperatura, como se sugiere por la ecuación (1.24). Por lo tanto, ecuación (1.27) tiene un estrecho rango de validez y debe utilizarse con extremo cuidado.

c- Sips (Sips, 1948): Reconociendo el problema del constante aumento de la cantidad adsorbida con el aumento en la concentración en la ecuación de Freundlich, Sips propuso una ecuación similar a la ecuación de Freundlich, pero tiene un límite finito cuando la concentración es suficientemente alta:

$$n = n_{mLF} \frac{(K_{LF}C_{eq})^{1/n_{LF}}}{1+(K_{LF}C_{eq})^{1/n_{LF}}} \quad (1.29)$$

donde n es la cantidad adsorbida en el equilibrio (mol.g^{-1}), n_{mLF} es la capacidad máxima de adsorción de Langmuir–Freundlich (mol.g^{-1}), C_{eq} es la concentración del adsorbato en el equilibrio (mol. L^{-1}), K_{LF} una constante de equilibrio para sólidos heterogéneos y n_{LF} es el parámetro de heterogeneidad. La forma de esta ecuación se parece a la de Langmuir. La diferencia está en el parámetro adicional " n_{LF} ", que puede ser considerado como el parámetro que caracteriza la heterogeneidad del sistema, la cual puede derivarse del sólido o el adsorbato, o una combinación de ambos. El parámetro n_{LF} es generalmente mayor que la unidad, y cuando más grande es este parámetro, más heterogéneo es el sistema (Hamdaoui, O. y col., 2007b; Do, D. D., 1998). A bajas concentraciones de adsorbato, se reduce a la isoterma de Freundlich, mientras que a altas concentraciones, predice la característica monocapa de adsorción de la isoterma de Langmuir (Foo, K.Y. y Hameed, B.H., 2010).

c.1- *La dependencia de la temperatura en la ecuación Sips*

Para una descripción útil de los datos de equilibrio de adsorción a distintas temperaturas, es importante tener la forma de cómo es esta dependencia en la ecuación de la isoterma.

La dependencia de la temperatura en la ecuación de Sips (1.29), para la constante de afinidad K_{LF} y el exponente $1/n_{LF}$, toma la siguiente forma:

$$K_{LF} = K_{\infty} \exp Q/RT = K_0 \exp [Q/RT_0(T_0/T - 1)] \quad (1.30)$$

$$\frac{1}{n_{LF}} = \frac{1}{n_0} + \alpha \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad (1.31)$$

K_∞ es la constante de afinidad de adsorción a una temperatura infinita, K_0 es el valor a la temperatura de referencia T_0 , n_0 es el parámetro n_{LF} a la misma temperatura de referencia y α es un parámetro constante. La dependencia de la temperatura en la constante de afinidad K_{LF} se toma de la misma manera que la ecuación de Langmuir. A diferencia de la ecuación de Langmuir donde Q es el calor isostérico, el parámetro Q en la ecuación Sips es simplemente la medida del calor de adsorción. La dependencia de la temperatura con el exponente n_{LF} es empírica y la ecuación (1.31) se elige por su simplicidad. La capacidad de saturación se puede considerar una constante o puede tomar una relación dependiente con la temperatura, de la siguiente manera:

$$n_{mLF} = n_{mLF,0} \exp [\chi(1 - T/T_0)] \quad (1.32)$$

$n_{mLF,0}$ es la capacidad de saturación a la temperatura de referencia T_0 , y χ es un parámetro constante. Esta elección de esta forma dependiente de la temperatura es arbitraria. Esta dependencia de la temperatura en la ecuación Sips puede ser utilizada para ajustar los datos de adsorción en el equilibrio, a varias temperaturas simultáneamente para obtener los parámetros K_0 , $n_{mLF,0}$, Q/RT_0 , n_0 y α .

c.2- Calor isostérico y el significado físico del parámetro Q

Para obtener el calor isostérico teniendo en cuenta la dependencia de la temperatura en la ecuación de Sips, utilizamos la ecuación de van 't Hoff y obtenemos el siguiente resultado para el calor isostérico:

$$\Delta H = Q - (\alpha RT_0) \cdot n_{LF} \ln(K_{LF} C_{eq}) \quad (1.33)$$

Esta ecuación muestra que el calor isostérico de adsorción disminuye con la concentración. Así, la ecuación Sips, a pesar de tener una correcta capacidad finita a una concentración suficientemente grande, tiene su aplicabilidad en la gama intermedia de concentraciones. Esta ecuación también indica que es función de la temperatura, lo que está reflejado a través de la dependencia de esta con los parámetros $1/n_{LF}$ y K_{LF} .

d-Otros casos: a continuación se indican otras ecuaciones para describir el equilibrio de adsorción, de utilidad empleadas en la presente tesis:

- **Brunauer, Emmet y Teller:** fue desarrollada por Brunauer, Emmet y Teller (B.E.T.), para generalizar el tratamiento de Langmuir y tener en cuenta la posibilidad de adsorción en multicapa. Se utiliza principalmente en adsorción gases sobre sólidos, y es uno de los métodos más utilizados para calcular superficies específicas de adsorbentes, lo cual será descripto de manera más amplia en capítulos posteriores en esta tesis (Brunauer y col, 1938). La forma que tiene esta ecuación, aplicada a la adsorción líquido- sólido es:

$$\frac{c}{n(c - c_s)} = \frac{1}{Q \cdot B} + \frac{(b - 1)}{Q \cdot B} \frac{c}{c_s} \quad (1.34)$$

Donde Q tiene el mismo significado que en la ecuación de Langmuir (n_{mL}) y c_s es la solubilidad del soluto en el disolvente a la temperatura que corresponda y b es un parámetro químico.

- **Henry:** es el caso más sencillo de isoterma y se llama así por su similitud con la análoga de disolución de gases en líquidos. Normalmente esta ecuación se cumple a muy bajas concentraciones de adsorbato.

$$n = K_H \cdot c \quad (1.35)$$

donde K_H es la constante de Henry.

- Dubinin-Radushkevich y Dubinin-Astakhov

Un problema importante en la caracterización de sólidos microporosos es la evaluación de los parámetros que caracterizan la estructura microporosa. Dubinin y Radushkevich (DR) propusieron una ecuación para describir la adsorción física de los gases en sólidos microporosos. Esta ecuación es una de las más populares de la teoría de la adsorción, y ha sido ampliamente utilizada para describir los datos experimentales de adsorción de gases y vapores en carbones microporosos.

Ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR)

A presiones muy bajas, es decir, $p/p_0 \leq 0.01$, se lleva a cabo el proceso de llenado de microporos. A partir de la teoría de Polanyi, Dubinin dedujo la primera teoría para el mecanismo del llenado de los microporos. En el trabajo original de Dubinin (Dubinin,

M. M. y Radushkevich, L. V., 1947), se expuso que para un determinado adsorbente y diferentes adsorbatos, un mismo valor de potencial de adsorción, implicaba la adsorción de volúmenes iguales. De esta manera, se puede caracterizar la interacción entre un adsorbente y un determinado adsorbato por su potencial de adsorción.

A partir de la distribución de Weibull

$$f(A/E, n) = \exp[-(A/E)^n] \quad (1.36)$$

y

$$\theta = f(A/E, n) \quad (1.37)$$

siendo f la función considerada como la distribución de llenado de microporos, θ el trabajo diferencial molar de adsorción y n el parámetro asociado con la función de distribución. La energía característica, E , es una medida de la fuerza de adsorción entre adsorbato y adsorbente. El parámetro $n = 2$ fue sugerido por primera vez por Dubinin y Radushkevich (1947), y el resultado ecuación, quedaría:

$$\theta = \exp[-(A/E)^2] \quad (1.38)$$

donde el potencial de adsorción, A , se define como:

$$A = RT \ln \left(\frac{c_0}{c} \right) \quad (1.39)$$

Dado que el mecanismo de adsorción en los microporos es el volumen de llenado, se cumple que

$$\theta = \frac{W}{W_0} \quad (1.40)$$

donde W es el volumen del adsorbato en el microporo y W_0 es el máximo volumen que el adsorbato puede ocupar. La dependencia de la temperatura de la ecuación de la isoterma, está puesto de manifiesto en el término T que aparece en la definición del potencial de adsorción (ecuación 1.39).

Ecuación de Dubinin-Astakhov (DA)

Varios autores postulan que la ecuación de DR (Gil, A. y Grange, P.1996; Rychlicki, G. y col., 1995) es posible aplicar sólo en sólidos con una estructura uniforme de microporos. Varias ecuaciones se han propuesto para carbones con una estructura microporosa no homogénea. Uno de ellas es la bien conocida ecuación de Dubinin-Astakhov (DA). La ecuación de DA se ha usado para describir el volumen de llenado de microporos y la heterogeneidad energética de los sólidos.

Para sólidos carbonosos que presentan un alto grado de quemado durante la activación, el grado de heterogeneidad aumenta a causa de una distribución de tamaño de poros más amplia, y en tales casos la ecuación DR no describe bien los datos de equilibrio. Con este fin, Dubinin y Astakhov propuesto la siguiente forma para considerar la heterogeneidad superficie:

$$W = W_0 \exp[-(A/E)^n] \quad (1.41)$$

donde el parámetro n describe la heterogeneidad superficial y el potencial de adsorción, A , se define en la ecuación (1.39). Cuando $n = 2$, la ecuación DA reduce a la ecuación DR. Reescribiendo la ecuación (1.41) en términos de la energía característica de referencia, se obtiene

$$W = W_0 \exp[-(A/\beta E_0)^n] \quad (1.42)$$

La energía característica es una medida de la fuerza de interacción entre el adsorbato y adsorbente, y es diferente a la energía de interacción existente en el modelo de Langmuir. En este mecanismo de adsorción en monocapa, la energía de interacción es una medida de la interacción entre una molécula de adsorbato y átomos de la superficie. En el caso del llenado de microporos, la interacción es entre el adsorbente y el volumen de adsorbato que reside dentro del microporo, siendo esta interacción, la energía característica.

Para dos adsorbatos diferentes, sus potenciales de adsorción debe seguir la siguiente ecuación para alcanzar el mismo grado de llenado θ :

$$\left(\frac{A}{E}\right) = \left(\frac{A_0}{E_0}\right) \quad (1.43)$$

considerando el parámetro n igual para los dos adsorbatos. Aquí A y E son el potencial de adsorción y la energía característica de un adsorbato y A_0 y E_0 son la del adsorbato de referencia. Para el carbón activado, el adsorbato de referencia elegido es el benceno. La ecuación (1.43) conduce a:

$$\left(\frac{A}{A_0}\right) = \left(\frac{E}{E_0}\right) = \beta \quad (1.44)$$

donde el parámetro β es el coeficiente de similitud.

El parámetro de heterogeneidad n

Debido a que el grado de nitidez de la isoterma de adsorción frente al potencial de adsorción o los incrementos de las bajas presiones, aumenta el parámetro n, este puede ser utilizado como un parámetro empírico para caracterizar la heterogeneidad del sistema. Puesto que es empírico, no apuntan a conocer el origen de la heterogeneidad. Sin embargo, puede ser utilizado como una medida macroscópica de la nitidez de la distribución del tamaño de microporos. Para los sólidos que tienen una distribución estrecha del tamaño de microporo, tal como carbones empleados en el tamizado molecular, la ecuación de DA con $n = 3$, describe bien los datos. Por lo tanto, si el parámetro n de un sistema dado se desvía de 3 (generalmente menor que 3), se dice que el sistema es heterogéneo o tiene una distribución de tamaño microporos más amplia. Los valores típicos de n para carbones activados están descriptos entre 1.2 y 1.8. Para las zeolitas que tienen una distribución de tamaño de microporos extremadamente estrecha, el parámetro n se encuentra entre 3 y 6. Así, la ecuación de DA proporciona flexibilidad en la descripción de los datos de adsorción de muchos sólidos microporosos que van desde una estrecha a una amplia distribución tamaño de microporos.

1.4.2- Adsorción multicomponentes

Si bien el desarrollo de esta tesis no explora isotermas de adsorción multicomponentes, en la práctica, la mayoría de los procesos de adsorción en fase líquida implican sistemas constituidos por mezclas de diversos adsorbatos. Este hecho motiva que sea de gran importancia el estudio de la adsorción de mezclas multicomponentes con el fin de poder determinar los efectos de competencia e inhibición que se producen entre adsorbatos. Los diversos trabajos en este campo persiguen la cuantificación de estos efectos competitivos, con el fin de poder predecir el equilibrio de adsorción de mezclas multicomponentes a partir del menor número de datos experimentales posibles. Muchos de estos trabajos son aplicación directa de los correspondientes al equilibrio de compuestos puros. A continuación pasaremos a describir brevemente los modelos más importantes.

a) **Langmuir:** Se trata de una extensión del modelo de Langmuir de componentes puros a mezclas multicomponentes y mantiene por tanto las mismas hipótesis de partida que aquél. Este modelo fue aplicado por primera vez a mezclas multicomponentes por Butler y Ockert, (Butler y Ockert, 1930). La ecuación tiene la siguiente forma:

$$n_i = \frac{Q_i \cdot K_i \cdot c_i}{1 + \sum_j K_j \cdot c_j} \quad (1.45)$$

donde n_i representa la cantidad adsorbida de cada soluto, y $K_i Q_i$ son parámetros determinables a partir de las isothermas de los compuestos puros. Dadas las hipótesis de partida los resultados obtenidos con esta teoría no suelen ser satisfactorios.

b) **Freundlich.** La ecuación de Freundlich para la adsorción de compuestos puros supone superficies heterogéneas, por lo que los resultados obtenidos con esta ecuación mejoran los de la de Langmuir. Basándose en esta expresión, existen diversas ecuaciones aplicadas a la adsorción multicomponente. Normalmente estas ecuaciones son semiempíricas y algunos de sus parámetros tienen que ser calculados a partir de datos experimentales en adsorción de mezclas. A modo de ejemplo se presenta la ecuación desarrollada por Jaroniec para sólidos heterogéneos con distribución de energía cuasi-gaussiana, (Jaroniec y Derylo, 1981).

$$n_i = \frac{(K_i c_i)^m}{1 + \sum_j (K_j c_j)^m} \quad (1.46)$$

donde, K_i , es la constante de equilibrio que caracteriza el intercambio en la superficie del sólido entre una molécula de disolvente y una de soluto, y m determina la forma de la distribución de la energía cuasi gaussiana.

Ecuaciones basadas en la ecuación de Freundlich han sido desarrolladas por otros autores (Sheindorf y col., 1981; Urano y col., 1982; Fritz y Schlünder, 1981).

c) **Potencial de adsorción de Polanyi.** Fue desarrollado para adsorción de gases por Polanyi y posteriormente modificado por Manes para la adsorción multicomponente en fase líquida, (Manes, 1969, 1971, 1981). Es válido tanto para adsorción de compuestos puros como de mezclas. Polanyi postula la existencia de un volumen fijo, **espacio de adsorción**, próximo a la superficie del adsorbente donde ocurre la adsorción. Un modelo esquemático de este concepto

se presenta en la figura 1.15. Polanyi introdujo el término de **potencial de adsorción, ϵ** , de cualquier molécula dentro del campo de fuerzas de la superficie sólida. Este potencial se define como el trabajo necesario para transportar un mol de adsorbato desde el seno de la disolución hasta la superficie del adsorbente, y tiene la siguiente expresión:

$$\epsilon = RT \cdot \ln \frac{c_s}{c} \quad (1.47)$$

donde c es la concentración de soluto en la solución, y c_s la concentración de saturación.

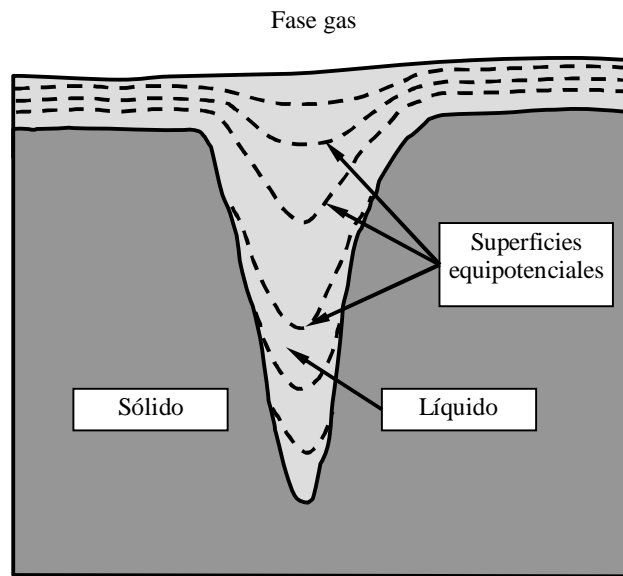


Figura 1.15 Superficies equipotenciales de Polanyi

Esta teoría postula que para un adsorbente determinado existe una única relación general, denominada **curva característica**, que es válida para describir la adsorción de cualquier adsorbato puro en ese adsorbente. Esta curva característica viene dada por:

$$V_{a_i}^0 = f\left(\frac{RT}{\beta_i} \ln \frac{c_s}{c_i} i\right) \quad (1.48)$$

donde $V_{a_i}^0$ es la cantidad adsorbida expresada como volumen de líquido, y β_i es el llamado divisor correlativo, que puede tomarse como el volumen molar del adsorbato líquido.

Por conveniencia la cantidad $\frac{RT}{\beta_i} \ln \frac{c_s}{c_i} i$ se representa por ϵ_i .

d) Solución Adsorbida Ideal, (SAI). Es una de las teorías más utilizadas en la predicción de isothermas de adsorción multicomponentes. Se trata de un modelo termodinámico desarrollado por Myers y Prausnitz para gases, (Myers y Prausnitz, 1965), siendo posteriormente aplicado a disoluciones líquidas por Radke y Prausnitz (Radke y Prausnitz, 1972). Parte de las siguientes suposiciones:

- La región interfacial sólido-líquido puede ser considerada como una fase bidimensional separada.
- El sólido puede ser considerado inerte y poseer una superficie idéntica para todos los adsorbatos.

En este modelo se introduce el concepto de presión superficial, π , que se define como la diferencia entre la tensión superficial de la interfase disolvente-sólido y de la interfase solución-sólido a la misma temperatura. Para disoluciones diluidas esta presión se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\pi = \frac{R \cdot T}{A} \int_0^{c_i^0} \frac{n_i^0(c_i^0)}{c_i^0} \cdot dc_i^0 \quad (1.49)$$

donde n_i y c_i son las concentraciones de soluto en las fases adsorbida y disolución respectivamente y A es el área superficial. El superíndice 0 indica que el componente i se adsorbe solo.

Cuando varias especies se adsorben a temperatura y presión superficial constante, el modelo supone que la fase adsorbida forma una solución ideal y en analogía con el equilibrio líquido-vapor, se pueden establecer las siguientes relaciones.

$$c_i = c_t \cdot y_i = x_i \cdot c_i^0 \quad (1.50)$$

donde y_i es la fracción molar del soluto i en la fase líquida, x_i es la fracción molar en la fase adsorbida, c_t es la concentración total de todos los solutos en la fase líquida y c_i^0 la concentración de equilibrio del componente i en la disolución cuando se adsorbe solo, a la misma temperatura y presión superficial de la mezcla. Por lo tanto, para la utilización de este modelo es necesario poder determinar las presiones superficiales de los solutos individuales.

1.5 Cinética de adsorción. Los modelos.

Los modelos que describen el proceso de adsorción deben ser capaces de representar las tres etapas de que consta el proceso global. Los diferentes modelos difieren en el modo de representar la etapa de difusión, y el equilibrio de adsorción. A su vez cada modelo deberá tener una ecuación adicional que relacione la variación de la concentración externa de la disolución con el aumento de la concentración de adsorbato en las partículas del adsorbente (balance de materia).

A continuación se describen los modelos más utilizados aplicados para el caso de partículas del adsorbente de forma esférica.

Las suposiciones de partida comunes a todos ellos son las siguientes:

- Etapa de adsorción muy rápida comparada con las demás etapas. Al suponerse que se alcanza el equilibrio de forma instantánea, la concentración de adsorbato en el líquido que llena los poros y en la superficie del adsorbente estarán relacionadas por la correspondiente isoterma de adsorción.

$$n = f(c) \quad (1.51)$$

- La concentración de adsorbato en el líquido de los poros y en la superficie del adsorbente sólo es función de la coordenada radial.

1.5.1 Caso homogéneo

Es el modelo más sencillo y supone que la partícula de adsorbente es un sólido homogéneo e isotrópico. Considera que las moléculas de adsorbato se adsorben en la superficie externa del sólido, difundiendo al interior de la misma. Se supone por tanto, que la cantidad de adsorbato presente en el líquido que llena los poros es despreciable frente a la que se encuentra adsorbida. La ecuación característica es la siguiente:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (r^2 D_H \frac{\partial n}{\partial r}) \quad (1.52)$$

donde n es la concentración de adsorbente en la fase adsorbida en moles por unidad de masa, r es la distancia al centro de la partícula, t es el tiempo y D_H es el coeficiente de difusión efectivo en las partículas del sólido homogéneo.

Este modelo presenta el inconveniente de que no tiene en cuenta la estructura del sólido.

1.5.2 Caso heterogéneo. Difusión.

Se denominan así por distinguir la existencia de dos fases dentro de las partículas del adsorbente. Dentro de este grupo se pueden distinguir a su vez diversos modelos dependiendo del mecanismo de difusión del adsorbato.

a) En los poros

En este modelo la difusión del adsorbato sólo tiene lugar a través del líquido que llena los poros de la partícula de adsorbente, no existiendo por tanto difusión superficial de las moléculas adsorbidas. Las concentraciones de adsorbato en ambas fases están relacionadas por la isoterma de adsorción. La ecuación que corresponde a este modelo es la siguiente:

$$\alpha \frac{\partial c}{\partial t} + \rho \frac{\partial n}{\partial t} = \alpha \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (r^2 D_p \frac{\partial c}{\partial r}) \quad (1.53)$$

donde n tiene el mismo significado que en el modelo anterior, c es la concentración de adsorbato en el líquido que llena los poros en moles por unidad de volumen, α es la porosidad de la partícula, ρ es la densidad aparente del adsorbente, y D_p es el coeficiente de difusión en los poros.

b) Superficial

Este modelo se diferencia del anterior en que en este caso la difusión de las moléculas tiene lugar exclusivamente por la superficie del adsorbente, **migración superficial**. La ecuación representativa es en este caso:

$$\alpha \frac{\partial c}{\partial t} + \rho \frac{\partial n}{\partial t} = \rho \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (r^2 D_s \frac{\partial n}{\partial r}) \quad (1.54)$$

donde las distintas variables tienen el mismo significado que en el caso anterior, siendo ahora D_s el coeficiente de difusión superficial.

Como se puede observar esta ecuación es muy similar a la (1.52). De hecho este modelo se puede considerar como pseudohomogéneo, puesto que normalmente la concentración de adsorbato en la fase líquida c , es mucho menor que la correspondiente en la fase sólida, n , con lo que la ecuación (1.54) se reduce a la (1.52).

c) En paralelo

Este modelo es una combinación de los dos anteriores puesto que se considera tanto la difusión en el líquido que llena los poros, como la difusión superficial. A partir de las ecuaciones (1.53) y (1.54) se obtiene:

$$\alpha \frac{\partial c}{\partial t} + \rho \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (\alpha r^2 D_p \frac{\partial c}{\partial r} + \rho r^2 D_s \frac{\partial n}{\partial r}) \quad (1.55)$$

Como se puede observar, este modelo posee dos parámetros característicos que son el coeficiente de difusión en los poros, D_p , y superficial, D_s .

c) En serie o de “biporos”

Este modelo considera que la partícula de adsorbente, que en este caso se denomina, **macropartícula**, está compuesta a su vez por una serie de pequeñas partículas, **micropartículas**. Estas últimas poseen una estructura microporosa, y están conectadas unas con otras a través de los macroporos de la macropartícula, (figura 1.16). Con objeto de simplificar el tratamiento matemático de este modelo, se hacen una serie de suposiciones.

- La macropartícula es esférica.
- La macropartícula está constituida por un elevado número de micropartículas esféricas de igual tamaño, que son homogéneas e isotrópicas con respecto a la distribución de los microporos.
- El transporte de adsorbato en los microporos viene descrito por un coeficiente de difusión superficial en los microporos, D_m .

La ecuación de balance de materia en las micropartículas es la siguiente:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = \frac{1}{r_1^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r_1} (r_1^2 D_m \frac{\partial n_1}{\partial r_1}) \quad (1.56)$$

donde n_1 es la concentración de adsorbato en las micropartículas expresada como moles por unidad de masa de micropartícula, y r_1 , es la coordenada radial de la micropartícula.

La ecuación de balance de materia en la macropartícula es:

$$\alpha \frac{\partial c}{\partial t} + \rho \frac{\partial n}{\partial t} + \rho \frac{\partial \bar{n}_1}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (\alpha r^2 D_p \frac{\partial c}{\partial r} + \rho r^2 D_s \frac{\partial n}{\partial r}) \quad (1.57)$$

donde c y n son las concentraciones en la fase líquida y adsorbida en la macropartícula, y \bar{n}_1 , es la concentración media de soluto en la micropartícula definida como:

$$\bar{n}_1 = \frac{3}{r_0^3} \int_0^{r_0} r^2 \cdot n_1 dr_1 \quad (1.58)$$

donde r_0 , es el radio de las micropartículas.

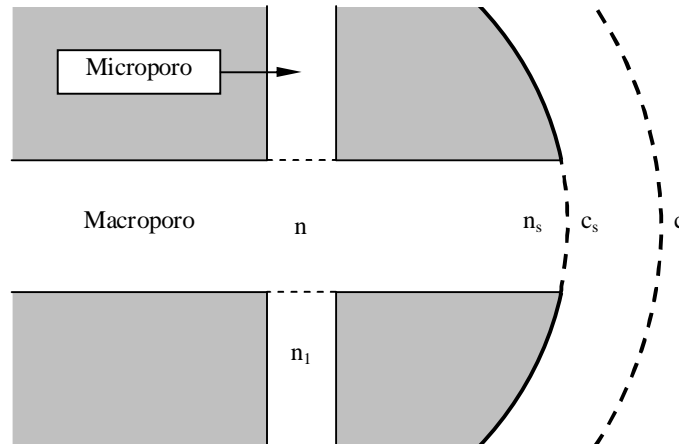


Figura 1.16. Diagrama conceptual de una partícula de adsorbente según el modelo de difusión en serie de "biporos".

e) Relación entre los diferentes tipos.

Los coeficientes de difusión que aparecen en los diferentes modelos, especialmente los coeficientes de difusión superficial D_s , pueden ser a su vez dependientes de la concentración de soluto, lo que supone una adición de una complicación a los mismos. En la bibliografía se han propuesto diversas funciones para representar la dependencia de los coeficientes de difusión superficial, D_s , (Susuki y col., 1978; Muraki y col., 1982; Seidel y Carl, 1989), siendo las más comunes las de tipo exponencial y potencial:

$$D_s = a \cdot e^{b \cdot n} \quad (1.59)$$

$$D_s = a \cdot n^b \quad (1.60)$$

Como ya se ha comentado, las concentraciones de adsorbato en la fase líquida y sólida están relacionadas a través de la isoterma de equilibrio. Cuando se supone que la isoterma es lineal, que es el caso más sencillo, los modelos descritos por las ecuaciones (1.55) a (1.60) son equivalentes. Así por ejemplo, para el caso más general de modelo de difusión en paralelo con coeficientes constantes se tiene:

$$(\alpha + \rho \cdot K) \frac{\partial c}{\partial t} = (\alpha \cdot D_p + \rho \cdot K \cdot D_s) \nabla^2 c \quad (1.61)$$

donde K es la pendiente de la isoterma de equilibrio.

Análogamente para el modelo homogéneo se tiene:

$$K \cdot \frac{\partial c}{\partial t} = K \cdot D_H \nabla^2 c \quad (1.62)$$

Como se puede observar ambas ecuaciones son matemáticamente equivalentes, puesto que normalmente $\rho \cdot K \gg \alpha$. Por lo tanto la única diferencia estriba en la interpretación que se da al coeficiente de difusión.

En los diferentes modelos descritos se puede definir un coeficiente de difusión efectivo, D_i que englobe todos los mecanismos de difusión. La expresión del mismo se puede obtener a partir de las ecuaciones de los flujos de difusión. Así, si se supone que los dos únicos mecanismos son el de difusión en los poros y en la superficie, el flujo total de difusión vendrá dado por la siguiente expresión:

$$J_t = J_p + J_s \quad (1.63)$$

donde J_p y J_s son los flujos debidos a la difusión en los poros y en la superficie respectivamente, y J_t es el flujo global. Así, teniendo en cuenta la expresión de la ley de Fick y la isoterma de equilibrio (Moon y Lee, 1983) se llega a:

$$N_t = \alpha \cdot D_p \cdot \frac{\partial c}{\partial r} + \rho \cdot D_s \cdot \frac{\partial n}{\partial r} = (\alpha \cdot D_p + \rho \cdot \frac{dn}{dc} \cdot D_s) \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \quad (1.64)$$

Por lo tanto el coeficiente de difusión interna efectivo D_i , tendrá la expresión:

$$D_i = \alpha \cdot D_p + \rho \cdot \frac{dn}{dc} \cdot D_s \quad (1.65)$$

donde $\frac{dn}{dc}$ es la derivada de la función que representa el equilibrio de adsorción, $n = f(c)$.

En el caso de que la isoterma sea lineal, la ecuación (1.65) se transforma en:

$$D_i = \alpha \cdot D_p + \rho \cdot K \cdot D_s \quad (1.66)$$

Como se puede observar esta expresión coincide con el término encerrado entre paréntesis de la ecuación (1.61), puesto que sólo cuando la isoterma es lineal el coeficiente de difusión interna efectivo es constante.

Dado que en el proceso global es necesario combinar las etapas existentes, los modelos que han ido apareciendo se pueden aplicar indistintamente a cualquier tipo de isoterma, así como considerar despreciable o no la resistencia a la transferencia externa de adsorbato. En la Tabla 1.8 se muestra un esquema de las diferentes maneras de combinar las tres etapas.

Tabla 1.8 Combinación de las etapas implicadas en el proceso de adsorción

TRANSFERENCIA EXTERNA	DIFUSIÓN INTERNA		ADSORCIÓN
Sin resistencia	Modelo homogéneo (D_H)	Coefic. ctes.	Isoterma lineal
	Modelo difusión en los poros (D_p)		
Con resistencia (k_1)	Modelo difusión superficial (D_s)	Coefic. variab.	Isoterma no lineal
	Modelo difusión en paralelo (D_p, D_s)		
	Modelo difusión en serie (D_p, D_s, D_m)		

En general, los modelos de adsorción constan de una ecuación diferencial que describe la etapa de difusión; la isoterma de adsorción que relaciona las concentraciones de soluto en la fase líquida y en los poros y un balance de materia que relaciona la concentración de adsorbato en el seno de la disolución (donde se encuentra inmerso el adsorbente) con la existente dentro de los poros del mismo. La etapa de transferencia de materia se utiliza como condición de contorno para acoplar la ecuación difusional con la de balance de materia en el sistema.

1.5.3 Caso multicomponentes. Difusión y adsorción

Las ecuaciones características de los diferentes modelos han sido aplicadas para el caso de adsorción de un único adsorbato. Cuando se aplican a la adsorción multicomponente existen dos alternativas:

a) Independiente. En este caso se considera que cada adsorbato no se ve influenciado por la presencia de otros. Por lo tanto las ecuaciones siguen siendo las mismas, aplicándose por separado a cada componente de la mezcla. La única diferencia estriba en que la isoterma es la que corresponde a ese componente en la mezcla a estudiar. Por lo tanto, hay que resolver tantas ecuaciones como adsorbatos haya en la mezcla.

b) Competitiva. En este caso se considera que la adsorción de cada adsorbato se encuentra realmente afectada por la presencia de otros solutos, por lo que la capacidad de adsorción de un adsorbato determinado dependerá de las concentraciones de todos los componentes de la mezcla. La ecuación característica del equilibrio (1.55) debe ser sustituida por la siguiente.

$$n_i = f(c_1, c_2, \dots, c_n) \quad (1.67)$$

Al igual que en el caso anterior, es necesario resolver tantas ecuaciones como adsorbatos haya, aunque ahora, al tener que utilizar la ecuación (1.67) se requerirá resolver todas las ecuaciones simultáneamente. Normalmente con el fin de no complicar excesivamente los modelos no se toman en cuenta los efectos mutuos en el proceso de difusión suponiendo que cada adsorbato difunde de forma independiente.

En la práctica, los dispositivos más utilizados para la determinación de los coeficientes de difusión son los reactores de mezcla completa, en discontinuo y los lechos fijos, en continuo. En ambos, el método seguido consiste en determinar experimentalmente la curva de concentración de adsorbato en la disolución frente al tiempo y compararla con la que predice el modelo teórico. Se toman los coeficientes de difusión que producen un error mínimo entre ambas curvas.

1.6– El sustrato. El Carbón: estructura y preparación

1.6.1 - Generalidades

Bajo el nombre de carbón activado se agrupa un conjunto de carbones porosos obtenidos por tratamiento de un carbón vegetal (char) con gases o por carbonización de materiales carbonosos con activación química simultánea.

El uso de carbones activados, en la forma de madera carbonizada (charcoal) ha sido descrito en papiros egipcios datados ca. 1550 años AC. Los productos obtenidos en aquellos tiempos y hasta el siglo XVIII eran de variada efectividad e incluían, además de la madera, sangre y carbones animales.

La decoloración de soluciones de azúcar con negro de hueso se llevó a cabo comercialmente en Inglaterra en 1811; sin embargo, el negro de hueso contiene muy poco carbón y es principalmente fosfato de calcio.

Las primeras patentes para la transformación de materiales vegetales en carbones decolorantes datan de 1856 – 1863 en Inglaterra. El primer carbón activado manufacturado fue el Eponit, producido desde 1909 según la patente de Ostrelko que consiste en calentar carbón vegetal con vapor de agua y CO₂ en un horno especial.

En 1911, Norit comenzó la producción de carbón activado por tratamiento de turba con vapor de agua. La activación química de aserrín con ZnCl₂ fue descrita por primera vez en una patente austríaca y en 1915 por Bayer. Durante la primera guerra mundial en USA se desarrolló el proceso para activar carbón de coco para ser usado en máscaras antigás.

Durante las primeras décadas del siglo XX el carbón activado se utilizó principalmente para la purificación de productos de las industrias química, farmacéutica, y alimenticia. La purificación de agua potable fue una aplicación importante desde el comienzo. En años recientes se ha ido incrementando el uso para la prevención de la contaminación ambiental y para mejorar la pureza de los productos naturales y sintéticos.

Actualmente la principal aplicación del carbón activado es remover impurezas de gases y líquidos y que el proceso por el cual se lleva a cabo es la adsorción.

1.6.2 - Estructura física y química

Hay dos formas básicas en las que se presenta el carbón activado: polvo (partículas menores que 0.18 mm) y granular (incluyendo extrudados y pellets). Estas dos formas son las que podríamos denominar tradicionales; sin embargo, nuevas formas adquieren cada vez más importancia. Entre ellas están las fibras (principalmente

obtenidas a partir de carbón mineral isotrópico y alquitrán de petróleo), y telas (fundamentalmente a partir de rayon viscoso) y fieltros.

a) Estructura física

Todos los carbones activados poseen una estructura porosa, normalmente con una pequeña cantidad de heteroátomos (principalmente oxígeno e hidrógeno). Tienen además un 20% en peso de materia mineral generalmente como cenizas. El tipo de cenizas está determinado por el material de partida.

Desde el punto de vista estructural, el carbón activado se puede considerar como un material carbonoso poroso, un carbón vegetal que ha sido sometido a reacción con gases y a un eventual agregado de reactivos ($ZnCl_2$, H_3PO_4 , etc.) después o durante el proceso de carbonización. El objetivo de estos agregados y tratamientos es aumentar su porosidad.

En términos generales, los carbones se pueden clasificar en grafitizables y no grafitizables. Esta división puede servir de base para discutir la estructura de los carbones activados.

Por definición, un carbón no-grafitizable es un carbón no-grafítico. Este término incluye todas las variedades de sustancias que consisten principalmente del elemento carbono y que muestran orden de largo alcance en redes planas hexagonales de átomos de carbono. Estos materiales también tienen la característica que no pueden ser transformados en grafito por tratamiento térmico hasta $2700^\circ C$ a presión atmosférica o menor.

Los carbones no-grafitizables son esencialmente carbones vegetales producto de la carbonización de materia orgánica natural o sintética que no ha pasado por un estado fluido durante la carbonización.

La mayoría de los carbones no-grafitizables se producen a partir de la madera, cáscaras de nueces, carozos de aceitunas, y carbón mineral infusible. La estructura macromolecular de estos materiales se mantiene durante el tratamiento térmico y solamente se pierden pequeñas moléculas por degradación y se desarrolla más entrecruzamiento de modo que la fusión se dificulta aún más.

La estructura de los carbones no-grafitizables se basa en la red del grafito aunque con muchos defectos. El grafito está compuesto por planos formados por átomos de carbono con arreglos hexagonales regulares (grafenos). Cada átomo de estos planos está unido a otros tres, con una distancia de enlace de 0.142 nm. El cuarto electrón de cada átomo participa en un enlace π deslocalizado que cubre el plano o grafeno.

Los grafenos se apilan a una distancia de 0.335 nm. y se mantienen unidos por fuerzas de Van der Waals. El apilamiento se hace siguiendo el orden ABAB..... la red es hexagonal (ver figura 1.17). Existe otra forma de apilamiento de los grafenos, ABCABC....., que constituye una variedad de grafito romboédrica que es termodinámicamente menos estable y que se muestra en la figura 1.17.

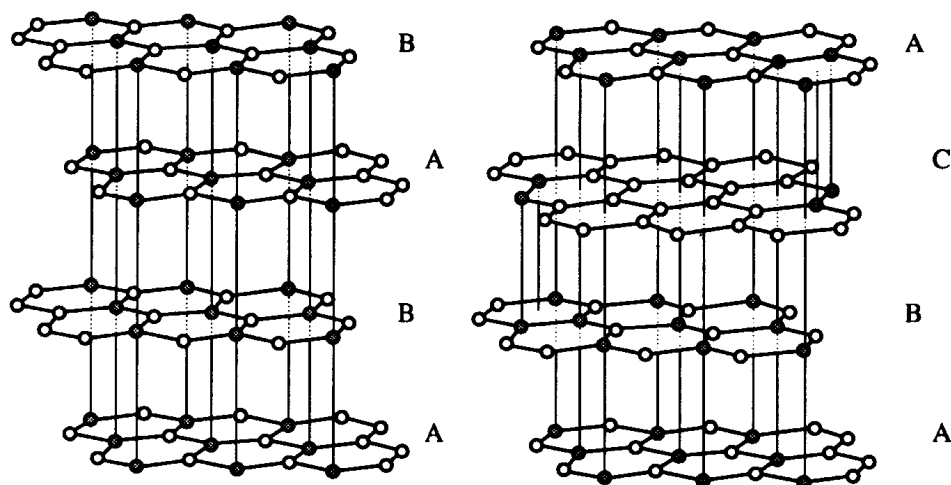


Figura 1.17: Posibles estructuras del grafito. a) apilamiento ABAB...; b) apilamiento ABCABC...

Adaptado de Rodríguez-Reinoso y col, 1997

Para describir la estructura dentro de todos los carbones se pueden utilizar como criterios la perfección del apilado de grafenos, la perfección estructural de los grafenos y su tamaño, forma y extensión de los apilamientos. Dos materiales típicos que producen carbones no-grafitizables y grafitizables son el cloruro de polivinilideno (PVDC) y el cloruro de polivinilo (PVC) respectivamente.

El PVDC carbonizado a 1000°C contiene aproximadamente un 35% de carbón desorganizado y el diámetro de las capas de grafito es aproximadamente de 1.6 nm. Cuando la temperatura del tratamiento aumenta a 2000°C el diámetro de las capas aumenta a 2.2 nm y el material desorganizado baja a un 10% en peso.

En este rango de temperatura el número de planos paralelos aumenta muy poco. Si se aumenta más la temperatura y todo el carbono desorganizado es utilizado en hacer crecer el diámetro de las capas gráficas, la altura de las cristalitas aumenta.

En contraste con este comportamiento, el PVC muestra un crecimiento continuo del número de planos paralelos indicando la formación de una verdadera estructura

grafítica tridimensional. En este caso hay muy poco entrecruzamiento entre las capas y, por lo tanto, gran movilidad de las mismas, lo que permite la formación de una fase fluida durante el tratamiento térmico. En este sentido, es importante notar que, si el material de partida tiene cantidades importantes de heteroátomos (por ejemplo, oxígeno) se producen muchos entrecruzamientos y el proceso de grafitización está inhibido y el tratamiento genera un sólido poroso. Por otro lado, se sabe que una alta relación C/H en el precursor favorece la grafitización.

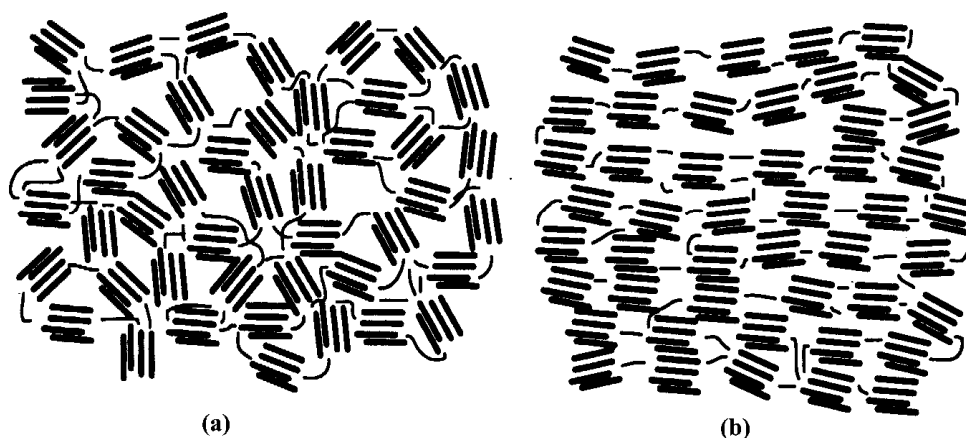


Figura 1.18: representación esquemática de un carbón no-grafitizable (a) y uno grafitizable (b). *Adaptado de Rodríguez-Reinoso y col, 1997*

La clasificación de los carbones en un tipo u otro ha ocupado a los investigadores durante mucho tiempo. De acuerdo a los últimos modelos, la estructura promedio mostrada en la figura 1.19 es un caso límite del propuesto por Oberlin (Oberlin, 1980). Dicha estructura está compuesta por capas y tiras aromáticas que en general se doblan y pliegan asemejándose a las virutas de madera o al papel arrugado. Entre capas y tiras hay espacios variables de dimensiones moleculares conformando los microporos. Estos microporos pueden considerarse del tipo rendija (*slit-shaped*) al menos a nivel local.

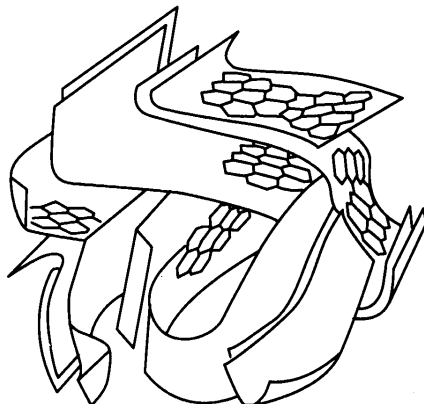


Figura 1.19: representación esquemática de la microestructura del carbón activado. *Adaptado de Rodríguez-Reinoso y col, 1997*

El grado de activación determinará la reducción del número de capas aromáticas dejando en algunos casos capas simples y hasta capas no planas. Durante la pirólisis del precursor, los heteroátomos como oxígeno, hidrógeno, y nitrógeno, se eliminan como productos gaseosos y los átomos de carbono se agrupan en apilamientos de capas planas aromáticas intercruzadas aleatoriamente. Dado que el ordenamiento es irregular quedan espacios libres que se pueden llenar con alquitrán y otros productos de descomposición que conforman un material carbonoso desorganizado. Este material desorganizado es el primero en reaccionar con los gases en el proceso de activación dejando los espacios vacíos es decir, generando porosidad, la que hace del material resultante un muy buen adsorbente.

El grado de activación condicionará la porosidad del producto final. En general, los poros son de varios tipos. En el caso de los microporos, el solapamiento del potencial de adsorción de las paredes del poro, provoca el llenado de los mismos a muy bajas presiones. La microporosidad es responsable de la primera parte de la isoterma (isoterma tipo I en la figura 1.1).

La adsorción en los mesoporos culmina con el llenado de los mismos con el adsorbato en estado líquido o sólido, según la temperatura, y al producir la desorción transcurre como la evaporación desde un menisco. Como consecuencia se produce la aparición del lazo de histéresis (*loop*) en la isoterma de adsorción – desorción (ver figura 1.1 isoterma tipos IV y V).

El límite de los macroporos es arbitrario y corresponde a los límites prácticos del método para la determinación del tamaño de poro basado en el loop de histéresis. Esto pone en evidencia la importancia de controlar el proceso de activación para obtener un material apto para una determinada aplicación.

En resumen, la estructura porosa de un material carbonoso es función del precursor, el método de activación y el grado de activación. Estas son las razones que explican la gran variedad de tamaños de poros y de superficies específicas que se observa en estos materiales. La utilidad de un carbón para una dada aplicación depende de la relación en la que están presentes los distintos tipos de poros. En este sentido, un carbón microporoso será apto para adsorber gases y vapores (incluso para separar gases si los tamaños moleculares están bien diferenciados). Si la aplicación involucra la adsorción de solutos desde una solución, entonces se requiere meso y macroporosidad. En cierta medida la relación entre micro y mesoporos puede controlarse durante la activación.

b) Estructura química

Las propiedades, como adsorbente de un carbón, son también función de su composición química. En el grafito, con una estructura altamente orientada, la adsorción tiene lugar fundamentalmente a través de la componente dispersiva de las fuerzas de Van der Waals. Sin embargo, en los carbones activados el ordenamiento imperfecto de los grafenos provoca la aparición de valencias no saturadas y de electrones desapareados que son responsables de la gran afinidad por moléculas polares o fácilmente polarizables.

Este desorden también provoca un aumento de la cantidad de heteroátomos (oxígeno, hidrógeno, etc.). La presencia de grupos superficiales compuestos por oxígeno e hidrógeno en proporciones molares de hasta 30% y 15% respectivamente, son comunes y producen cambios notables en las propiedades como adsorbente del carbón activado. Estos grupos pueden venir con el material original, ser introducidos en el proceso de activación, y en el tratamiento de la muestra luego de la activación. Si bien algunos polímeros como el PVDC, fenol – formaldehído, producen carbones libres de oxígeno y con trazas de hidrógeno, el material obtenido puede quimisorber oxígeno produciendo grupos superficiales oxigenados.

Los grupos oxigenados son por mucho los más importantes para definir las características superficiales y el comportamiento como adsorbente de un carbón

activado. Más adelante discutiremos el papel que juegan estos grupos más detalladamente, ahora daremos algunas ideas básicas.

En los bordes de los grafenos, donde se termina el plano, hay átomos con valencias no saturadas y la concentración de electrones desapareados es grande. Por esto, los bordes juegan un papel importante en la quimisorción.

En el caso del grafito, la proporción de átomos de borde es muy baja con respecto a los del plano y por lo tanto, la adsorción de oxígeno es muy baja. Por otro lado, en los carbones microcristalinos (no-grafitizables) como los carbones activados, hay una proporción mucho mayor de átomos de borde y, por lo tanto, una mayor capacidad de adsorción de oxígeno.

Cuando oxígeno molecular es puesto en contacto con un carbón activado previamente desgasificado, se producirá la adsorción física del oxígeno o, si la temperatura es lo suficientemente elevada, la quimisorción.

Los grupos superficiales oxigenados no se forman exclusivamente por reacción con oxígeno sino que otros agentes oxidantes producen el mismo efecto (O_3 , N_2O , NO , CO_2 , etc.); lo mismo que soluciones oxidantes (HNO_3 , $NaClO$, H_2O_2 , etc.). La naturaleza y cantidad de grupos superficiales dependen de la superficie específica, tamaño de partícula, contenido de cenizas y la temperatura y grado de carbonización.

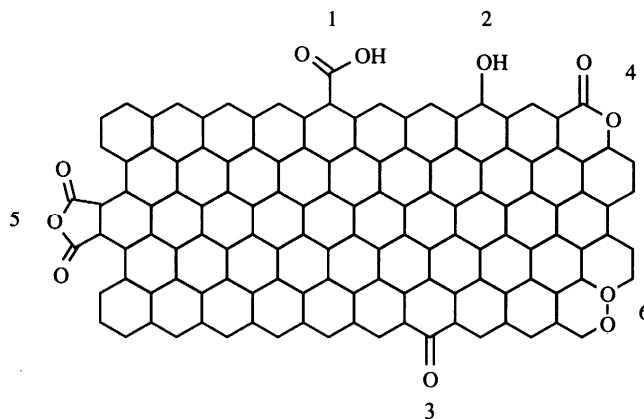


Figura 1.20: Tipos de grupos superficiales oxigenados presentes en los carbones activados. 1: ácido carboxílico; 2: fenol; 3: quinona; 4: lactona; 5: anhídrido carboxílico; 6: peróxido cíclico.

La naturaleza exacta de estos grupos superficiales no está completamente establecida; sin embargo, se sabe que hay diversos tipos de grupos superficiales. En la

figura 1.20 se muestra un esquema de dichos grupos que confieren a los carbones activados sus características ácido-base.

En general se puede afirmar que un carbón expuesto al oxígeno a temperatura entre 200 y 700°C luego adsorberá cantidades significativas de base. La cantidad de base adsorbida es máxima para un tratamiento a 400°C. Por otro lado, los carbones expuestos al oxígeno a temperaturas por debajo de 200°C y por encima de 700°C, adsorben ácidos. Los rangos de temperatura indicados no son estrictos y tampoco hay una transición bien definida.

Poco se sabe de la naturaleza y efecto de los grupos oxigenados que confieren carácter básico a los carbones. La teoría más convincente indica que la adsorción de ácidos es el resultado de fuerzas físicas, idea soportada por el hecho que la adsorción es reversible, mientras que la de las bases es irreversible y significativamente mayor. También apoya estas ideas el hecho descubierto por (Boehm H. P., 2002) quién determinó que un negro de humo grafitizado puede adsorber cantidades importantes de ácidos aún cuando esté libre de oxígeno. (Studebaker, M. L., 1957), propuso que el carácter básico de los carbones se debe a las propiedades ácido-base de Lewis de sistemas aromáticos condensados. Nuevamente, según estudios iniciales realizados por Boehm sobre varios carbones, se determinó que el NaHCO_3 neutraliza los grupos carboxílicos; el Na_2CO_3 los grupos carboxílicos y lactona; y el NaOH neutraliza los ácidos carboxílicos, lactona y fenoles (ver figura 1.21).

Por otro lado, los resultados de desorción a temperatura programada muestran que los grupos oxigenados se descomponen con el calentamiento. Los gases eliminados contienen fundamentalmente CO_2 , a bajas temperaturas y CO a altas. Según (Hart, P.J., 1967), el CO_2 proviene de los grupos carboxílicos y lactonas mientras que los grupos carbonilos producen el CO .

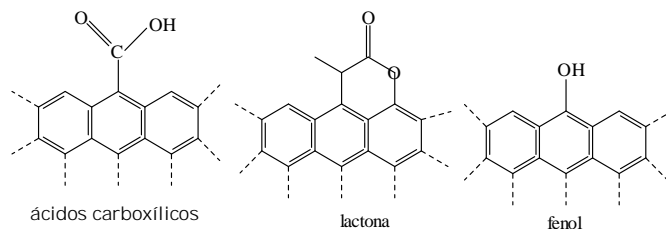


Figura 1.21: estructura química de grupos superficiales ácido carboxílico, lactona y fenol.

La naturaleza de los grupos superficiales ha sido estudiada en detalle con el apoyo de técnicas espectroscópicas. Hoy en día hay acuerdo con respecto a algunos puntos:

- Hay una variedad de funcionalidades ácidas con diferentes fuerzas ácidas, en especial quinona, fenoles y grupos carboxílicos.
- La acidez de un carbón aumenta con el contenido de oxígeno.

La capacidad de adsorción depende de la estructura porosa del sólido; sin embargo, hay otros factores que ejercen su influencia, en particular en el caso de carbones activados. Por su naturaleza hidrofóbica, los carbones tenderán a adsorber preferentemente sustancias no-polares. Esta característica se puede alterar por varios motivos:

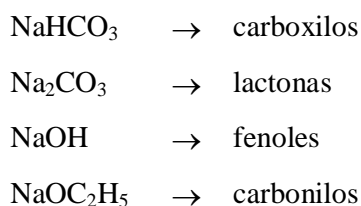
- Bordes, fracturas, imperfecciones estructurales del sólido.
- Grupos superficiales con heteroátomos.
- Componentes minerales intercalados.

En resumen, las propiedades como adsorbentes de los carbones activados no pueden ser descritas en términos de superficie específica y porosidad exclusivamente. Es por esta razón que, carbones con la misma superficie específica pero preparados por distintos métodos, pueden presentar diferentes características como adsorbentes.

Los componentes inorgánicos ejercen su influencia a través de interacciones específicas con el adsorbato. Sin embargo, la cantidad de oxígeno e hidrógeno quimisorbidos en la superficie del carbón ejerce un efecto mucho mayor. Estos elementos provienen fundamentalmente del precursor, el método de preparación y el tratamiento posterior.

El oxígeno, que es el más importante de los dos, se quimisorbe por exposición al aire o por algún tratamiento específico posterior. Los grupos superficiales se pueden identificar combinando varias técnicas: titulación ácido-base; IR; XPS (espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X), y desorción a temperatura programada (TPD).

(Boehm H. P., 2002) desarrolló un método de titulación selectiva para identificar los grupos oxigenados superficiales de naturaleza ácida. El método se basa en el uso de cuatro bases de fuerzas diferentes. Las bases son: NaHCO_3 0.05 mol/L; Na_2CO_3 0.025 mol/L; NaOH 0.05 mol/L; y NaOC_2H_5 0.05 mol/L. Cada una de estas bases neutraliza grupos distintos y se postularon las siguientes relaciones:



Si bien el método ha sido criticado, su simplicidad justifica lo mucho que se lo utiliza como método estándar.

Con respecto a los grupos básicos oxigenados, se puede decir que se han propuesto algunas estructuras que podrían neutralizar al HCl; sin embargo, su existencia es aún cuestionada. Los grupos oxigenados son estables hasta temperaturas del orden de los 200°C. El calentamiento a temperaturas mayores produce CO; CO_2 y H_2O . El CO_2 y el H_2O se observan a temperaturas menores que el CO. En general se acepta que estos productos tienen orígenes más o menos conocidos:

Grupo superficial	Producto
carbonilo	→ CO
quinona	→ CO
éter	→ CO
anhídrido carboxílico	→ CO; CO_2
lactona	→ CO_2
ácido carboxílico	→ CO_2 ; H_2O
fenol	→ CO_2 ; H_2O

En la figura 1.22 se muestran los perfiles de TPD para dos carbones activados, el original y el obtenido por oxidación con peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

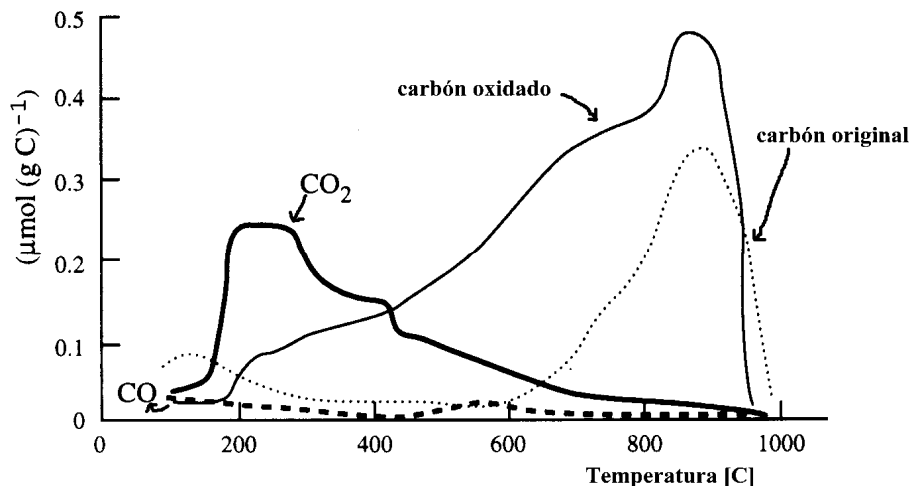


Figura 1.22: Curvas de TPD obtenidas para un carbón antes y después de ser oxidado con H_2O_2 .

Se observa el gran aumento en los grupos funcionales superficiales que originan CO_2 y CO . Más adelante veremos los efectos producidos por estos grupos en las propiedades de estos carbones. Como regla general se puede decir que el CO_2 presenta dos picos: $300 - 400^\circ\text{C}$ y $600 - 800^\circ\text{C}$; y el CO también muestra dos picos: $700 - 800^\circ\text{C}$ y $800 - 900^\circ\text{C}$. También puede decirse que los picos del CO son mayores que los del CO_2 .

La accesibilidad de los grupos superficiales supone una limitación importante para el método de titulación selectiva. De hecho, el tamaño de los microporos permitirá o no el acceso del agente titulante. Por otro lado, si se representa la acidez total medida usando NaOH se obtiene una curva como la que se muestra en la figura 1.23.

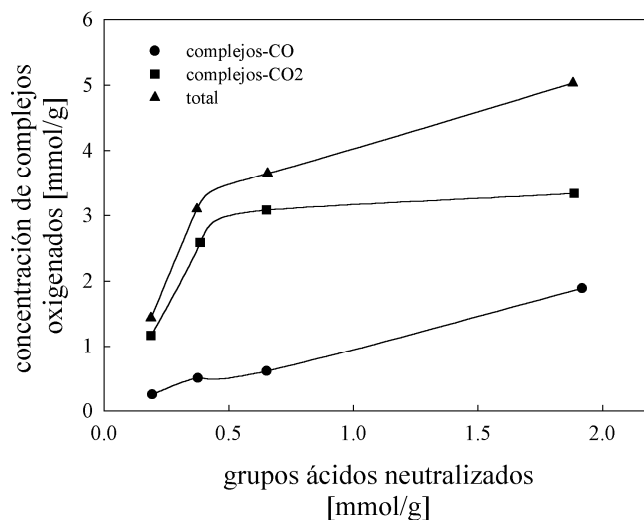
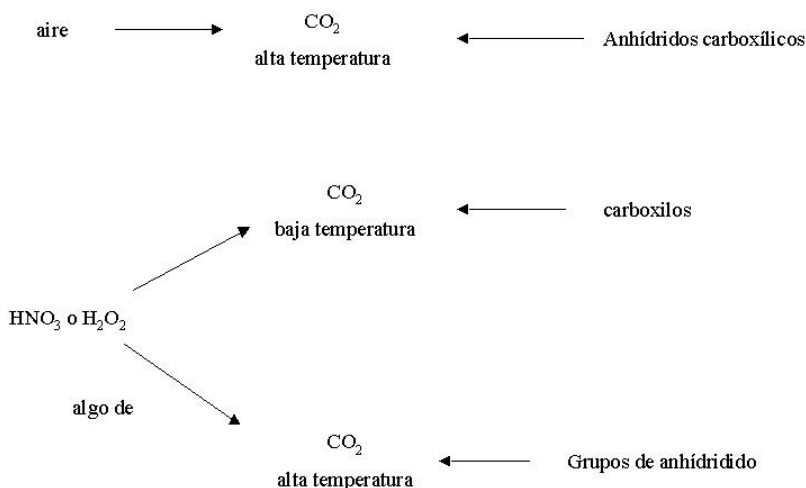


Figura 3.7: Número de grupos superficiales oxigenados en función de la acidez total medida por titulación con NaOH .

Si se discriminan los grupos neutralizados se observa que los que originan CO muestran una dependencia lineal con la concentración total de grupos oxigenados. Como se dijo antes, hay cuatro clases de grupos superficiales que liberan CO y CO₂ a distintas temperaturas. El esquema 1.1 muestra las contribuciones más importantes observadas corrientemente.

Esquema 1.1: Origen de los grupos superficiales y sus productos de descomposición durante un experimento de TPD.



La superficie de los carbones, en particular los átomos de carbono de los bordes de los planos basales, pueden encontrarse combinados en mayor o menor proporción con otros átomos distintos al carbono (heteroátomos), dando lugar a diferentes grupos superficiales (figura 1.24). Por otro lado, los átomos de carbono de los planos basales, poseen orbitales π que contienen electrones más o menos deslocalizados dentro de estos planos basales. La presencia o ausencia de los grupos superficiales, así como el mayor o menor grado de deslocalización de los electrones π afecta a las interacciones del carbón con otros elementos o compuestos.

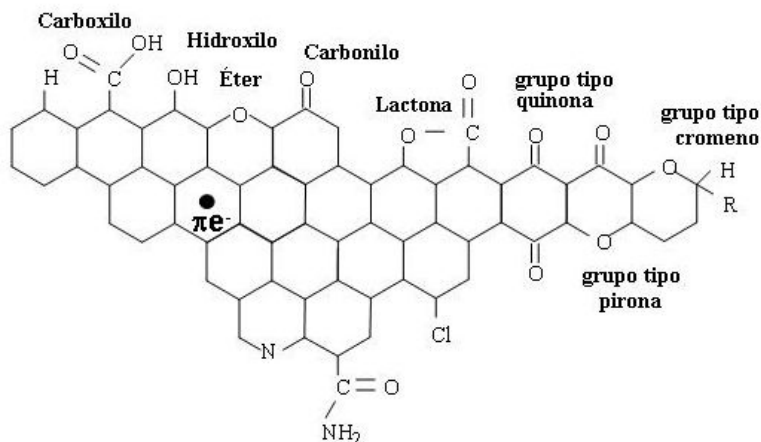


Figura 1.24 Representación esquemática de los principales grupos superficiales que pueden encontrarse en un carbón. La mayoría de estos grupos son grupos oxigenados, debido a la tendencia de los carbones a oxidarse incluso a temperatura ambiente. Los electrones deslocalizados de los orbitales π juegan un papel muy importante en la química superficial de los carbones. *Adaptado de Bandosz, T., J (Editor); 2006.*

Por ejemplo, todos los carbones presentan en principio un carácter hidrófobo, no obstante podemos disminuir este carácter hidrófobo adicionando grupos superficiales polares. Esto puede conseguirse por oxidación con algún tipo de agente oxidante. Los grupos oxigenados dan lugar a centros primarios de adsorción de moléculas de agua que a su vez adsorberán nuevas moléculas por formación de puentes de hidrógeno. De esta forma se aumenta el carácter hidrófilo y la “mojabilidad” de los carbones. En el caso de la adsorción de compuestos inorgánicos en fase acuosa esto podría resultar beneficioso. Sin embargo, en el caso de que el carbón activado vaya a ser usado para adsorber compuestos en fase gas, el hecho de que los poros estén ocupados, o incluso bloqueados, por moléculas de agua puede llegar a disminuir sustancialmente la capacidad de adsorción del carbón (figura 1.25). De hecho este efecto combinado de oxidación/adsorción de humedad de los carbones activados se conoce como efecto de envejecimiento (*ageing effect*) y es algo a evitar en la medida de lo posible, especialmente para las aplicaciones en fase gas.

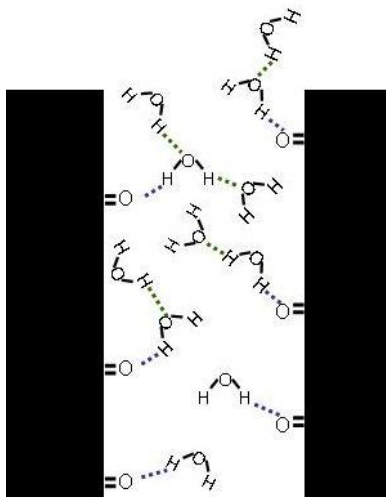


Figura 1.25 Representación esquemática de grupos superficiales dentro de un poro, y de los puentes de hidrógeno que forma las moléculas de H_2O con ellos y entre sí. *Adaptado de Bandosz, T., J. (Editor); 2006.*

Otra faceta importante de la química superficial de un carbón activado es su naturaleza anfótera, lo cual significa que en la superficie del carbón coexisten grupos superficiales de carácter ácido y grupos superficiales de carácter básico. El que un carbón sea globalmente ácido o básico dependerá tanto de la concentración de estos grupos como de la fuerza como ácido o base de los mismos. De forma intuitiva, se puede deducir que un carbón de tipo básico será preferible para la adsorción de compuestos ácidos que un carbón de tipo ácido y viceversa.

Por otro lado, los grupos ácidos tienden a liberar protones, especialmente en los medios básicos, mientras que los grupos básicos tienden a captarlos cuando se encuentran en un medio ácido. De esta forma pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del carbón. De forma genérica: si el pH del medio es mayor que el punto de carga cero del carbón ($pHPZC$, pH en el cual el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas de forma tal que la carga neta sobre la superficie del carbón es cero), tendremos un predominio de las cargas negativas en la superficie del carbón; por el contrario, si $pH < pHPZC$ obtendremos una superficie cargada positivamente (figura 1.26). Las condiciones en las que un carbón tenga una carga neta negativa serán preferibles para adsorber cationes y aquellas en las que presente una carga neta positiva lo serán para adsorber aniones. Dado que el modificar el pH de los efluentes contaminantes no siempre resulta sencillo es preferible optimizar la química superficial

del carbón activado teniendo en cuenta los criterios anteriores para que la adsorción sea máxima.

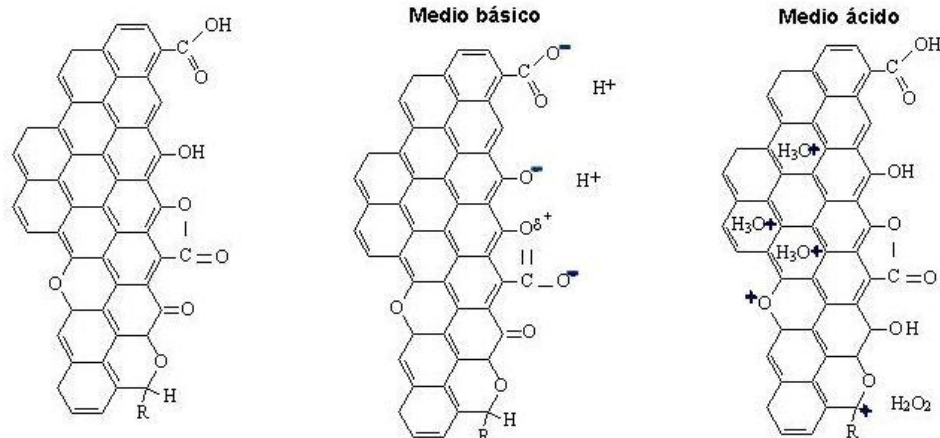


Figura 1.26 Representación esquemática del carácter ácido de algunos grupos oxigenados (carboxilos, hidroxilos y lactonas) y del carácter básico de los electrones deslocalizados del plano basal y de grupos oxigenados (tipo pirona, tipo quinona y tipo cromeno). *Adaptado de Bandosz, T., J. (Editor); 2006.*

Optimizar la textura porosa y química superficial de un carbón activo no siempre es una tarea sencilla, máxime si tenemos en cuenta que la textura porosa y la química superficial pueden estar interrelacionadas. Por ejemplo, un aumento en el contenido en grupos superficiales oxigenados puede modificar la textura porosa de un carbón ya que se pueden bloquear parte de los microporos, lo que disminuye la accesibilidad al sistema poroso. Un tratamiento térmico a temperaturas elevadas para eliminar grupos superficiales puede también producir un colapso de la textura porosa disminuyendo también el volumen de poros. Así, a veces puede ser necesario llegar a soluciones de compromiso cuando se pretende optimizar la textura porosa y química superficial de un carbón.

1.6.3 - Propiedades como adsorbentes

Para evaluar las propiedades de los carbones activados se pueden realizar varios ensayos. Algunos se siguen usando con fines comparativos, sobre todo en la industria (control de procesos). A continuación se describen algunos de estos ensayos.

* Adsorción de I₂

Da una idea de la superficie interna del carbón. En muchos carbones activados el número de yodo (mg de I₂/g de carbón) es similar al valor numérico de la superficie específica BET. El carbón se hierve con solución de HCl al 5% y, después de enfriarlo, se agrega solución 0.1 N de yodo y se agita durante 30 segundos. Se filtra y el líquido es titulado con solución 0.1 N de tiosulfato de sodio usando solución de almidón como indicador.

* Adsorción de azul de metileno

Da una indicación de la capacidad de adsorción de moléculas de gran tamaño. Este ensayo es muy usado para estudiar carbones de uso medicinal que están diseñados para adsorber moléculas de gran tamaño. El valor de azul de metileno es el número de mililitros de solución estándar de azul de metileno decolorada por 0.1 g de carbón activado.

* Adsorción de fenol

Proporciona información sobre carbones usados para purificar agua. Este ensayo mide el porcentaje de fenol adsorbido por unidad de peso de carbón activado cuando la concentración de fenol en la solución pasa de 10 mg/L a 1 mg/L.

* Decoloración de melazas

Es un ensayo que fue diseñado para evaluar carbones usados en las industrias del azúcar y la glucosa. En este ensayo se agita, a temperatura constante, una cantidad pesada de carbón con una solución de la melaza durante 30 minutos. Luego se filtra y se mide la transmisión óptica que es comparada con filtrados obtenidos con carbones patrones.

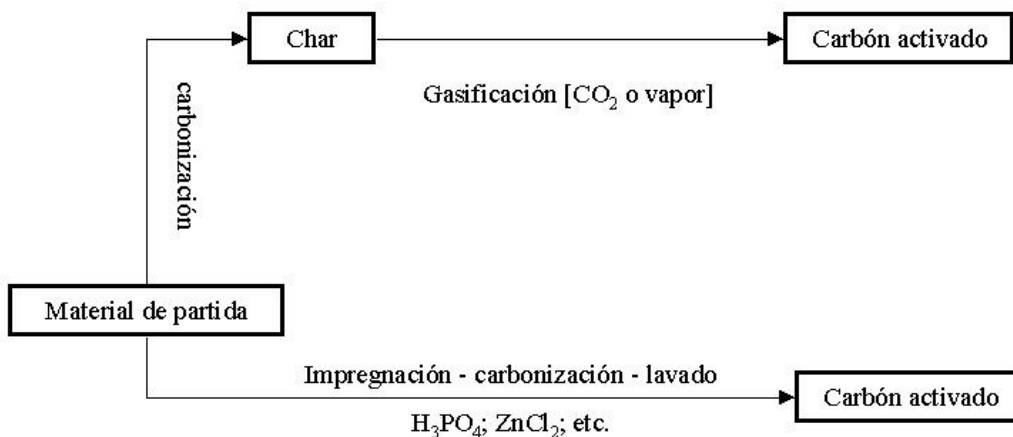
* Adsorción de butano

Este ensayo da una idea de las potencialidades de un carbón para ser usado en la recuperación de solventes y separaciones de gases. En general la cantidad de butano adsorbida se mide a temperatura ambiente.

1.6.4 - Preparación

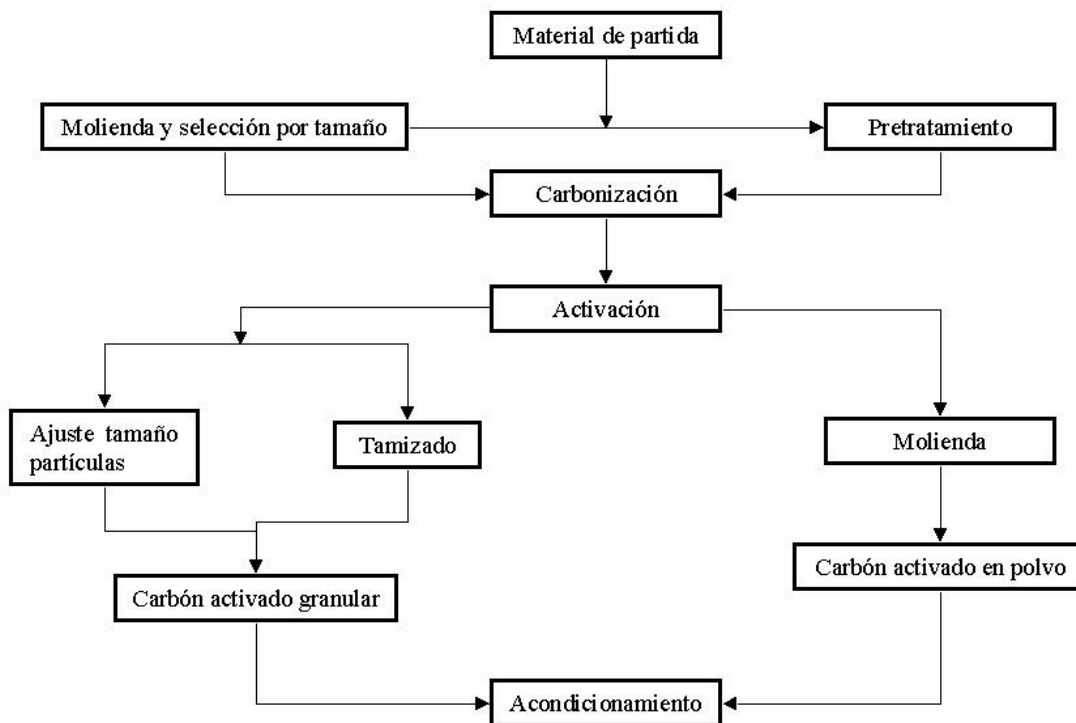
El esquema 1.2 es una generalización del proceso de producción de carbones activados siguiendo alguna de las vías de activación (física o química). Las diferencias entre ambos tipos de procesos son: a) que la activación física implica dos etapas,

usualmente a temperaturas elevadas, y b) que el rendimiento que resulta bajo para dicha activación. En oposición a estas características, la activación química es un proceso de una sola etapa a temperaturas mucho menores y con un rendimiento mayor.



Esquema 1.2: Comparación de las vías física y química para obtención de carbones activados.

En rigor, el proceso no es tan simple como se lo muestra en el esquema 3.2 dado que en él influyen: el material de partida, su evolución durante la carbonización y activación y los tratamientos posteriores que se realicen. También influyen la forma física del carbón activado y el acondicionamiento final que requiera la aplicación específica para la cual es desarrollado. El esquema 1.3 muestra un diagrama más completo de los procesos involucrados en la manufactura de carbones activados.



Esquema 1.3: Representación esquemática de los procesos involucrados en la preparación de carbones activados.

Los carbones activados que se presentan como "pellets" se obtienen a partir de carbones en polvo a los que se les agrega un aglutinante y se los calienta a temperaturas lo suficientemente elevadas como para obtener una masa fluida. Este material es extrudado en la forma deseada, en general cilindros de 1 mm de diámetro. Una vez secadas, las tiras cilíndricas se cortan en trozos más pequeños y el material es sometido a una activación química. A pesar que los aglutinantes usados están protegidos por patentes, se sabe que los más apropiados son, entre otros, los alquitranes, el alquitrán de madera y los ácidos lignosulfónicos.

1.6.4.1 - Materiales de partida

Si bien es cierto que cualquier material que contenga carbono es susceptible de ser convertido en carbón activado, hay algunos materiales que se prefieren. En general se utilizan para carbonizar materiales de muy bajo costo y bajo contenido de componentes inorgánicos como madera, cáscaras de nueces, carozos de frutas, carbón mineral, lignito, carbones bituminosos, coque de petróleo, etc. Hoy en día se agrega una

propiedad adicional que refuerza la elección de estos materiales y es que su conversión en carbón activado resuelve un problema ambiental dado que en muchos casos, estos materiales, son desechos de otras industrias. También se debe notar que las propiedades del material final dependerán en parte del material de partida y todos los procesos a los que se lo someta para su carbonización y posterior activación.

Hay algunos criterios que se pueden aplicar para seleccionar el material de partida. Muy esquemáticamente éstos son:

- Análisis de las posibilidades de obtener un buen carbón activado.
- Bajo contenido de materia inorgánica.
- Alta densidad y contenido de materia volátil.
- Disponibilidad y costo.
- Bajo grado de degradación durante el almacenamiento.
- Facilidad para ser activado.

Entre las condiciones que se analizan para seleccionar una materia prima se mencionaron la densidad, que debe ser alta, y el contenido de materia volátil. Una densidad elevada en el material de partida contribuye a darle fortaleza al material final. En cuanto al contenido de material volátil, además del ahorro energético permite controlar mejor el rendimiento del proceso. Materiales de baja densidad como la madera y con alto contenido de materia volátil generan carbones con volúmenes de poro mayores pero con densidad baja. Sin embargo, el problema de baja densidad en el carbón obtenido puede remediarse con tratamientos posteriores. Por otro lado, materiales con mayor densidad y contenido de materia volátil como la cáscara de coco, carozos de frutas y materiales similares, producen carbones granulares con alta densidad y gran volumen de poro lo que los hace útiles para muchas aplicaciones. En la Tabla 1.9 se muestran algunos ejemplos de materiales de partida, su composición y la textura del carbón activado que se obtiene de ellos.

Tabla 1.9: Propiedades de algunos materiales utilizados para producir carbones activados. (Vp : volumen de poro; Vmp: volumen de microporo)

Material	Carbono (%P)	Volátiles (%P)	Densidad (cm ³ /g)	cenizas (%P)	Textura
Madera blanda	40-45	55-60	0.4-0.5	0.3-1.1	Blando, gran Vp
Madera dura	40-42	55-60	0.55-0.80	0.3-1.2	Blando, gran Vp
Lignina	35-40	58/-60	0.3-0.4	--	Blando, gran Vp
Cáscara de nuez	40-45	55-60	1.4	--	Duro, gran Vmp
Lignito	55-70	25-40	1.0-1.35	5-6	Duro, pequeño Vp
Carbón blando	65-80	20-30	1.25-1.50	2-12	Semi-duro, Vp medio
Coque de petróleo	70-85	15-20	1.35	0.5-0.7	Semi-duro, Vp medio
Carbón semi-duro	70-75	10-158	1.45	5-15	Duro, gran Vp
Carbón duro	85-95	5-10	1.5-1.8	2-15	Duro, gran Vp

1.6.4.2- Activación química

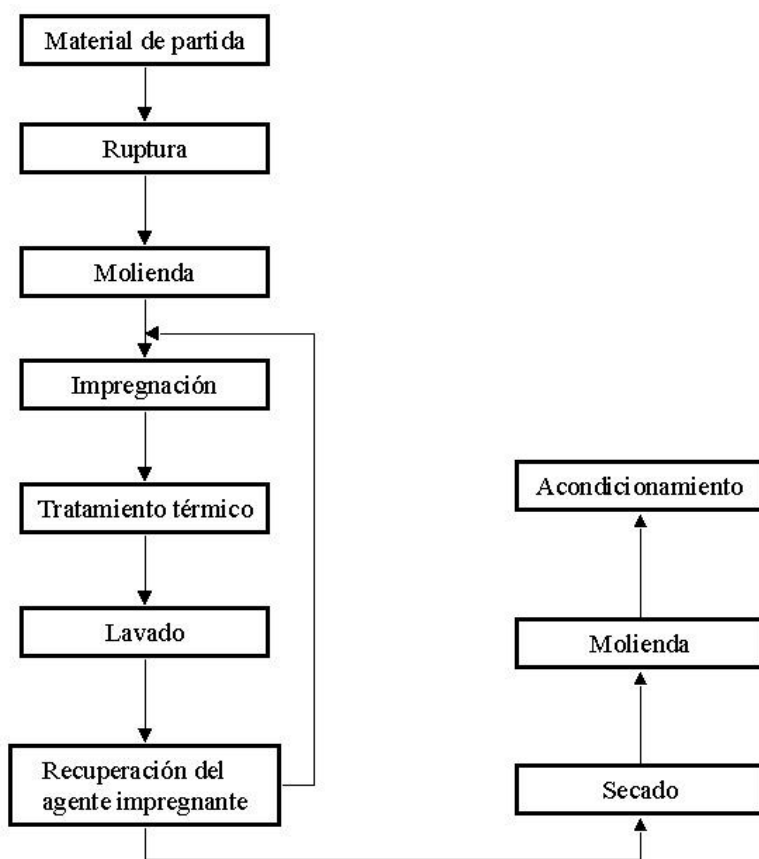
En el esquema 1.4 se resumen las distintas etapas que conforman el proceso de activación química de un carbón.

El proceso esquematizado es el más utilizado cuando el material de partida es madera o turba. Entre los agentes de impregnación más utilizados se pueden mencionar el ZnCl₂, H₃PO₄, H₂SO₄, etc., que producen la degradación del material celulósico. La mezcla se seca y quema en hornos a temperaturas entre los 400°C y los 700°C. El producto se lava para recuperar el exceso de agente activante.

Durante la pirólisis se produce una deshidratación del material celulósico lo que resulta en la carbonización y aromatización del esqueleto carbonoso y además en la formación de la estructura porosa del material final. Los agentes activantes son deshidratantes que inhiben la formación de alquitranes. Esto último tiende a que el proceso global tenga un alto rendimiento (aproximadamente 30%). Otras ventajas posibles del proceso de activación química son que no se requiere la carbonización previa del material, las temperaturas de trabajo son más bajas que en la activación, y finalmente, un buen desarrollo de la porosidad.

El agente activante clásico es el cloruro de cinc; sin embargo, debido a problemas ambientales se lo está dejando de utilizar paulatinamente. Las ventajas de este agente son la simplicidad de uso y la buena estructura porosa (poros grandes) que induce en el carbón activado. La relación entre la impregnación y el tamaño de poros del material final es muy estrecha, tan es así, que se puede afirmar que a mayor grado de impregnación mayor será el tamaño de los poros obtenidos. En el caso de los precursores lignocelulósicos, la activación con cloruro de cinc produce carbones activados con buen rendimiento y porosidad bien desarrollada y todo esto en un solo paso. Las variables que más inciden en el material obtenido son la cantidad de cloruro de cinc incorporado y la temperatura de tratamiento. En la figura 1.27 se muestra el efecto de la cantidad de agente activante a través de los cambios observados en las isotermas de adsorción.

Esquema 1.4: Etapas del proceso de activación química.



Los carbones originales (I, A, y C) se prepararon en las mismas condiciones experimentales pero aumentando la concentración de cloruro de cinc, expresada en gramos de cinc por gramo de material de partida. Todas las muestras fueron carbonizadas a la misma temperatura (500°C). El aumento de la cantidad de n-butano adsorbido y el ensanchamiento de la microporosidad con el aumento de la cantidad de $ZnCl_2$ se observan claramente en la figura 1.27. En la figura 1.28 se muestran los cambios en la superficie específica, densidad y el rendimiento del proceso para el carbón I de la figura 1.27.

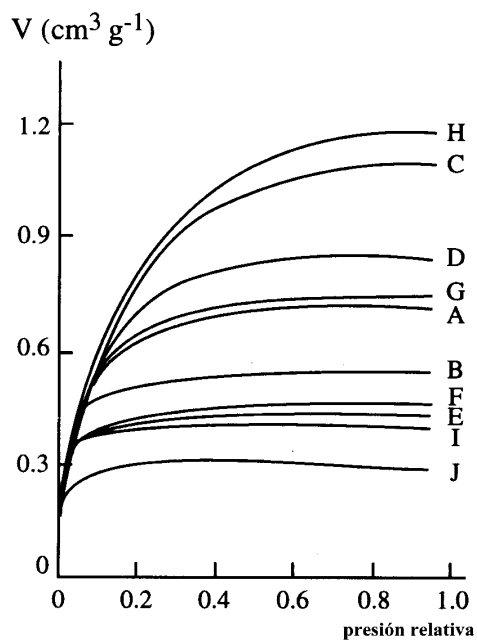


Figura 1.27: Isotermas de adsorción de n-butano a 273 K sobre carbones activados obtenidos del mismo precursor con distintas cantidades de agente activante.

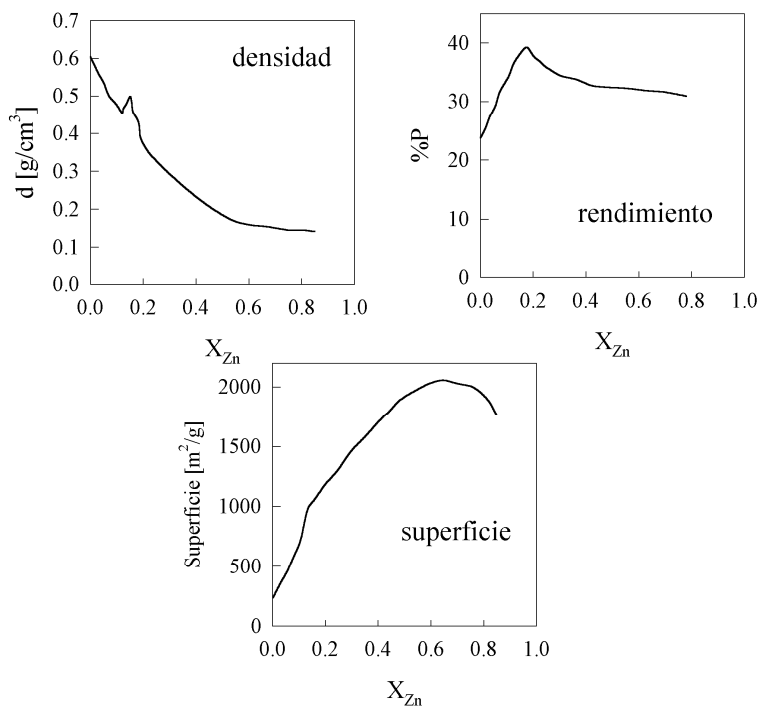


Figura 1.28: Cambios en la superficie específica, densidad y rendimiento de la activación en función de la cantidad de $ZnCl_2$ utilizada en la activación. [$X_{Zn} = gZn/g$].

A bajas cargas de cinc (hasta $X_{Zn} < 0.3$) el carbón resultante es principalmente microporoso según se deduce de la meseta horizontal en la isoterma. La superficie específica aumenta considerablemente con respecto al material original, lo mismo ocurre con el rendimiento de la activación dado que el cinc disminuye la cantidad de alquitrán producido. En el rango de cargas de cinc entre 0.3 y 1.0 continúa el aumento y ensanchamiento de poros. La superficie específica no aumenta tan rápidamente como al comienzo. Hay un decrecimiento simultáneo del rendimiento, muy marcado entre 0.3 y 0.5 como consecuencia de la expulsión de materia volátil durante la impregnación. Para cargas de Zn mayores que 1.0 se produce un pequeño decrecimiento en el rendimiento y densidad, pero con una gran pérdida de superficie específica y la isoterma ya no muestra una meseta bien definida.

Otros experimentos muestran que si la carbonización se realiza entre los 500°C y los 800°C, los materiales lignocelulósicos impregnados con Zn producen pérdidas pequeñas de material, una reorganización de la estructura del carbón y una contracción apreciable. Todo esto conduce a la formación de carbones con densidades mayores.

El mecanismo de activación con ZnCl_2 se puede esquematizar como sigue (Caturla, F y col, 1991). Durante la impregnación, el ZnCl_2 penetra en el material y produce reacciones de hidrólisis, desplazamiento de materia volátil, debilitamiento de la estructura, aumento de la elasticidad y cierto grado de hinchazón de la estructura. Estos efectos se hacen más notorios a medida que aumenta la cantidad de ZnCl_2 agregada. Adicionalmente, el ZnCl_2 inhibe la formación de alquitrán aumentando el rendimiento del proceso. La menor pérdida de masa en la impregnación y carbonización ocurren para cargas de ZnCl_2 entre 0.2 y 0.3 %P. Dado que esta es una pequeña cantidad, el compuesto puede distribuirse uniformemente en todo el material con un elevado grado de dispersión. Esto conduce a un material con microporosidad bastante uniforme y escasa macroporosidad. Para cargas de ZnCl_2 mayores a 0.3, la hidrólisis y la hinchazón de la estructura se incrementan, el Zn no puede distribuirse uniformemente en el material y, a pesar del aumento en el volumen de poro, la distribución de tamaños se hace más ancha (mayor heterogeneidad de tamaño). También aparecen meso y macroporos en cantidades cada vez más importantes.

El ácido fosfórico es otro agente activante ampliamente utilizado en la industria. El material de partida, finamente dividido tal como el aserrín, se mezcla con solución concentrada de ácido fosfórico formando una pulpa que se seca y calcina en hornos rotativos entre 400 y 500°C. El ácido fosfórico se recupera por lavado con agua y en algunos casos es neutralizado para producir fosfatos, luego el carbón es secado. En términos generales, el carbón activado resultante tiene poros más angostos que los obtenidos con ZnCl_2 como agente activante. Ambos procesos producen carbones altamente activados, rápidamente, a baja temperatura y con elevado rendimiento. Sin embargo, el costo de recuperar el ácido fosfórico es mayor que en el caso del ZnCl_2 por esto se investigaron métodos alternativos para recuperar el ácido. Ahora que estos están disponibles, el uso de ácido fosfórico se está intensificando.

Existen otros agentes activantes utilizados en menor medida, como por ejemplo el KOH. Este agente produce carbones con muy alta superficie específica ($> 3000 \text{ m}^2/\text{g}$) debida a la gran porosidad.

Los carbones activados químicamente presentan, en general, una porosidad bien desarrollada y son útiles en muchas aplicaciones, especialmente en fase líquida. También es posible someter a los carbones activados químicamente a tratamientos posteriores de activación física lo que produce un aumento en la superficie específica manteniendo valores de densidad aceptables.

La activación química con H_3PO_4 prácticamente ha desplazado al ZnCl_2 y los precursores usados en este tipo de activación son en su mayoría, como en el caso del ZnCl_2 , residuos forestales (madera, cáscara de coco, hueso de aceituna, etc.). La activación con H_3PO_4 implica las siguientes etapas: (i) molienda y clasificación del material de partida, (ii) mezcla del precursor con H_3PO_4 (reciclado y fresco), (iii) tratamiento térmico en atmósfera inerte entre 100 y 200 °C, manteniendo la temperatura aproximadamente 1h, seguido de un nuevo tratamiento térmico hasta 400 – 500 °C, manteniendo esta temperatura en torno a 1h, (iv) lavado, secado y clasificación del carbón activado, y reciclado del H_3PO_4 . La proporción H_3PO_4 :precursor más empleada suele ser 1:5 (aunque proporciones diferentes dan lugar a carbones con distintas propiedades), el rendimiento en carbón activado suele ser del 50%.

La activación química con KOH se desarrollo durante los años 70, para producir los denominados “carbones superactivados”, con superficies específicas del orden de los 3000 m^2/g . A diferencia de los otros dos agentes activantes, los precursores preferibles par la activación con KOH son aquellos de bajo contenido en volátiles y alto contenido en carbono, como los carbones minerales de alto rango, carbonizados, coque de petróleo, etc. En esta activación el KOH se mezcla con el precursor, en una suspensión acuosa o mediante una simple mezcla física, en proporciones KOH:precursor, entre 2:1 y 4:1. Cuando la impregnación tiene lugar en medio acuoso, la activación se lleva a cabo en dos tratamientos térmicos consecutivos en atmósfera inerte. El primero a temperaturas bajas, pero superiores a los 200 °C (que se utiliza solo para evaporar el agua y dispersar el KOH) y el segundo entre 700 y 900 °C. En el caso de una mezcla física no es necesario llevar a cabo el primer tratamiento.

1.7 - El adsorbato: El fenol

1.7.1 Generalidades

Los fenoles son compuestos aromáticos que contienen grupos hidroxilo ligados directamente al anillo aromático y se clasifican en monohidroxílicos, dihidroxílicos, trihidroxílicos, etc. según el número de grupos hidroxilo.

Generalmente los fenoles se nombran como derivados del miembro más sencillo de la familia, que es el fenol. Algunas veces, los fenoles se denominan hidroxicompuestos y los metilfenoles reciben el nombre especial de cresoles.

Los fenoles abundan en la naturaleza y sirven como intermediarios en la síntesis industrial de productos tan diversos como adhesivos y antisépticos. Por ejemplo el fenol mismo es un desinfectante general que se encuentra en el alquitrán de hulla.

Por otra parte, los fenoles, como los alcoholes, contienen el grupo -OH, teniendo estas familias algunas características semejantes. Sin embargo, tanto en la preparación, como en las propiedades estos compuestos son bastante diferentes, y es necesario clasificarlos en distintas familias.

Los fenoles son mucho más ácidos que los alcoholes y la consecuencia práctica de esta acidez es que los fenoles son solubles en hidróxido de sodio acuoso diluido. De este modo, con frecuencia es posible separar un componente fenólica de una mezcla de compuestos por medio de una simple extracción con disolvente acuoso básico y posterior acidificación.

Como regla general, los fenoles con sustituyentes electrófilos son más ácidos, puesto que estabilizan el ion fenóxido al deslocalizar la carga negativa.

La estructura y abreviaturas de los once fenoles contaminantes prioritarios se presenta en la figura 1.29 (Realini. P.A., 1981).

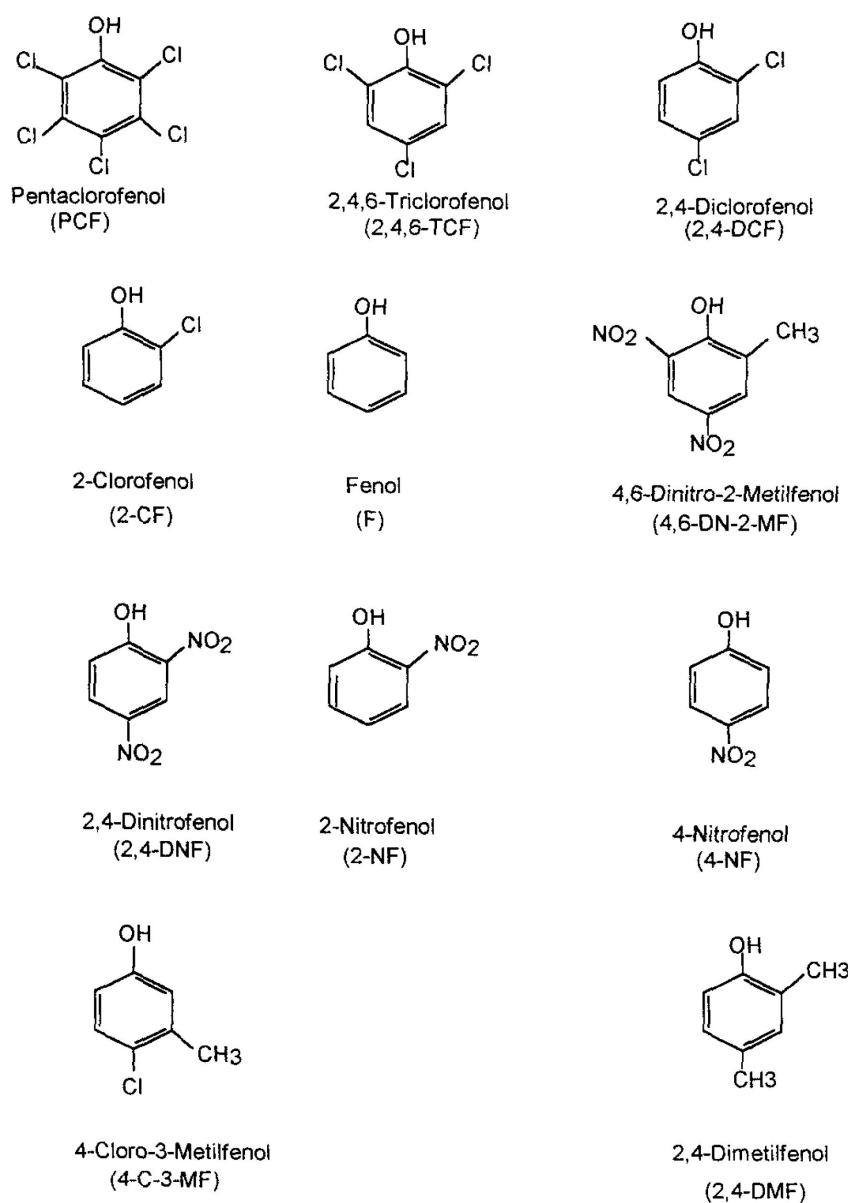


Figura 1.29 Estructura de fenoles y derivados fenólicos. *Adaptado de Realini. P.A., 1981*

1.7.2 Origen y propiedades

La mayoría de los derivados fenólicos se obtienen a partir del fenol, el cual a su vez se sintetiza a partir del benceno, considerándose el fenol uno de los principales compuestos aromáticos sintéticos. A partir del alquitrán de hulla se obtienen fenol y

metilfenoles, sin embargo, las reacciones de síntesis son la principal fuente de producción.

Los métodos tradicionales de síntesis consisten en la fusión del benzenosulfonato de sodio con álcali o en la hidrólisis del clorobenceno, conocido como proceso Dow. Estos métodos están siendo sustituidos por uno más moderno, cuyo procedimiento es el siguiente: el benceno se alquila con propileno para dar cumeno (isopropilbenceno), siendo el mismo oxidado con aire a hidroperóxido de cumeno; a su vez, éste se transforma en fenol y acetona con ácido acuoso. La síntesis del fenol se presenta en la figura 1.30.

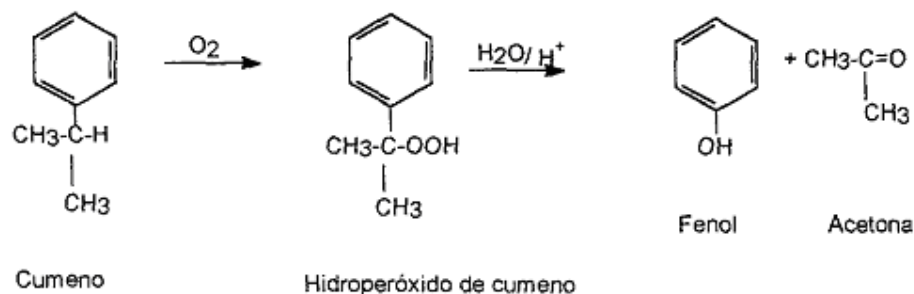


Figura 1.30: Síntesis de Fenol

Ciertos fenoles y sus éteres también pueden encontrarse en la naturaleza y pueden aislarse de los aceites esenciales de varias plantas. Algunos de estos fenoles como el eugenol, el isoeugenol, el anetol, la vainillina y el timol son responsables del olor del clavo, nuez moscada, anís, vainilla, tomillo y de la menta (Morrison, R.T. y Boyd, R.N., 1998).

Una cantidad importante de clorofenoles se obtiene a partir de los procesos de cloración y se producen en la purificación de aguas residuales y en el blanqueo del papel. El cloro también se utiliza para evitar el crecimiento de algas y otros organismos en las aguas de refrigeración de las centrales hidroeléctricas y aunque los fenoles se encuentran en bajas concentraciones, tienen importancia dado el gran volumen de agua tratada lo que conlleva una liberación de grandes cantidades de clorofenoles en el medio ambiente (Montgomery, J.M., 1985 y Baldwin, D.A. y Debowski J.K., 1988).

Los fenoles son compuestos con carácter ligeramente ácido, propiedad esta que los distingue de los alcoholes. La mayoría de los fenoles son más ácidos que el agua, lo

que permite que hidróxidos alcalinos en disolución acuosa reaccionen con ellos formando sales o iones fenóxidos, mientras que los ácidos minerales los transforman de nuevo en fenoles. Los iones fenóxidos son más estables que los propios fenoles debido al efecto neto de la resonancia del anillo aromático.

Los fenoles contaminantes prioritarios tienen características ácido-base, sin embargo, su comportamiento depende del tipo y número de sustituyentes. Los sustituyentes que atraen electrones, como halógenos o grupo nitro, aumentan la acidez, mientras que los sustituyentes que los liberan, como los grupos metilo, la disminuyen (Morrison, R.T. y Boyd, R.N., 1998).

En la tabla 1.10 se presentan las constantes de acidez de los fenoles contaminantes prioritarios (Silva Vargas, M. E., 2000).

Tabla 1.10 pKa de los fenoles contaminantes prioritarios (Silva Vargas, M. E., 2000).

Compuesto	pKa
Pentaclorofenol	5.25
2,4,6-Triclorofenol	6.00
2,4-Diclorofenol	7.95
2-Clorofenol	8.48
Fenol	9.99
4,6-Dinitro-2-metilfenol	4.31
2,4-Dinitro-6-secbutilfenol	4.40
2,4-Dinitrofenol	3.94
2-Nitrofenol	7.23
4-Nitrofenol	7.08
4-Cloro-3-metilfenol	9.55
2,4-Dimetilfenol	10.58

Los fenoles más sencillos son líquidos o sólidos de bajo punto de fusión, pero con puntos de ebullición bastante elevados, debido a la formación de puentes de hidrógeno intermolecular.

Los fenoles generalmente son incoloros, sin embargo, el grupo nitro es capaz de darles coloración. Los fenoles se oxidan con facilidad y es fácil encontrarlos coloreados, por esta razón tienen que ser cuidadosamente purificados.

La oxidación de los fenoles depende de la exposición a la luz y al aire, como también de la presencia o ausencia de impurezas metálicas. La oxidación es un proceso complejo, en el que influye en gran parte su propia estructura y la mayoría de ellos dan lugar a derivados de difenilo o a quinonas, que son las responsables de la coloración de estos compuestos (Morrison, R.T. y Boyd, R.N., 1998).

La mayoría de los fenoles son poco solubles en agua y la solubilidad disminuye cuando aumenta la fuerza iónica del medio.

La solubilidad de fenol en agua es de 6.6%, probablemente por la formación de puentes de hidrógeno. La mayoría de los otros fenoles son esencialmente insolubles.

En la tabla 1.11 se presentan las propiedades físicas de los fenoles contaminantes prioritarios (Handbook of Chemistry and Physics, 1979).

Tabla 1.11. Propiedades físicas de los fenoles contaminantes prioritarios (Handbook of Chemistry and Physics, 1979).

Compuesto	Peso Molecular	Punto de Fusión, °C	Punto de Ebullición, °C	Densidad Relativa	Solubilidad en agua, %(p/p)
PCF	266.34	191.0	310.0	1.978(22°C)	20-25 mg/L
2,4,6-TCF	197.45	69.5	246.0	1.490(35°C)	P.S.
2,4-DCF	163.00	45.0	210.0	-	P.S.
2-CF	128.56	9.0	174.9	1.2634(20°C)	0.1
F	94.11	43.0	181.7	1.0722(20°C)	6.6
4,6-DN-2-MF	198.13	83.0 - 85.0	-	-	128 mg/L
2,4-DNF	184.11	115.0 - 116.0	8.0	1.6830(24°C)	0.033
2-NF	139.11	45.3 - 45.7	216.0	1.2942(40°C)	0.108
4-NF	139.11	114.9 - 115.6	279.0(S,D)	1.4790(20°C)	1.16
4-C-3-MF	142.59	66.0 - 68.0	235.0	-	P.S.
2,4-DMF	122.17	27.0 - 28.0	210.0	1.5420(14°C)	P.S.

P.S. = poco soluble

S = sublima

D = descompone

El fenol puede considerarse formalmente como un alcohol vinílico o enol muy estable. Su elevada estabilidad contrasta con la inestabilidad generalizada de los enoles

"normales", que se encuentran en equilibrio con la correspondiente cetona o aldehído, en general más estables (figura 1.31). (Brunet, E. 2003).

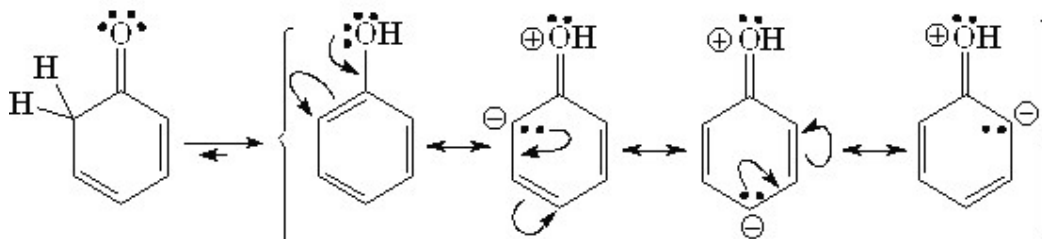


Fig. 1.31: Formas resonantes del fenol. *Adaptado de Brunet, E. 2003*

1.7.3 Reactividad y estabilidad

A parte de la acidez, la propiedad química más notable de los fenoles es la reactividad, bastante elevada, del anillo en reacciones que implican sustitución electrofílica, siendo posible formar una gran variedad de complejos moleculares con bases orgánicas, con ácidos e iones orgánicos e inorgánicos (Morrison, R.T. y Boyd, R.N., 1998).

El 2,4-dinitrofenol con el ácido nítrico concentrado produce una oxidación extensa convirtiendo el 2,4-dinitrofenol en 2,4,6-trinitrofenol, conocido como ácido pícrico. Con ácido nítrico diluido y a baja temperatura se obtienen dos monofenoles, el 2-nitrofenol y 4-nitrofenol. Figuras 1.32 y 1.33

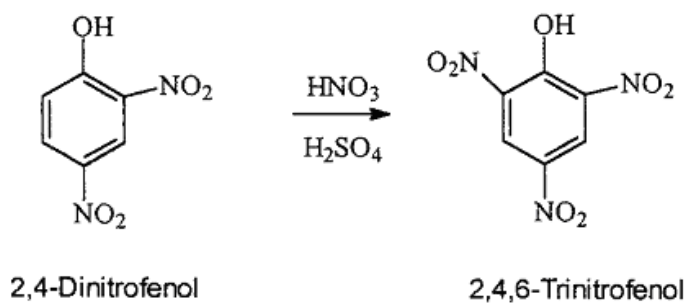


Figura 1.32 Reacción de 2,4-dinitrofenol con ácido nítrico concentrado

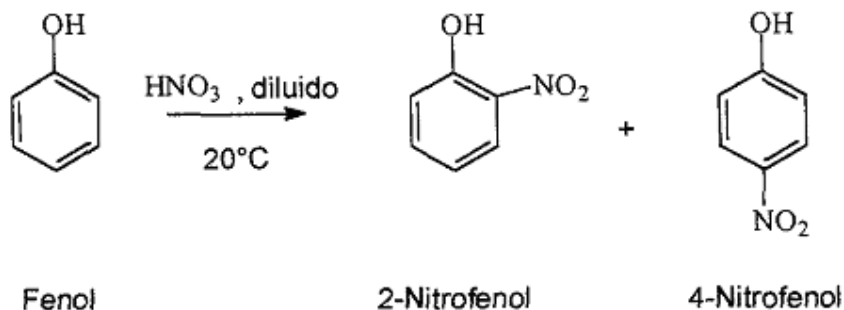


Figura 1.33 Reacción del fenol con ácido nítrico diluido

1.7.4. Aplicaciones

El *fenol* se utiliza en la fabricación de diversos compuestos, como medicamentos, tintes y resinas artificiales incoloras o de colores claros. Es un desinfectante general para cuartos de baño, establos, pozos negros, suelos y alcantarillas, así como un disolvente extractivo para el refinado del petróleo. El fenol se encuentra en pinturas germicidas, bactericidas antimoho y colas. (Stellman, J. M. y col, 1998)

El *m-nitrofenol* se utiliza en peletería como fungicida y el *p-nitrofenol*, como producto químico intermedio en la producción de conservantes de pieles. El *2,4-dinitrofenol* se utiliza en la fabricación de reveladores fotográficos, como conservante de madera y como insecticida. El *4-amino-2-nitrofenol* se emplean como componentes de productos para el moldeado permanente del cabello y de tintes para pieles. (Stellman, J. M. y col, 1998)

Los clorofenoles son productos químicos intermedios en la síntesis de colorantes, pigmentos y resinas fenólicas. Algunos clorofenoles se utilizan directamente como inhibidores de mohos, antisépticos, desinfectantes y agentes para evitar el espesamiento de la gasolina. El *pentaclorofenol* y su sal sódica se utilizan para proteger diversos productos industriales del ataque microbiológico. Entre ellos se encuentran la madera y otros productos celulósicos, almidones, adhesivos, proteínas, cuero, hilos y tejidos aprestados, soluciones fotográficas, aceites, pinturas, látex y caucho. El pentaclorofenol se utiliza en la construcción de barcos y edificios, para el control de mohos en las prospecciones y explotaciones petrolíferas, y como agente antibacteriano en

desinfectantes y productos de limpieza. Se emplea en la producción de herbicidas y como agente para inhibir la fermentación de diversos materiales.

Algunos clorofenoles se utilizan como productos químicos intermedios y conservantes en las industrias de pinturas, tejidos, cosmética y cuero. El *2-clorofenol* y el *2,4-diclorofenol* se utilizan en síntesis orgánicas. El *2-clorofenol* se emplea en la fabricación de colorantes y en el proceso de extracción de compuestos de azufre y nitrógeno del carbón. El *2,4,5-triclorofenol* es un conservante para adhesivos, tejidos sintéticos, caucho, madera, pinturas y papel, y el *2,4,6-triclorofenol* es un conservante para madera y pegamento. Los *tetraclorofenoles* (y sus sales sódicas) sirven como fungicidas y conservantes de la madera. (Stellman, J. M. y col, 1998)

1.7.5 Exposición ambiental y humana

Por todo lo anterior, es que de uno u otro modo, los seres vivos y su ambiente están ampliamente expuestos a los compuestos fenólicos. Los alimentos que consumen tanto el hombre como los animales pueden haber sido tratados con herbicidas o insecticidas durante su cultivo. También durante el proceso de almacenamiento y conservación de estos alimentos, los derivados fenólicos pueden usarse como agentes conservantes muy adecuados, En el proceso de cloración del agua se pueden formar clorofenoles u otros compuestos fenólicos sustituidos que le darán al agua un fuerte olor y sabor desagradable.

Por lo tanto, los fenoles entran y son transportados en el ambiente por adsorción, difusión, volatilización, lixiviación, movimientos superficiales y atmosféricos, etc.

Naturalmente el fenol se forma por la descomposición de materia orgánica. Su incremento ambiental se ve reflejado por la quema de bosques. Sin embargo, la mayor cantidad de fenol es liberado al ambiente a causa de la actividad industrial y la comercialización de productos que lo contienen (WHO, 1994).

La combustión que se produce por automóviles también libera fenol a la atmósfera. El fenol pasa al agua y suelos desde el aire por deposición húmeda. Una vez en el suelo, se puede mover por lixiviación con ayuda de la lluvia, llegando a las aguas subterráneas. La evaporación de fenol en agua es lenta (WHO, 1994).

El fenol no muestra bioacumulación significativa. Al ser descargado en cuerpos de agua representa riesgo frente a organismos acuáticos. La EPA determinó un nivel de

preocupación de fenol de $0.02 \mu\text{g.L}^{-1}$. En concentraciones de 5 a 25 mg.L^{-1} puede ser tóxico y/o letal para los peces. (WHO, 1994).

En concentraciones bajas, el fenol no permanece ni en el aire, ni en el suelo o el agua superficial, esto se debe a que reacciona fotoquímicamente en el aire y en el agua superficial y puede ser biodegradado aeróbica y anaeróbicamente tanto en el agua como en el suelo (WHO, 1994).

Su amplio y versátil uso ha dado lugar a una gran distribución de todas estas sustancias (Turnes Carou I, 1995) en todo el medio ambiente, como se muestra esquemáticamente en la siguiente ilustración (Fig 1.34), y en la figura 1.35, se esquematiza la exposición humana a los fenoles.

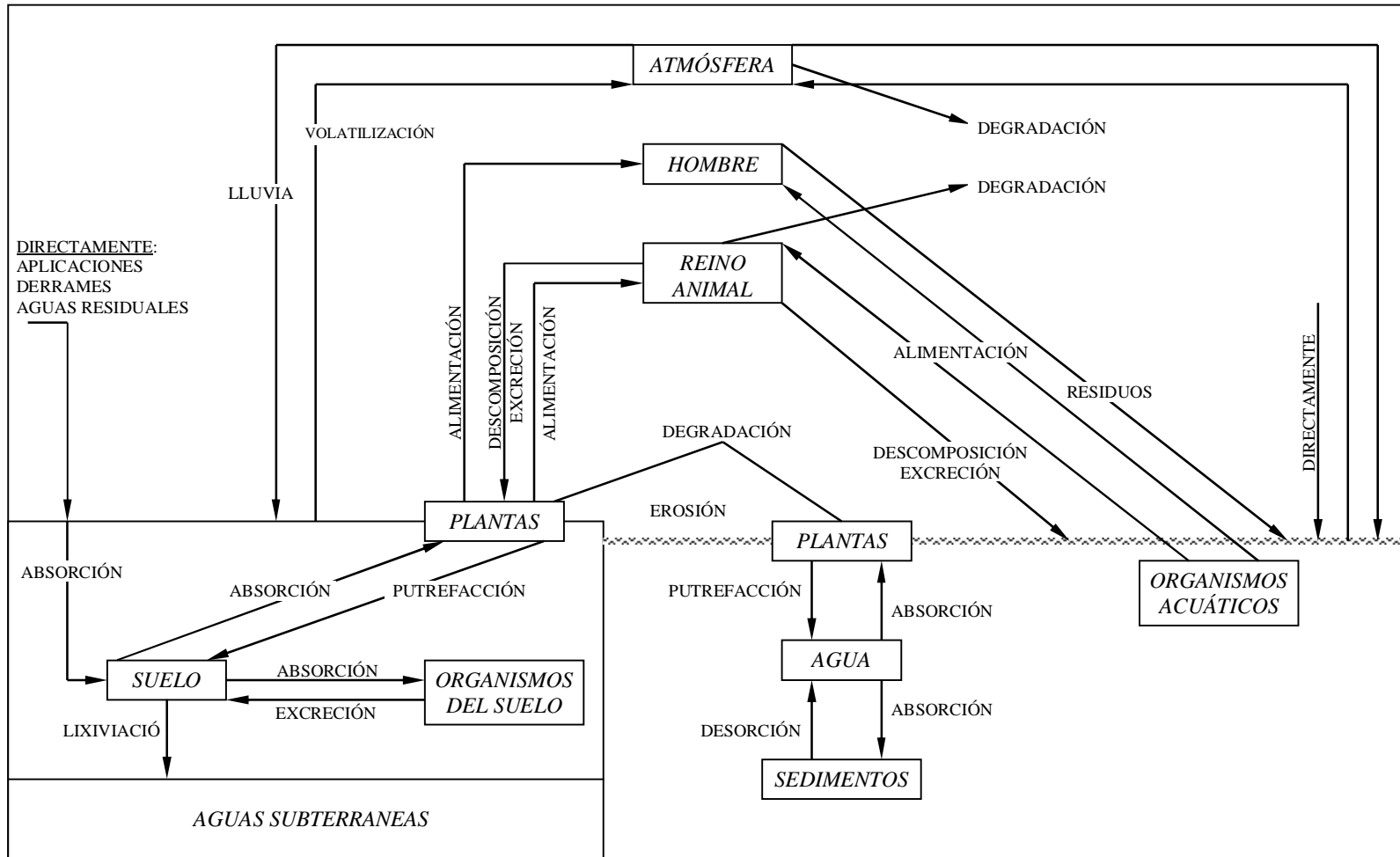


Figura 1.34: Esquema de la distribución ambiental de los fenoles. *Adaptado de Tournes Carou I., 1995*

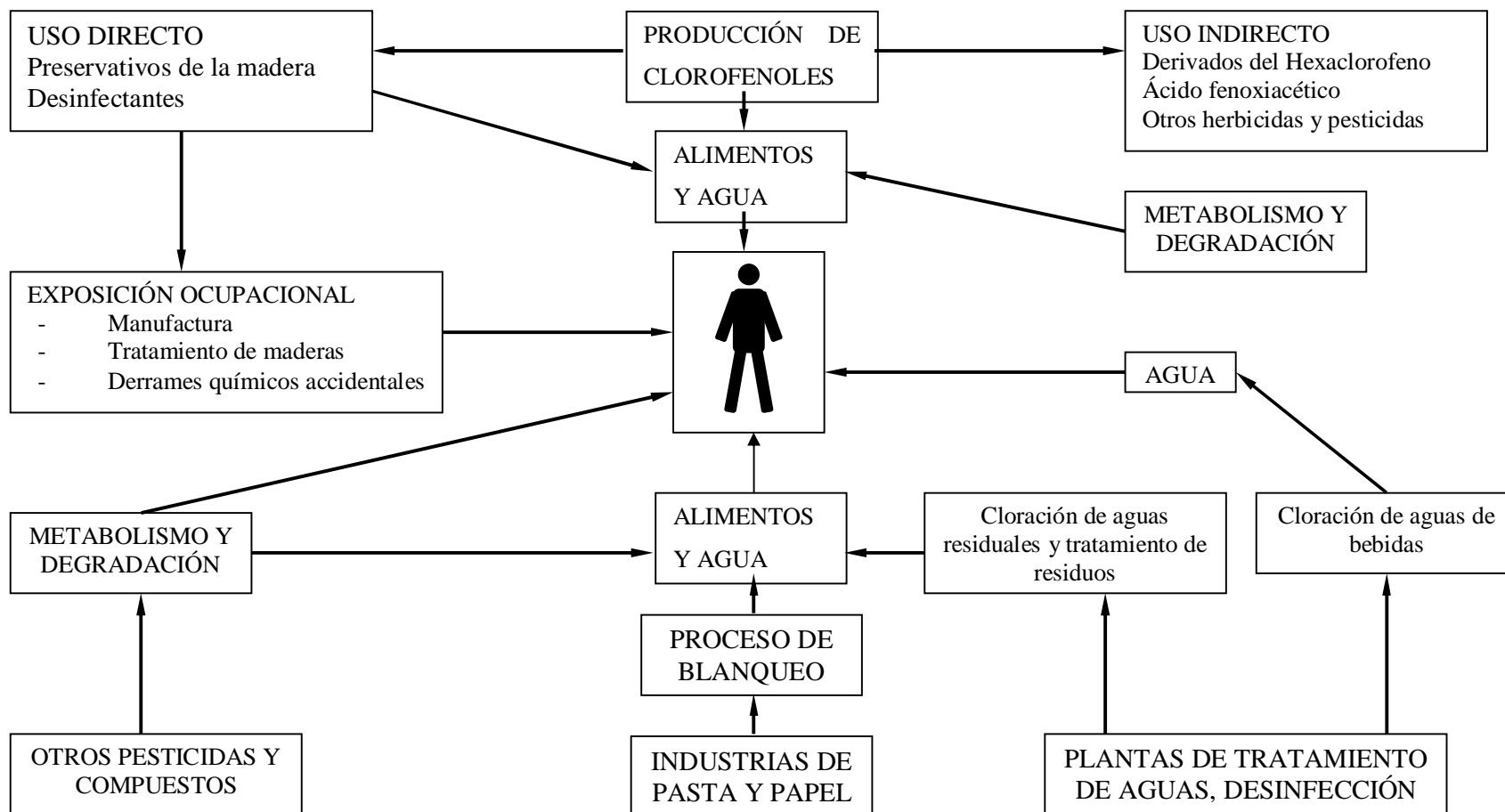


Figura 1.35 Exposición humana a los clorofenoles. *Adaptado de Tournes Carou I., 1995*

En humanos, el fenol inhalado es absorbido rápida y significativamente por los pulmones, llevando a una toxicidad sistemática. A causa de su baja volatilidad, el peligro de inhalación a temperatura ambiente es limitado. Puede provocar síntomas no inmediatos como son: quemazón, tos, vértigo, dolor de cabeza, náuseas, jadeo, vómitos y pérdida del conocimiento (IHCP, 2006). Si el fenol es ingerido accidentalmente, causa dolor abdominal, convulsiones, diarrea, dolor de garganta y coloración oscura de la orina. Se han descrito muertes en adultos después de ingerir 1 g. Una ingestión continua de fenol en concentraciones entre 10 y 240 mg.L⁻¹, por prolongados períodos de tiempo, causa irritación bucal, diarrea, orina oscura; su concentración letal en sangre es de 4.7 a 130 mg.100 mL⁻¹.El contacto con la piel es la principal vía de exposición tóxica al fenol.

El vapor y líquido son absorbidos fácil y rápidamente a través de la piel causando quemaduras cutáneas graves, efecto anestésico local, convulsiones, shock, colapso, coma o muerte. Incluso soluciones diluidas (< 2%) pueden causar quemaduras graves si el contacto es prolongado. Si el fenol toma contacto con los ojos, puede existir pérdida de visión y quemaduras graves.

En todos los sitios de contacto oral, estomacal, dérmico u ocular, el fenol puede causar serias quemaduras con una destrucción irreversible del tejido.

El fenol no ha sido clasificado por efectos carcinogénicos; sin embargo, puede ser un promotor de tumores. De la misma manera, no se han reportado efectos en el desarrollo o reproducción a causa del fenol en humanos (ATSDR, 2008a). En estudios con animales, el fenol ha sido reportado como embriotóxico y fetotóxico, pero no teratogénico (ATSDR, 2008c).

Las fuentes de fenol en el medio ambiente pueden ser naturales y antropogénicas. A las primeras contribuyen la descomposición natural de materia orgánica y los fuegos de los bosques. Dentro de las antropogénicas tenemos las industriales y las no industriales. Dentro de las fuentes industriales, mencionamos: emisión durante la síntesis y utilización como materia prima de otros productos, como por ejemplo las resinas fenólicas (las emisiones del fenol más importante resultan del uso de resinas fenólicas). Fuentes no industriales, son: gases del escape de automóviles en concentraciones de 0,3 ppm (aproximadamente 1,2 mg/m³) a 1,4-2,0 ppm (5,4-7,7 mg/m³); humo de cigarrillo, en cantidades que son comparables a una emisión media de 0,4 mg/cigarrillo y gases de la emisión de los quemadores de basura. Otra fuente

potencial de fenol de origen no industrial, es la degradación atmosférica de benceno bajo la influencia de la luz. (Chemical Safety Information, 1994a)

Tomando en cuenta su relativamente alta solubilidad en agua y baja presión de vapor, es de esperar que el fenol tenga mayor distribución en la fase acuosa, con respecto al aire. El fenol es más pesado que el agua y se hunde. Se disuelve lentamente y forma, incluso en dilución, soluciones tóxicas. En Alemania, el fenol se encuadra en el grupo de sustancias clasificadas como "Amenaza para el agua - Clase 2" debido a su considerable toxicidad en este medio. (Guía de protección ambiental, 1996)

Los fenoles en los ríos o en cualquier corriente de agua, provocan parálisis y congestión cardiovascular en los peces, lo que desemboca en la sofocación de los mismos. La ictiofauna se ve afectada a partir de concentraciones mayores de 0,02 mg/dm³. (CEPIS, 1991)

La concentración interna de fenol en los seres vivos depende del grado de absorción relativa del contaminante y de los procesos de desintoxicación que poseen los organismos, los que tienen relación directa con la temperatura medioambiental. Por tanto, es posible que el fenol se acumule más en los organismos a temperaturas elevadas, sin embargo, su toxicidad será mayor en ambientes fríos. (CEPIS, 1991)

Se ha comprobado que el clorofenol, en concentraciones de 0,1 ug/dm³, produce un sabor desagradable en los peces de consumo humano. (CEPIS, 1991) El fenol es mortal para la fauna acuática a la concentración de 1 ppm. (Brunet, E. 2003).

Los vapores son más pesados que el aire y, expuestos al calor, forman mezclas explosivas. La oxidación del fenol en el aire se acelera por efecto de la luz o de impurezas que actúan como catalizadores. (Guía de protección ambiental, 1996)

Debido a la degradación microbiana (aeróbica o anaeróbica) la acumulación de fenol en el suelo es escasa; el nivel de esta acumulación depende de la presencia de minerales arcillosos (gran afinidad con el óxido de aluminio). (Guía de protección ambiental, 1996)

La biodegradabilidad de los fenoles naturales es en general muy buena, de modo que casi no hay acumulación en plantas o animales. La degradación bacteriana del fenol continúa hasta la descomposición total en dióxido de carbono. En el suelo puede producirse su condensación a ácido húmico. Los fenoles sintéticos se degradan con menos facilidad, puesto que muchos de ellos son tóxicos para los microorganismos. Su toxicidad se incrementa con el número de átomos de cloro o de nitrógenos que hayan sido incorporados a los fenoles. Por lo tanto, el pentaclorofenol es el más tóxico de los

clorofenoles y el trinitrofenol (ácido pícrico) es el compuesto más tóxico de los nitrofenoles. (Guía de protección ambiental, 1996)

La descomposición en el agua de superficie se cumple en aproximadamente 7 días al 90% (aguas estancadas) y en el suelo alcanza la misma proporción en aproximadamente 1 día según la microflora y concentración. La degradación total en las suspensiones de lodo requiere más de 2 días. (Guía de protección ambiental, 1996)

1.7.6 Toxicidad

Los fenoles tienen un amplio espectro de toxicidad debido a su extendido uso y a la naturaleza de los mismos.

En la bibliografía se encuentran múltiples revisiones de la toxicidad de estos compuestos. En cualquiera de los casos, el principal mecanismo de acción toxicológica de los fenoles es el desacoplamiento de la fosforilación oxidativa

En el ser humano, la intoxicación aguda de fenol produce vasodilatación, depresión cardíaca, hipotermia, coma y paro respiratorio. La ingestión de fenol causa un dolor abdominal intenso y quemaduras en la boca. También puede ocasionar insuficiencia renal aguda. En animales, los síntomas de intoxicación aguda son muy similares, con independencia del lugar o el modo de administración de este compuesto. Los efectos predominantes se ejercen en los centros motores de la médula espinal, produciendo temblores y fuertes convulsiones. En la actualidad, el número de casos notificados de intoxicación crónica por fenol es comparativamente menor. Los casos graves se caracterizan por trastornos sistémicos, como problemas digestivos con vómitos, dificultad para tragar, ptialismo, diarrea y anorexia; trastornos nerviosos, con cefalea, fatiga, vértigo y alteración mental. El pronóstico es grave cuando se producen lesiones extensas en el hígado y los riñones. (Stellman, J. M. y col, 1998) En la tabla 1.12 se muestran los datos de toxicidad del fenol. (Guía de protección ambiental, 1996)

Tabla 1.12 Toxicidad del Fenol para diferentes organizaciones de seres vivos

<i>Seres humanos:</i>	1 g puede ser fatal
<i>Mamíferos:</i>	
Ratas	DL ₅₀ 414-530 mg/kg, oral
	DL ₅₀ 670 mg/kg, dérmico

Conejos	DL ₅₀ 400-600 mg/kg, oral
	DL ₅₀ 850 mg/kg, dérmico
Gatos	DL ₅₀ 100 mg/kg, oral
Perros	DL ₅₀ 500 mg/kg, oral
<i>Organismos acuáticos:</i>	
Pimephales promelas	DL ₅₀ 24-68 mg/l,
Leuciscus idus melanotus	DL ₅₀ 25 mg/l (48h)
Lepomis macrochirus	DL ₅₀ 24 mg/l (96h)
Daphnia	DL ₅₀ 12 mg/l (48h)

El *pentaclorofenol* y su sal sódica producen malestar y efectos locales o sistémicos. El polvo fino y las pulverizaciones de pentaclorofenol o pentaclorofenato sódico causan una irritación dolorosa de los ojos, del tracto respiratorio y de la nariz. Las concentraciones atmosféricas superiores a 1 mg/m³ de aire causan ese dolor. El pentaclorofenol ha sido clasificado como un posible carcinógeno humano. Se han descrito casos de dermatosis humana por exposición a tetraclorofenol y su sal sódica, con lesiones papulofoliculares, quistes sebáceos e hiperqueratosis marcada. La exposición profesional a clorofenoles aumenta el riesgo de sarcoma de tejidos blandos. Los síntomas de intoxicación por o-, m-y p-clorofenol en ratas consisten en inquietud y aumento de la frecuencia respiratoria, evolucionando rápidamente a debilidad motora, temblores, convulsiones clónicas, disnea y coma

La intoxicación con dinitrofenol (DNF) produce sudoración excesiva y una sensación de calor con debilidad y fatiga. En los casos graves, la respiración se hace rápida, existe taquicardia incluso en reposo y la temperatura corporal puede aumentar. El DNF ejerce su efecto tóxico por una alteración general del metabolismo celular que produce la necesidad de consumir cantidades excesivas de oxígeno para poder sintetizar los nucleótidos de adenina necesarios para la supervivencia de las células del cerebro, el corazón o los músculos. El DNF se reduce rápidamente a aminofenol, un compuesto mucho menos tóxico, pero no inocuo, que se excreta como tal en la orina. Puesto que el DNF se metaboliza y excreta rápidamente, y como la intoxicación no produce lesiones

estructurales en los tejidos, la absorción de pequeñas dosis durante largos períodos de tiempo no produce efectos crónicos ni acumulativos. (Stellman, J. M.y col, 1998)

1.7.6.1 Factores que afectan a la toxicidad

Son múltiples los factores que pueden incrementar o disminuir la acción toxicológica de los compuestos fenólicos. Entre ellos cabe destacar los siguientes:

- a) Concentración: al igual que cualquier otra sustancia tóxica, cuanto mayor sea la concentración, mayores serán también sus efectos.
- b) pH: algunos derivados fenólicos como por ejemplo el dinitrofenol y el 2-metil, 4, 6 dinitrofenol tienen unos valores de pKa de 4,1 y 4,4 respectivamente, siendo su efecto toxicológico mayor en medio ácido. El incremento de una unidad de pH, reduce la toxicidad del orden de tres veces aproximadamente. Así un cambio de pH de 4 a 8, reduciría la toxicidad unas 100 veces. Esto es válido para animales y microorganismos, mientras que para el caso de las plantas, este factor no se tan pronunciado, debido en parte, a la mayor capacidad reguladora del pH que presentan los tejidos de las mismas.
- c) Sales: se ha demostrado que la adición de sales ácidas pueden potenciar la efectividad de ciertos fenoles en su acción herbicida.
- d) Especie: la susceptibilidad de las plantas o cualquier otro organismo a los fenoles depende considerablemente de la especie de que se trate. Hay distintos factores morfológicos y fisiológicos que afectan a esta variabilidad de resistencia. Por ejemplo, los organismos marinos son más susceptibles que los terrestres.

1.7.6.2 Efectos adicionales de su uso como pesticidas

Esta ha sido, sin duda alguna, la principal aplicación de los fenoles en los últimos años, pero junto a su eficacia se debe tener en cuenta además otros efectos no tan favorables a saber:

- a) Efectos de membrana: los fenoles afectan al metabolismo de los lípidos, inhibiendo la síntesis enzimática de los glicéricos y alterando así la estructura de la membrana celular. No todos los compuestos fenólicos tienen la misma capacidad inhibidora: los menos son los dinitrofenoles que sólo presentan este efecto en determinadas circunstancias muy concretas.
- b) Efectos citológicos: a excepción del fenol, todos los demás compuestos afectan a los procesos de mitosis celular, produciendo en última instancia la inhibición de la división

celular. Causan también alteraciones en los cromosomas, pudiendo producir una pérdida del material genético, dando lugar a múltiples mutaciones.

- c) Efectos en la floración: algunos compuestos fenólicos han sido usados como controladores de la floración en algunos árboles frutales. Debido a su elevada fitotoxicidad natural, es necesario tomar en cuenta el momento de aplicación de los mismos, que debe ser siempre antes que aparezcan las primeras flores, porque en caso contrario, se pueden dar serios problemas tanto en la floración como en la polinización.
- d) Efectos en los microorganismos del suelo: no se ha prestado demasiada atención al efecto nocivo de los compuestos fenólicos sobre este tipo de microorganismos, y desgraciadamente, suele ser bastante negativo. Quizás los que mayor sensibilidad presentan son las azobacterias, como el *Rhizobium*, bacteria en simbiosis con las plantas, que fija el nitrógeno, incorporándolo dentro del ciclo metabólico del nitrógeno.
- e) Efecto sobre organismos marinos: los clorofenoles son bastantes tóxicos para moluscos, peces, etc. En general, se puede decir que este efecto aumenta a medida que se incrementa el número de átomos de cloro en la molécula.

1.7.7 Metabolismo y biodegradación

Los fenoles, a diferencia de otros compuestos similares, tienden a ser fácilmente absorbidos y distribuidos a través del organismo. El fenol se absorbe fácilmente a través de la piel y por vía digestiva, en tanto que los vapores de este producto lo hacen también con rapidez por vía pulmonar. Se distribuye rápidamente en todos los tejidos en animales expuestos. En conejos, luego de 15 minutos de la administración oral de 0.5 g/kg, se observa que en el hígado existe la mayor concentración de fenol, siguiendo después por los pulmones, la sangre y el sistema nervioso central. Pasados los 82 minutos aproximadamente, el fenol se distribuye uniformemente en todos los tejidos. (Chemical Safety Information, 1994a)

La eliminación ocurre lentamente, en un período de semanas. La vía de eliminación fundamental es a través del aparato excretor. El fenol conjugado también puede ser excretado en la bilis de ratas (4.6% de una dosis de 50 mg/kg). (Chemical Safety Information, 1994a)

Cuantitativamente, los sitios más importantes de las reacciones del fenol son el hígado, el pulmón y la mucosa gastrointestinal. Los papeles relativos que juegan estos tejidos, dependen de la vía de administración y la dosis. (Chemical Safety Information, 1994b).

Sufre dos reacciones importantes al ser metabolizado por los organismos. Ambas reacciones implican:

- esterificación del grupo hidroxilo con el ácido glucurónico para formar glucurónidos.
- esterificación con el ácido sulfúrico para formar éster sulfúrico y los monoésteres del ácido sulfúrico (Fig. 1.36).

El grado en que ocurren estas reacciones dependen de múltiples factores: dosis, dieta, temperatura, estado de fatiga, etc.

La hidroxilación del grupo aromático para dar lugar a la formación de grupos catecoles o quinonas es una reacción menos, aunque, en el metabolismo de ciertos compuestos como el pentaclorofenol, se pueden producir tres metabolitos de este tipo: tetraclorohidroquinona, tetraclorobenzoquinona y triclorohidroxilbenzoquinona.

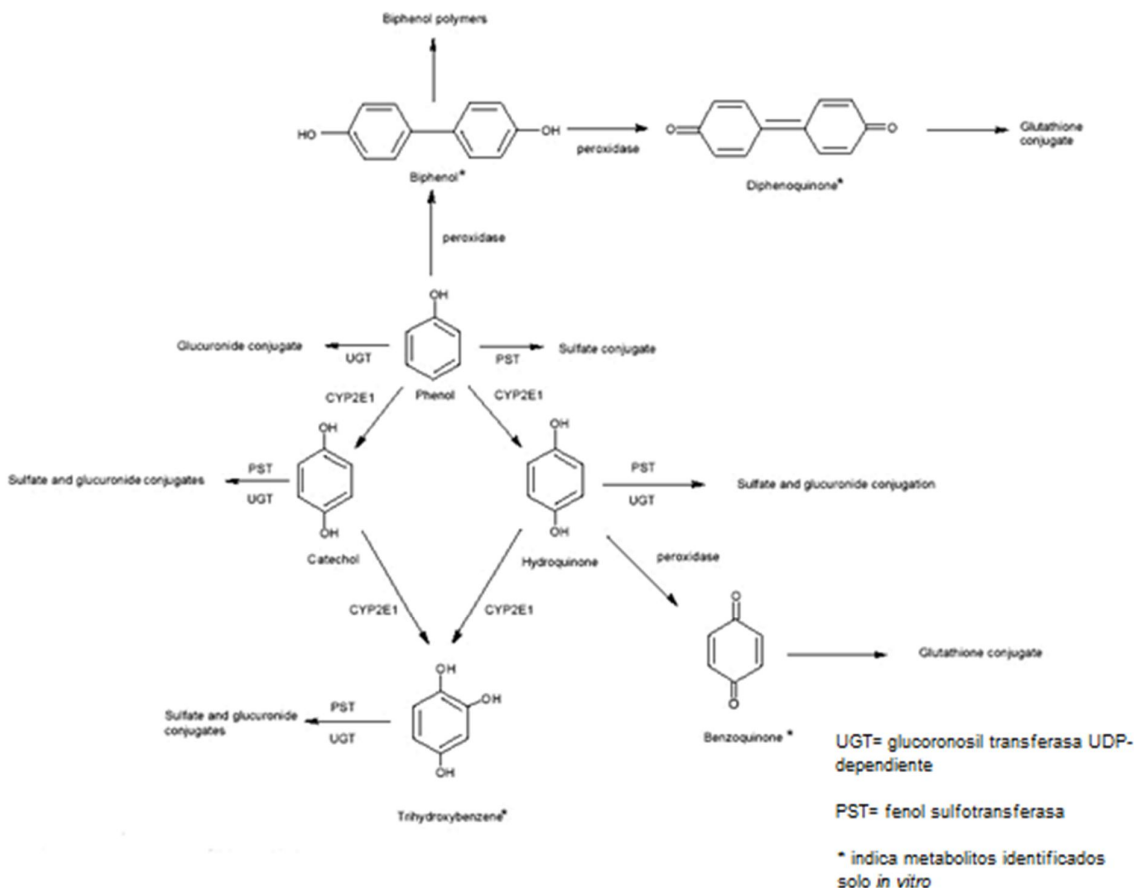


Fig. 1.36 Esquema del metabolismo del fenol Adaptado de Barron, M. y col. 2000

Respecto a los peces, en general, este tipo de organismos retienen poco los derivados fenólicos, y en cuanto los absorben, los excretan rápidamente al agua circundante, en su mayor parte en forma conjugada como pentaclorofenosulfato y acompañado siempre de una pequeña cantidad de forma libre. Sufren también una rápida decloración llevada a cabo por enzimas microsomáticas. Estos productos de decloración son: tetra y triclorohidroquinona.

En cuanto al metabolismo de los clorofenoles por parte de las plantas, está poco estudiado y no se conoce exactamente. Se cree que los compuestos fenólicos son fácilmente conjugados a formas solubles en agua. Por ejemplo, en el caso de los nitrofenoles, se produce una reducción del grupo nitro a un grupo amino.

1.7.8 Acumulación y persistencia

A continuación, y a modo de resumen, se hace una clasificación de la toxicidad, persistencia y bioacumulación de los compuestos fenólicos:

Los fenoles básicos son menos tóxicos que los cloro o los nitrofenoles.

Los clorofenoles son mucho más tóxicos y persistentes.

Los nitrofenoles son los más tóxicos, pero son rápidamente biodegradados a través de la reducción del grupo nitro a la amina correspondiente.

La toxicidad se ve incrementada al aumentar la acidez.

Los alquifenoles son fácilmente biodegradables a excepción de aquellos que poseen grupos hidroxilos esféricos, que los hacen más resistentes a la biodegradación.

Los fenoles altamente clorados son fácilmente acumulados en los organismos acuáticos.

La persistencia y la biodegradación se incrementa al aumentar la lipofilidad, como es mostrado en la siguiente figura (figura 1.37)

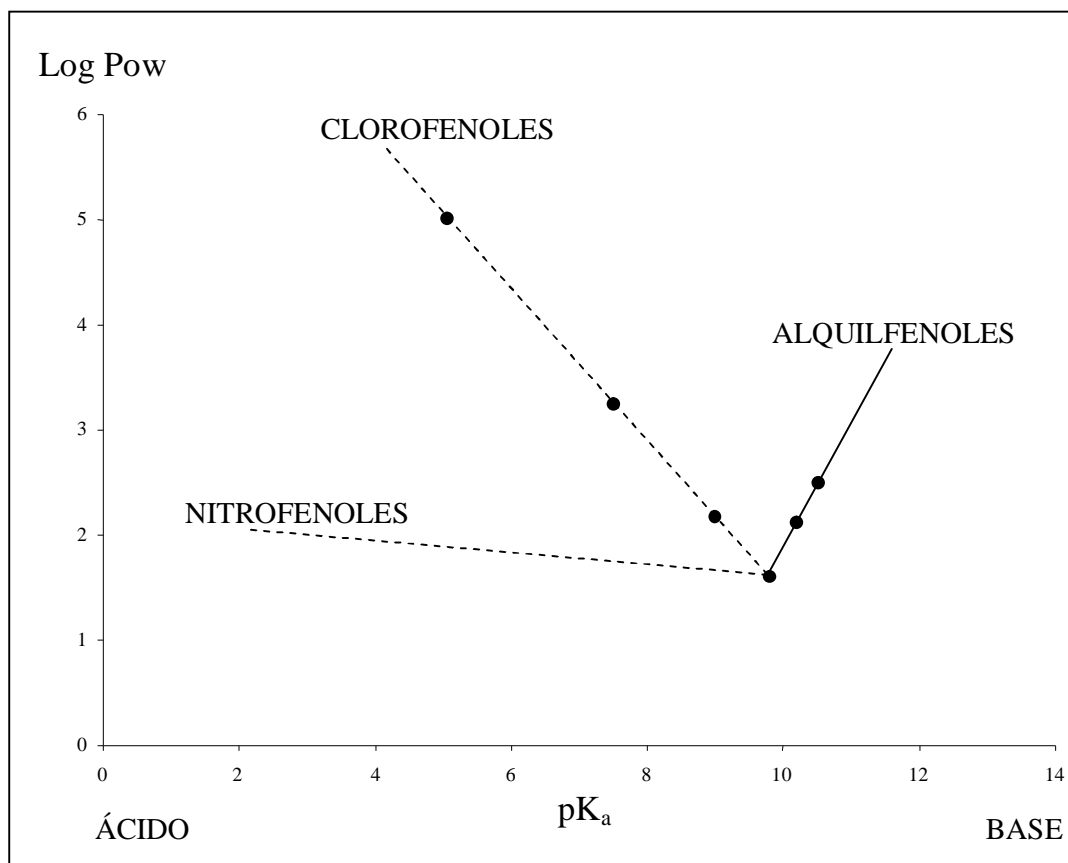


Figura 1.37 Comparación del comportamiento lipofílico en función del pK_a . Adaptado de *Tournes Carou I., 1995*

2 – OBJETIVOS DE LA PRESENTE MEMORIA DE TESIS

Los numerosos estudios, realizados sobre el proceso de adsorción de fenol y sus derivados, han generado una serie de interrogantes que permanecen sin responder. Si bien se logró enumerar los factores más relevantes que afectan el proceso: características de los adsorbentes, de los adsorbatos, temperatura, pH y tipos de solventes, no se ha podido cuantificar el peso relativo de uno frente a otro y, lo que es más grave aún, se desconoce como influye cada factor, y como compiten entre sí, en el proceso de adsorción, de manera que permitan vincular los fenómenos que se manifiestan macroscópicamente, con los que ocurren a escalas microscópicas.

Para responder algunas de estas preguntas, dentro de un contexto que conjugue la importancia académica con la práctica, analizamos el proceso de adsorción de fenol cuando los adsorbentes son carbones activados comerciales. El abordaje académico se hizo buscando una descripción completa y en profunda del proceso de adsorción, y la importancia de su aplicación empleando como adsorbentes carbones activados comerciales, con la dificultad adicional de presentar una extrema complejidad.

En este trabajo, se establece como objetivo general proponer nuevos puntos de vista sobre algunos de los problemas que surgen para tratar de describir el proceso de adsorción de adsorbatos orgánicos, en general, y de fenol, en particular, desde fase principalmente acuosa, cuando se emplean como adsorbentes carbones activados de los más empleados comercialmente.

Los objetivos específicos propuestos, comprendieron:

1. Caracterizaron de carbones activados comerciales en forma estándar, empleando adsorción y desorción de gases simples (N_2 a 77 K y CO_2 a 273.2 K).
2. Desarrolló de una metodología basada en la descomposición de cada isoterma.
3. Realización de las isotermas de fenol en solución acuosa, sobre carbones activados comerciales a distintas temperaturas (293 K, 303 K y 313 K).
4. Análisis de las isotermas en solución, mediante modelos adecuados (Freundlich y Sips (Langmuir–Freundlich)), según los distintos rangos de concentraciones considerados.

5. Interpretación de parámetros de ajuste de los modelos teóricos, en función de la concentración y la temperatura.
6. Análisis de mecanismos que se ponen en juego en la adsorción de fenol en solución acuosa empleando simulaciones numéricas y cálculos computacionales basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y dinámica molecular.
7. Determinación de grupos superficiales oxigenados ácidos y su efecto en la adsorción, mediante titulación selectiva de Boehm.

3 – MATERIALES y METODOS – LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

3.1 – Experimental

Esta sección comienza presentando un resumen de la técnica experimental adoptada para obtener las isotermas de adsorción de gases sobre sustratos sólidos, que se utilizan para determinar la superficie específica de los mismos, mencionándose luego otras técnicas posibles. Posteriormente se describe la metodología empleada para obtener las isotermas de fenol sobre superficies de carbono.

3.1.1 – Isoterma de adsorción de gases sobre sólidos

Dos son los métodos mas usados para determinar la superficie específica mediante adsorción física. Son el volumétrico y el gravimétrico. En ambos el objetivo general es el mismo. Se desea medir la cantidad de gas que se adsorbe sobre una superficie en función de la presión de dicho gas. Se termina con una serie de pares de datos, la cantidad adsorbida contra la presión., de la cual se extraen ciertos parámetros físicos. Dichos parámetros casi siempre incluyen un número que se toma como la superficie específica y una cantidad relacionada en cierta forma con la intensidad de las fuerzas que unen al adsorbato al adsorbente. Otros parámetros a veces identifican la porosidad en términos del tamaño y volumen de los poros. La técnica volumétrica usa un tipo de medidas para obtener ambos conjuntos de datos. Esta medida es la presión. La técnica gravimétrica mide la presión y la ganancia de masa del adsorbato con distintos instrumentos, empleando ciertas correcciones a la presión con el peso. Ambas técnicas tienen sus ventajas y desventajas, de manera que es importante conocerlas a ambas, especialmente al tomar la decisión de efectuar un tipo de determinación específica.

La principales diferencias son:

1. *Costo*. En general, la técnica gravimétrica es mas costosa que la volumétrica. La técnica volumétrica solo requiere transductores de presión de gran precisión y medidas de volumen muy precisas. La gravimétrica, sin embargo, requiere una balanza de vacío de alta precisión e inclusive la puesta a punto puede implicar un considerable esfuerzo.
2. *Capacidad*. En general, la técnica gravimétrica es mas precisa y exacta. Para ciertos tipos de investigaciones es mejor que la volumétrica. Si bien la técnica volumétrica no es capaz de obtener ciertas medidas específicas, para las tareas estándar de laboratorio brinda resultados muy completos.

En ambos métodos, la adsorción se efectúa en un rango de temperatura y presión por debajo del punto de condensación de la transición del gas a líquido. En general, por

razones prácticas, se elige la temperatura como el punto de ebullición de la sustancia que se emplea como adsorbato. Por ejemplo, al medir la adsorción de nitrógeno, se usa nitrógeno líquido para controlar la temperatura de la muestra. Este es un refrigerante adecuado, que asegura una presión de vapor conocida sobre la muestra. En las tareas de laboratorio a menudo se elimina esta restricción dado que muchas veces se pretende estudiar la adsorción a otras temperaturas. Este cambio incrementa el costo y complejidad de la instrumentación. Sin embargo, con los líquidos que tienen presiones de vapor razonables a temperatura ambiente, esto se pueden manejar más fácilmente.

3.1.2 Método volumétrico

3.1.2.1 Descripción del equipo

En la Figura 3.1 se muestra un esquema del sistema, sin respetar las escalas. Este es un sistema idealizado y no incluye algunas de las características que puede tener el equipo completo. La cámara que contiene la muestra en general se construye en vidrio Pyrex, y el resto del sistema puede ser del mismo vidrio o bien metálico. La muestra en polvo (P) se coloca en el tubo (H) (Si la muestra se prepara en el tubo, como el caso de los hidruros metálicos, el tubo deberá tener espacio suficiente para permitir la expansión. De todas maneras los arreglos verticales no son recomendables para efectuar diversos tipos de tratamientos químicos debido a las expansiones y compresiones. Para este tipo de operaciones, es aconsejable utilizar un tubo horizontal cuyo volumen sea al menos diez veces el de la muestra.). Dicho tubo está inmerso en un baño refrigerante (L) de nitrógeno líquido que permite controlar la temperatura. Entre la zona de refrigeración y el resto del equipo, a temperatura ambiente (controlado con termostatos de 0.1°C) se encuentra la zona (Z) de transición. Esta transición está indicada en la figura mediante líneas de trazos como zona superior (V_2) y zona inferior (V_3). Debe existir un control en esta zona de transición, por ejemplo manteniendo el nivel de nitrógeno de un recipiente en forma de U mediante un detector (D) que habilita el flujo de ingreso (F) de nitrógeno líquido al Dewar (indicado en negro en la figura).

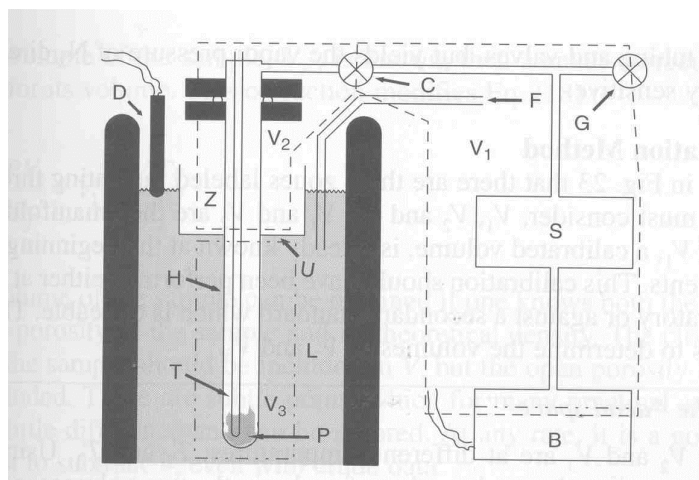


Figura 3.1 Esquema del sistema volumétrico

Para ingresar el gas, se abre la válvula (G) que suministra nitrógeno (desde un depósito con presión controlada, válvulas de seguridad, etc.) con la válvula de ingreso a la cámara de la muestra (C) cerrada. Se mide la presión con un transductor (B). El volumen entre las dos válvulas (S + tubos + válvulas + transductor) debe calibrarse. Finalmente, cuando se desea adsorber el gas, se abre la válvula C.

Para medir las temperaturas, se coloca un termómetro (T). En el caso de temperaturas de nitrógeno líquido, es recomendable utilizar termómetros de equilibrio gas \leftrightarrow líquido. Esto requiere otro transductor de presión junto a tubos y válvulas adicionales, pero dan directamente la presión de vapor del N_2 y son muy sensibles.

3.1.2.2 Método de determinación

En la Figura 1 hay tres zonas rotuladas que indican tres volúmenes a tener en cuenta, V_1 , V_2 y V_3 . V_1 y V_2 son variables. El volumen V_1 es de calibración y deberá conocerse antes de comenzar la medida. Dicha calibración deberá efectuarse o bien con un standard de laboratorio o contra un standard secundario adecuado. El primer problema es determinar los volúmenes V_2 y V_3 .

Los volúmenes V_2 y V_3 están a distintas temperaturas, T_2 y T_3 . Usando la ecuación de los gases ideales, el número total de moles en los dos volúmenes, suponiendo $p_2 = p_3 = p$, es:

$$n = n_2 + n_3 = p/R (V_2/T_2 + V_3/T_3) \quad (3.1)$$

Si se supone que toda la región esta a temperatura T_2 , se puede imaginar un volumen efectivo de la suma.

$$V_d = nRT_2/p \quad (3.2)$$

$$V_d = T_2 (V_2/T_2 + V_3/T_3) \quad (3.3)$$

Por lo tanto se puede pensar que este “volumen muerto”, V_d (sin la muestra) tiene que pesarse con un promedio de V_2 y V_3 de acuerdo a la inversa de la temperatura.

En general V_2 está a una temperatura distinta de V_3 de manera que el volumen total no puede medirse correctamente. Sin embargo, es posible medir el volumen muerto V_d . Para determinar dicho volumen, primero se debe hacer una calibración del sistema sin la muestra con T_2 y T_3 (temperaturas de V_2 y V_3) anticipándose a las temperaturas de trabajo. A través de la válvula G se ingresa el gas al espacio de calibración V_1 , con la válvula C, de ingreso a V_2 , cerrada. Se toma la medida de presión p_i . Entonces se abre C y se mide una segunda presión p_f . El “volumen muerto” queda dado por:

$$V_d = p_i V_1 / p_f - V_1 \quad (3.4)$$

Si se conoce el volumen V_m de la muestra, entonces se podrá hacer una pequeña corrección a dicho volumen. Esta corrección modifica última ecuación dando:

$$V_d = p_i V_1 / p_f - V_1 - V_m T_3 / T_1 \quad (3.5)$$

El volumen de la muestra puede obtenerse si se conocen tanto los poros cerrados como abiertos de la misma así como su densidad teórica. Debe incluirse en V_m el volumen de los poros cerrados pero no el de los poros abiertos. Esto en la práctica general puede no hacer grandes diferencia y puede ignorarse.

Es recomendable medir el volumen muerto sobre un cierto rango de presiones. Si el equipo esta bien diseñado debería haber muy poca variación sobre un rango amplio de presiones. La importancia de esto radica en que los problemas en ubicar las fronteras entre V_2 y V_3 puede conducir a errores. Además, las propiedades de transporte del gas pueden cambiar con la presión, especialmente en la región de bajas presiones.

Una vez que se determina V_d , se puede aplicar la misma a la carga del adsorbato sobre la superficie. Después de sellar la muestra en el tubo, con los pasos previos de preparación y limpieza, se evacua el sistema. Los detalles de la limpieza y desgasado dependerán del tipo de muestra. Para el proceso de adsorción se comienza abriendo la válvula G y midiendo la presión p_i . Luego se cierra G, se abre la válvula C y la caída de presión continúa hasta alcanzar y estabilizarse en una nueva presión. Esta lleva cierto tiempo, y se debe esperar lo suficiente. Durante este paso, se deberán registrar los datos y seguir su evolución en el tiempo. En general se observa un decaimiento exponencial que sigue curvas del tipo

$$p = p_f + (p_i - p_f) \exp(0.692 t / t_{1/2}) \quad (3.6)$$

donde $t_{1/2}$ es la constante de vida media para la caída de presión, de manera que después de cierto tiempo se llega a la presión p_f . La cantidad adsorbida determina el dato

$$n_{ad} = [p_i V_1 - p_f (V_d + V_1)] / RT \quad (3.7)$$

Después que se tomó este primer punto, se cierra la válvula C y el procedimiento se repite. Se adsorbe una cantidad adicional, de acuerdo a la misma ecuación. A medida que p_f se aproxima a la presión de vapor p_s del adsorbato en el seno del estado líquido, la cantidad adsorbida por unidad de presión crecen cada vez mas. En algún punto, por ejemplo $0.95 p_s \leq p \leq 0.99 p_s$, las medidas resultan imposibles y allí se finaliza el procedimiento.

Para obtener la isoterma completa, en cada incremento i , la cantidad n_i , se suma desde n_1 hasta n_i para obtener la cantidad total adsorbida en cada p_f particular. Esto da la cantidad adsorbida en función de la presión del gas.

4.1.2.3. Análisis del error del método volumétrico

a) Errores de diseño

Si bien este tipo de errores se evitan en general, es conveniente considerarlo en el momento de diseñar, evaluar o comprar un equipo.

Pueden resultar difícil discernir los límites entre V_2 y V_3 :

Lo mas problemático en este error de diseño la fineza y estabilidad de la temperatura de transición desde el nitrógeno líquido (o la temperatura de control que se use) a la

temperatura ambiente en la región V_2 . Si V_1 y V_2 varían durante las mediciones, también variará V_d , introduciéndose así un error no sistemático desconocido.

b) Errores por calibración pobre de V_1

Una mala calibración de V_1 es un error sistemático que se sumara a todas los números de moles ni. Esto significa que un error de 10 % en V_1 conduce a un error de 10 % en la cantidad adsorbida. Si este error se propaga se obtendrán resultados muy malos. Por otro lado un pos calibración pude corregir todos estos errores en forma directa. Un error de 10% en V_1 no es aceptable, dado que aún en las medidas de volumen más crudas no deberían pasar del 1%.

c) Flujo molecular contra flujo viscoso

Esto puede llegar a determinar un gran error que en general no puede ser identificado. Para evitar este problema es necesario un adecuado diseño de los tubos con diámetros adecuados a las temperaturas y presiones de trabajo, sobre todo para el rango de bajas presiones. Este problema es crucial cuando las presiones son bajas y puede conducir a resultados equivocados, que incluyen valores incorrectos de superficies específicas y porosidad.

Este problema es bien conocido en el campo de la tecnología de vacío. El problema es que en el rango de baja presión, la presión p_f del lado “frío”, no es igual a la presión p_c del lado “caliente”, aunque ambas están relacionadas por

$$p_c / p_f = (T_c / T_f)^{1/2} \quad (3.8)$$

A altas presiones $p_c = p_f$. La transición entre las dos regiones esta gobernada por el número de Knudsen, que es la relación entre el diámetro D del tubo y el camino libre medio del gas, λ_f .

Si $D/\lambda_f > 100$, entonces $p_c = p_f$

Si $D/\lambda_f < 1$, entonces vale (1)

Si $1 < D/\lambda_f < 100$, es una situación intermedia.

El camino libre medio, λ_f , puede calcularse a partir de las ecuaciones de los gases, en general se toma la ecuación de Van der Waals. La tabla 3.1 lista algunos valores típicos.

Tabla 3.1. Camino libre medio, λ , y diámetro mínimo requerido de tubos para algunos gases a 25 °C

Gas	λ_f a 10^{-3} atm (m)	λ_f a 10^{-4} atm (m)	λ_f a 10^{-5} atm (m)
H ₂	1.2×10^{-4}	1.2×10^{-3}	1.2×10^{-2}
He	1.9×10^{-4}	1.9×10^{-3}	1.9×10^{-2}
N ₂	6.6×10^{-5}	6.6×10^{-4}	6.6×10^{-3}
O ₂	7.1×10^{-5}	7.1×10^{-4}	7.1×10^{-3}
Ar	7.0×10^{-5}	7.0×10^{-4}	7.0×10^{-3}
H ₂ O	4.5×10^{-5}	4.5×10^{-4}	4.5×10^{-3}
CO ₂	4.3×10^{-5}	4.3×10^{-4}	4.3×10^{-3}

Gas	Tubo min. dia./cm	Tubo min. dia./cm	Tubo min. dia./m
H ₂	1.4	13.0	1.35
He	2.1	21.0	2.13
N ₂	0.72	7.2	0.72
O ₂	0.78	7.8	0.78
Ar	0.77	7.7	0.77
H ₂ O	0.49	4.9	0.49
CO ₂	0.48	4.8	0.48

d) Errores en la ecuación de estado

En la discusión previa los cálculos para calcular la cantidad adsorbida se basaron en la ley de los gases ideales. De todas maneras cuando se emplea un baño de nitrógeno líquido en la adsorción de nitrógeno el error es leve, esto puede que no sea así al trabajar con otros adsorbatos y a otras temperaturas. La corrección que normalmente se usa es la ecuación de Van der Waals, cuyas constantes están tabuladas en distintos manuales. Una aproximación muy buena es la que se obtiene con la ecuación de estado de Carnahan – Starling u otras ecuaciones empíricas del virial.

e) Control de temperatura de la muestra

Un error en la medida de temperatura de la muestra puede afectar considerablemente la isoterma, sobre todo en su límite superior. Tal tipo de errores en general se deben a calentamiento por radiación o inhomogeneidad en la temperatura de la muestra. El calentamiento radiativo es causado por radiación infrarroja en el sector V_2 que pasa al sector V_3 , y resulta difícil de eliminar. Una posibilidad es apantallar el sector V_3 . Tales pantallas, sin embargo, amplifican los problemas de flujo molecular ya mencionados y requieren un cuidadoso diseño.

f) Límite de detección

Debido a las limitaciones en los sensores de presión, las isotermas a presiones ultra bajas en general no se acostumbran a medir con las técnicas volumétricas. Sin embargo este problema se puede corregir empleando más de un dispositivo para sensarla y obtener así valores por debajo de 0.001 atm. Esta técnica presenta dos problemas. Primero, una calibración cruzada entre los dos sensores de presión puede resultar una buena medida para evitar grandes errores. Segundo, el problema del flujo molecular puede resultar importante, como ya se mencionó antes. Esto obliga a tener en cuenta tanto el problema encontrado como el problema de determinar magnitudes importantes a la hora de interpretar la isoterma, tal como el potencial químico del adsorbato. Si bien desde el punto de vista teórico, estos problemas son manejables.

3.1.2.4. Ventajas y desventajas de la técnica volumétrica

La gran ventaja de la técnica volumétrica es su bajo costo. Por su puesto que si se desea realizar trabajos más sofisticados los costos comienzan a incrementarse.

La principal desventaja de esta técnica es que al no obtenerse la medida en forma directa, los resultados pueden en general no ser tan precisos como los obtenidos con la técnica gravimétrica.

3.1.3 Método gravimétrico***3.1.3.1 Descripción del equipo***

Los principios del método gravimétrico son más simples que los del volumétrico. En el método gravimétrico, se da una presión del adsorbato y se mide la ganancia de masa de la muestra. Entonces la isoterma, simplemente es la ganancia de masa (muchas veces de toma la unidad en moles) contra la presión. Sin embargo la ingeniería del equipo no es

tan simple. El sistema de vacío usualmente es de metal convencional pero la balanza debe ser de alta precisión.

Los requisitos que debe tener el sistema son:

1. La balanza debe tener al menos una sensibilidad relativa de $1 \mu\text{g}$ por gramo de muestra. Estos son valores característicos para adsorción de argón o nitrógeno sobre muestras con una superficie específica de $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ o mayor.
2. El sistema de ultra alto vacío debe incluir la balanza. Deben evitarse tanto metales que puedan liberar gases como que reaccionen con hidrógeno. El sistema debe poder trabajar con hidrógeno a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ y presiones de 10^{-2} atm.
3. Debe asegurarse el equipo a una mesa bien firme. Si bien se puede utilizar cualquier mesa de trabajo, es conveniente emplear una mesa metálica. Dicha mesa debe estar fija al piso, preferentemente a un piso solidario a la fundación del edificio. No debe efectuarse ningún movimiento vibratorio sobre dicha mesa. No respetar cualquiera de estas recomendaciones provocara significativas desviaciones en las pesadas. Deberá seleccionarse un área libre de vibraciones en el piso.

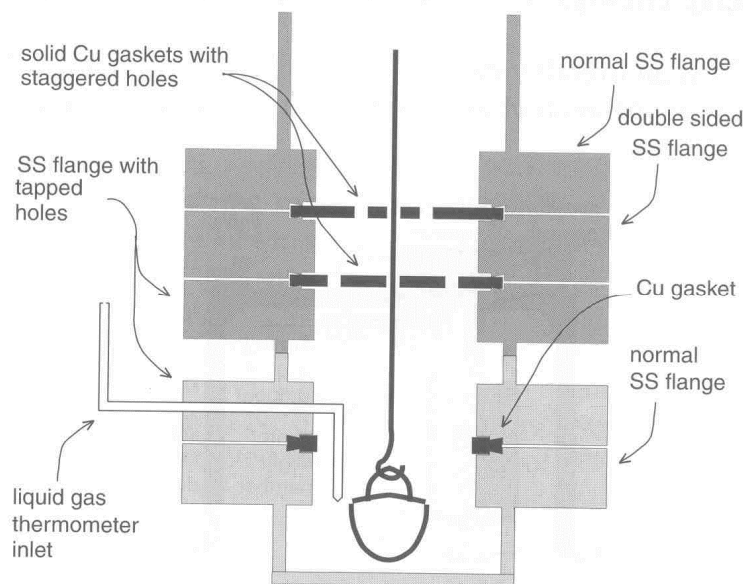


Figura 3.2. Esquema del área de la muestra en el método gravimétrico donde se muestra el apantallamiento del arreglo

4. Algunos métodos de toma de datos requieren largos períodos de tiempo. Hoy día muchas de las balanzas son controladas por computadora y toman automáticamente tales datos. Estas medidas que requieren largos períodos de tiempo se necesitan para determinar la validez termodinámica de los datos.

5. Es obligatorio el apantallamiento térmico.

La figura 3.2 muestra los dispositivos apantallados en forma permanente empleando a ambos lados dos tapas de vacío con juntas de cobre. Para ahorrar espacio, el fondo de dichas tapas se perfora para dar entrada a los correspondientes pernos. De la misma manera la parte superior de las tapas también contienen las perforaciones para los otros pernos. Los agujeros de las juntas de cobre, excepto aquellos para los cables colgantes, se conectan radialmente (no mostrados) y transversalmente como se ve en la figura.

Este dispositivo tiene muy poca radiación térmica y asegura que la temperatura que se lee en el termómetro de gas es muy cercana a la temperatura de la muestra. Demás está decir que la lectura de una temperatura incorrecta es un error serio que la invalida totalmente. Es necesario que la temperatura se mida hasta 0.01 °C, especialmente si se utiliza el equipo para medir temperaturas por encima de la del valor de la presión de vapor saturado.

6. A menudo se requiere preparar la muestra con hidrógeno y admitir un contra flujo de un gas inerte. Por lo tanto, se necesitará proveer estas necesidades. Adicionalmente, se recomienda controlar y monitorear con mucha precisión todo el recipiente donde se colocará la muestra a pesar, dado que el estado de la superficie es muy sensible a contaminación gaseosa.

7. Las medidas de presión irán entre 10 y 10^{-12} atm. Una combinación de manómetros de Bourdon o de diafragma y Bayard – Alpert cubren dicho rango. Los manómetros de diafragma se usan para medir isotermas. La sensibilidad puede llegar a 10^{-6} atm. Los manómetros de Bayard – Alpert se necesitan para las medidas de vacío y de desgasado. En realidad muchos de estos requisitos se pueden obviar, dependiendo del tipo de material que se esta investigando y la precisión requerida para el trabajo y el rango de presión que se necesita.

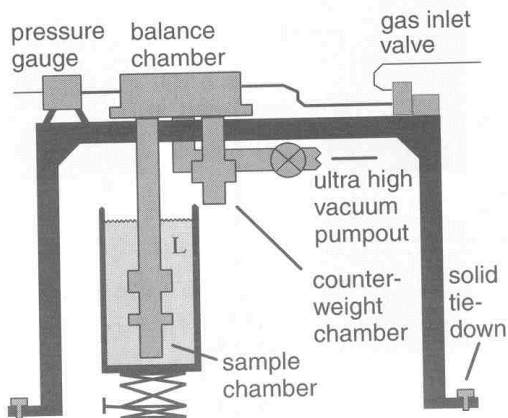


Figura 3.3 Esquema completo del sistema usado con el método gravimétrico

La Figura 3.3 muestra un sistema de gravimetría completo. Para la operación se debe proveer de un baño de termalización uniforme (L) que emplea nitrógeno líquido como refrigerante. La temperatura de todo el sistema se controla mediante un sistema de aire acondicionado. El control de temperatura no es un punto crítico en el sistema gravimétrico, excluyendo por supuesto la temperatura de la muestra., dado que los errores en las medidas de presión no son muy grandes. Para mediciones muy precisas se suele usar un depósito en “U” por sobre el tubo de sujeción (donde cuelga el plato) lo que permite minimizar las variaciones de presión. Si se desea poder medir dos adsorbatos simultáneamente, se debería minimizar el área de la cámara. Es ventajoso contar con una válvula de entrada de gas, válvula que pueda regularse mediante control automático con un lazo de realimentación a partir de las mediadas de presión. Esto proveería un control computarizado totalmente automático del sistema completo.

3.1.3.2. Método de determinación

El método gravimétrico también requiere una calibración previa. Dicha calibración permite pequeñas correcciones. En primer lugar, existen desviaciones de la muestra y de la balanza. Estas correcciones en general se pueden efectuar en dos formas.

Método 1. Una muestra mas densa del mismo volumen que el que tendrá la muestra se coloca en la cámara. Luego se sella el sistema y se hace vacío. Se prepara todo el sistema, por ejemplo refrigerando con un baño de nitrógeno líquido, como si la muestra se encontrara presente. Se incorpora el gas adsorbato desde presiones muy bajas en

forma incremental hasta casi p_o . Esto debería dar una gráfica casi lineal de la “ganancia de masa” o desviación, m_b versus la presión. La ecuación es

$$m_b = b p \quad (3.9)$$

donde b puede ser positivo o negativo. Para cada uno de los puntos de la isoterma se debería restar la cantidad $b p$.

Método 2. Es este método se determina la desviación con un gas que no se adsorbe pero con la muestra real. Por ejemplo, para una isoterma de adsorción de nitrógeno, el Ne o He resultas adecuados como gases de prueba. La desviación, b , se calcula a partir de la presión del gas de prueba, p_p , mediante:

$$b = m_b M_{ad} / (p_p M_p) \quad (3.10)$$

donde M_p es la masa molar del gas de prueba y M_{ad} la masa molar del adsorbato.

Si el diseño de las tuberías o del apantallamiento no es bueno, o si se desea utilizar el equipo en o por debajo de límite viscoso para el flujo molecular, entonces deberán efectuarse correcciones a dicho flujo. Esto quiere decir que la ecuación (3.9) ya no será lineal en el rango de bajas presiones pero sí se aproximará en las presiones altas. En este caso resulta conveniente efectuar el cálculo de b en el rango de altas presiones y restarlo en todo el rango de calibración. La función resultante deberá muestrearse en forma independiente y repetirse para cada geometría particular del instrumento. Esto deberá determinar correcciones aún menores a las de desviación. Si no es así, se debería re plantear el uso de otro tipo de apantallamientos o tuberías mas largas. La ecuación que relaciona la corrección del flujo molecular, $m_{mf}(p)$, con relación a la masa registrada en la prueba, m_p , esta dada por:

$$m_{mf}(p) = m_p - b p \quad (3.11)$$

Por lo tanto, se determina $m_{mf}(p)$ con una sola calibración. Sin embargo, la constante b cambiará con la muestra y necesita determinarse para cada tipo de muestra.

Para medir la isoterma simplemente se deja entrar el adsorbato al sistema a la presión establecida y se espera que se establezca la medida de la masa. Esto puede requerir cierto tiempo. Por ejemplo, para mediadas de baja presión se requieren varias horas para

alcanzar el equilibrio térmico. A cada punto correspondiente a un dato de masa, deberá restársele la desviación y las correcciones de flujo molecular. En tareas que requieren mucha precisión se requerirán correcciones $T^{1/2}$ de la presión. El empleo de esto queda indicado a través de la relación de $m_{mf}(p)$ con p .

3.1.3.3. Análisis del error

Con las correcciones de desviación y flujo molecular, los datos obtenidos con la técnica gravimétrica deberían ser exactos. El límite quedaría impuesto por la calidad de la balanza. Solo se requieren pequeñas correcciones a la presión en el rango de bajos valores de la misma. No se necesitan correcciones a la presión si el tubo donde cuelga el platillo está adecuadamente diseñado para la región de transición y las presiones de trabajo. Sin embargo, esto podría no ser posible si se opera con presiones muy bajas como lo indica la Tabla 3.1. (El diámetro del tubo de sujeción no necesita restringirse y en teoría podría tener varios metros de ancho. En el método volumétrico esto crearía serios problemas por el volumen muerto. Las dimensiones del lugar podrían ser el límite para el método gravimétrico. Esto puede no ser un gran problema en primera instancia, dado que el único problema con la presión es la cuestión que sea la misma que en la zona de la muestra; es decir, ¿cuál es el verdadero potencial químico? De manera que la presión en la cámara de la balanza carece de importancia. El flujo molecular versus el viscoso tampoco importa en la medida que se mida $m_{mf}(p)$. Un método alternativo con algún transductor de presión solo para la zona de la muestra también constituye una posible configuración.)

3.1.3.4 Ventajas y desventajas de la técnica gravimétrica

La primera ventaja del método gravimétrico es su alta precisión y exactitud. (Similar a la ventaja que se encuentra en el método gravimétrico en química analítica.)

No hay muchos errores asociados con el método. La calibración es relativamente simple y trivial en análisis de rutina. El método gravimétrico es en general más rápido que el volumétrico, debido a las pocas calibraciones que requiere.

Las acciones de preparación de la muestra, desgasificación, reacciones y modificaciones son simples y pueden seguirse in situ en forma directa empleando los cambios de masa. Esta es una ventaja muy importante con en general no se dispone con el método volumétrico. Cambiar las condiciones de producción o preparación y medir bajo estas nuevas condiciones es fácil y sin necesidad de quitar la muestra. Esto permite poder

combinarla con otras investigaciones sobre la muestra mientras se analiza la superficie. Un ejemplo de esto son las medidas de cinética de oxidación o actividad catalítica.

La principal desventaja es el precio. En el sistema gravimétrico lo más caro es la compra de una buena microbalanza. La sensibilidad de la balanza y por lo tanto su calidad de operación, esta relacionada a cuanto se haya invertido en la misma.

Otro costo es la calidad de la mesa y su posicionamiento. Se recomienda que dicha mesa esté fija a un piso firme, preferiblemente una plataforma para balanzas. Esto, si bien constituye un gasto adicional, no es absolutamente imprescindible. Un tercer costo es el sistema de vacío y su instalación rara vez esta incluida con la balanza.

3.1.4 Análisis general de errores – comunes a los métodos volumétrico y gravimétrico

3.1.4.1 Medidas de presión y temperatura

Aquí suponemos que las medidas de presión y temperatura han sido calibradas adecuadamente. El problema es que se mida lo que uno piensa que esta midiendo. Se puede dar una lista de potenciales problemas y sus consecuencias.

1. Pueden aparecer problemas en la temperatura de la muestra por inhomogeneidades térmicas de la misma.

Con respecto a este problema, una adsorción muy exotérmica puede tener un efecto significativo sobre la temperatura de la muestra. (Significativo en este caso significa 0.01 °C o mas.) La solución a este tipo es dar el tiempo necesario para que la adsorción se establezca totalmente.

2. Pueden aparecer problemas en la temperatura de la muestra debido a que la misma irradie calor. Con respecto a este problema, el sistema gravimétrico podría afectarse mas que el volumétrico. Por lo que se requieren adecuados apantallamientos. Otra alternativa es jugar con el método gravimétrico, para hacer que la muestra alcance la temperatura mas rápido minimizando el contacto con el platillo. Estando seguro que el lado de la muestra siempre sea un poco mas pesado que el lado del contrapeso, se puede desconectar la balanza, permitiendo el contacto de la muestra con el platillo para que alcance le equilibrio térmico. Los análisis volumétricos tienen el problema de no disponer de apantallamiento debido a los problemas de presión. Sin embargo, el contacto directo con las paredes termostatzadas es normal. Se debe recordar que

muchas muestras son bastante aislantes y los gradientes térmicos son inevitables. Para tales muestras, se deben preparar nuevos arreglos para compensar esto, por ejemplo doblar horizontalmente el tubo.

El error mas frecuente es que la temperatura de la muestra es mayor que la que se mide o que se cree que tiene. Tales errores conducen a mayores errores en p_0 y esencialmente vuelven inútil el extremo de la isoterma. Ese es el rango donde se efectúan los análisis de porosidad. Para resaltar el problema en la figura 3.4 se muestra una simulación del efecto del control o medida incorrecta de la temperatura. Por ejemplo, una temperatura de solo 0.5 K mas alta que la supuesta con nitrógeno líquido da un error de 8% en p_0 . Esto se traslada al error de adsorción a 0.9 p_0 en un factor mayor a 2. Esto podría crear problemas al analizar la superficie específica. Si se sabe este error está presente existen pasos intermedios que permiten corregirlo.

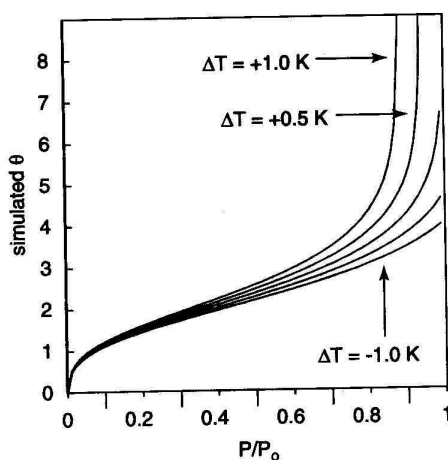


Figura 3.4 Consecuencias sobre la isoterma de los errores en la medida/control de temperatura.

3. Insuficiencia de las bombas para alcanzar baja presión o en el desgasado pueden conducir a conclusiones falsas.

En materiales muy energéticos, tales como cerámicos, ya puede existir una monocapa sobre la superficie de la muestra a presiones de 10^{-6} atm (10^{-3} Torr) que es un vacío bajo. Aunque la mayoría de las superficies específicas se suelen medir a estas presiones, la conclusiones erróneas a las que se puede arribar hacen que uno deba tomar esto muy seriamente. Se debe bombear y desgasar hasta presiones de al menos 10^{-9} atm o preferentemente menores. La mayoría de los sistemas gravimétricos son capaces de hacer esto y valores de presiones de 10^{-12} atm no son inusuales.

3.1.4.2 Problemas cinéticos

Ante cada aumento o disminución de presión, se debería esperar hasta que la adsorción quede establecida. Inclusive existen algunos instrumentos basados en los métodos gravimétricos que calculan cuanto tiempo lleva que eso ocurra. El operador debe tomar la decisión en base al comportamiento de la adsorción y establecer algún criterio. En muchos casos la decisión se toma de acuerdo a cuan cerca se encuentre de alcanzar el equilibrio, y se para la medida en ese punto. En forma alternativa, se puede acelerar el proceso suponiendo que la aproximación al equilibrio se produce exponencialmente. Usando esta suposición, se puede extrapolar el valor de equilibrio. Esto puede resultar potencialmente peligroso, ya que la extrapolar al equilibrio es asumir que la aproximación es muy buena. En todo caso, siempre se requerirá algún tipo de registro de presión o de masa. El registro automático de datos es una solución ideal a este problema, y permite que el instrumental trabaje las 24 hs. Muchas muestras tienen muy largos tiempos para alcanzar el equilibrio y sin este tipo de sistemas se producirían enormes pérdidas de tiempo.

3.1.4.3 Problemas con la densidad de la muestra

La cuestión filosófica a veces proviene de decidir que se entiende por superficie. Obviamente, los poros cerrados no se tienen en cuenta. Si se tienen poros muy pequeños, pueden contarse o no. Si el desgasado es pobre o se usa poco vacío, entonces los poros pequeños ya estarán llenos antes que se realicen las mediciones.

Otro problema es el que se refiere al lecho poroso. Esto es el espacio entre las partículas. Si lo que más interesa es la porosidad, entonces será necesario concentrarse en el lecho poroso. Sin embargo, puesto que se relacionan con la parte superior de las isotermas, el lecho poroso en general no afecta la mayoría de las determinaciones de superficie específica, ya que para esto con valores a bajas presiones es suficiente. En verdad para usar el análisis BET tradicional, solo se emplean datos a presiones relativamente bajas.

3.1.5 Isoterma de adsorción de líquidos sobre sólidos (fenol-carbono)

3.1.5.1 Descripción del método

El método consiste en mantener en contacto, a temperatura constante, soluciones

de fenol, cada una de concentración inicial conocida, con cantidades pesadas del carbón en estudio, el tiempo necesario para alcanzar la condición de equilibrio y determinar entonces la concentración de fenol remanente en la solución.

Las distintas concentraciones de fenol se determinan por absorción ultravioleta (UV), ya que el fenol presenta una banda de absorción cuyo máximo específico a pH ácido, se encuentra alrededor de 270 nm (figura 3.5).

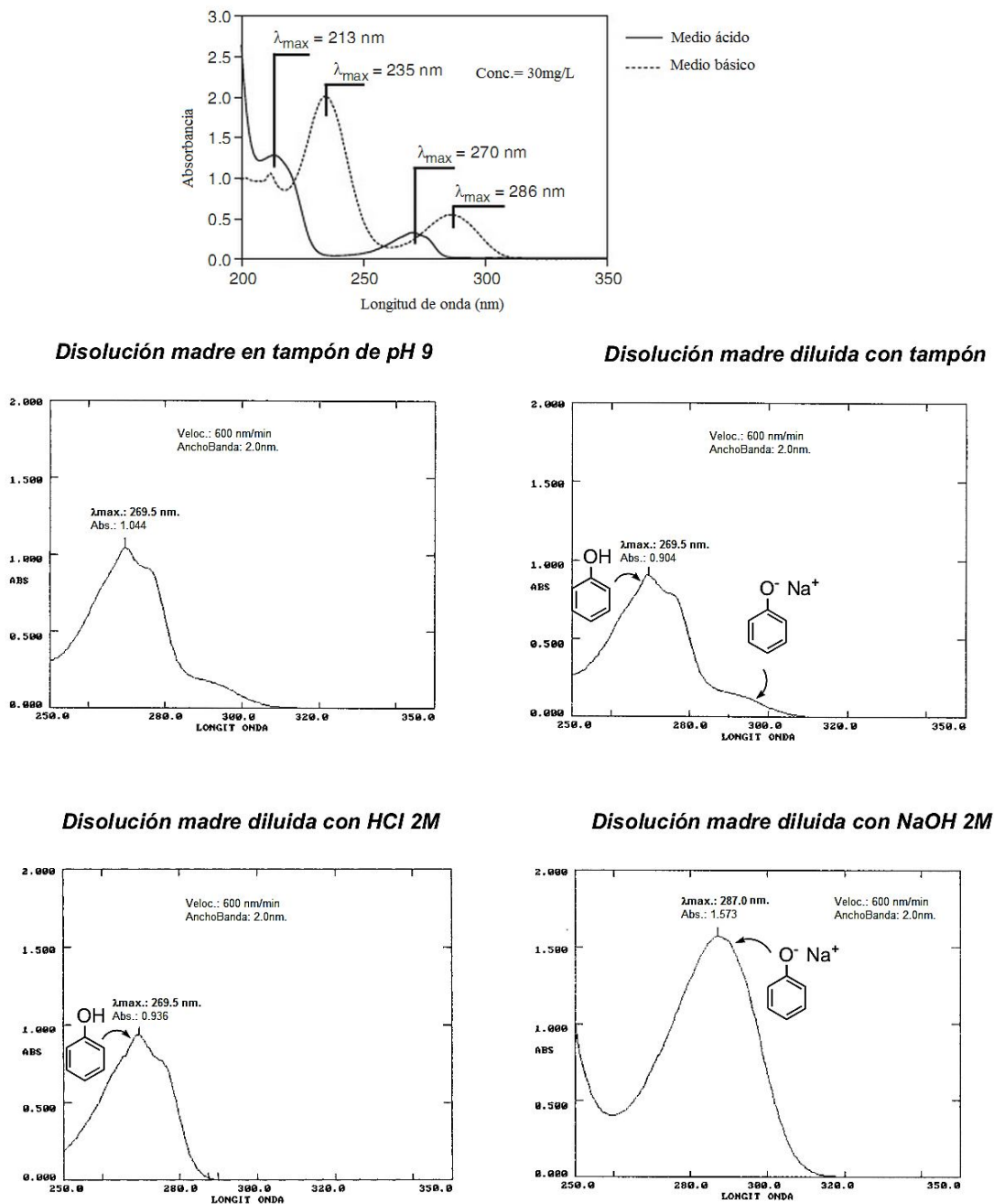


Figura 3.5 Espectro de absorción ultravioleta del fenol en medio ácido y básico. Adaptado de http://old.iupac.org/publications/cd/medicinal_chemistry/Practica-III-5.pdf.

Para preparar estas soluciones es necesario emplear un solvente que no absorba en la misma zona del espectro que el fenol, y que al mismo tiempo moje adecuadamente al carbón, en muchos casos el agua es un solvente adecuado mientras que para el caso de carbones hidrófobos se puede emplear tetracloruro de carbono (CCl_4). Debe tenerse en cuenta que el solvente afecta tanto la intensidad de absorción UV del fenol, como las cantidades de fenol que serán adsorbidas por el carbón, por lo que es necesario determinar una curva de calibración para cada solvente e indicar cual ha sido el solvente empleado al informar los resultados experimentales.

En resumen los pasos a seguir son:

1. Elegir el solvente
2. Preparar una solución madre de fenol
3. Determinar la curva de calibración
4. Obtener la isoterma de adsorción

3.1.5.2 Determinación de la curva de calibración:

A partir de la solución madre se preparan por dilución soluciones de distinta concentración en el rango de $0 - 10^{-3}$ M (si se ha empleado alguno de los solventes mencionados antes).

Se determina la absorbancia para cada solución en el máximo de la banda correspondiente, utilizando como referencia el solvente puro.

Se ajusta la absorbancia en función de la concentración (de manera que resulte una recta con ordenada al origen).

3.1.5.3 Obtención de la isoterma de adsorción

Los datos experimentales requieren la puesta a punto de las técnicas, tanto para la obtención de las isotermas mismas, como de la evaluación de la cantidad de adsorbato retenida una vez alcanzado el equilibrio. También, se debe asegurar llegar al equilibrio durante los experimentos, de lo contrario los resultados no serán válidos para evaluar la calidad de un modelo o isoterma de adsorción.

El primer paso para dicho trabajo experimental fue la preparación de la solución madre de fenol (figura 3.6), a partir del sólido de alta pureza (FLUKA®, grado de pureza 99,90%). Para ello se calculó y pesó una masa, teniendo en cuenta la masa molecular

del adsorbato y la cantidad volumétrica a preparar, logrando así una concentración aproximada de 0,6 mol/L.

Las otras soluciones fueron preparadas de igual manera en matraces de 100 mL (pH inicial) a través del siguiente cálculo: $V_c = V_d \cdot V_a / C_c$, siendo V_c y V_d los volúmenes, y C_c y C_d las concentraciones de la solución concentrada (madre) y diluida, respectivamente.

Para preparar dichas diluciones fue necesario emplear un solvente que no absorba en la misma zona del espectro que el fenol, y que al mismo tiempo moje adecuadamente al carbón. Para ello, el agua destilada fue el solvente adecuado.

Por ultimo, los matraces fueron protegidos de la luz durante toda la experiencia, para evitar la oxidación de la estructura fenólica.

Para la realización de las isotermas experimentales se utilizaron las diluciones de distintas concentraciones de fenol, calculadas previamente a partir de la solución madre. El método consiste en mantener en contacto las soluciones de fenol, a temperatura constante, con cantidades pesadas del carbón en estudio, el tiempo necesario para alcanzar la condición de equilibrio y determinar así la concentración de fenol remanente en la solución.

Para ello se pusieron en contacto 12 tubos de ensayos con 0.300 g de cada carbón en estudio (figura 3.7), con un volumen de 10.00 mL de soluciones de fenol de concentración inicial entre 0.05 – 0.6 mol/L (con variación de 0.05 mol/L entre cada tubo), incluyendo un banco de reactivo para la posterior lectura espectrofotométrica. Las isotermas se realizaron por duplicado, utilizando el método de batch, con agitación manual por inversión (2 o 3 veces al día), a temperatura constante de 293, 303 y 313 K (figura 3.8). Para que cada uno de los sistemas llegue al equilibrio debieron transcurrir cinco días (determinado previamente a la realización de la isoterma), tiempo necesario para que la concentración de fenol no cambie.

La concentración de equilibrio de la solución se obtiene tomando de los tubos una alícuota (pH final), sin agitarlos para evitar suspensiones. Inmediatamente se determina su absorbancia con el espectrofotómetro UV-Visible MARCA CECIL 3000 a los 272 nm. Debido a que las lecturas pueden caer fuera del ancho de banda espectral, deben hacerse las diluciones necesarias para que las absorbancias se encuentren dentro del rango de lectura.

La cantidad de fenol adsorbida se calcula como diferencia entre la cantidad inicial y la de equilibrio en la solución, referidas a la unidad de masa de carbón.

$$C_{ads} \text{ (moles/g)} = (N^{\circ} \text{ moles inicial} - N^{\circ} \text{ moles eq}) / \text{Masa de carbón}$$

siendo N° moles = Concentración molar (M) . 10 mL / 1000 mL, por lo tanto

$$C_{ads} \text{ (moles/g)} = (C_i - C_{eq}) . 10 \text{ mL} / 1000 \text{ mL} . \text{Masa de carbón}$$

La representación gráfica de la isoterma se realiza: concentración de fenol adsorbida o grado de adsorción (**n**), en función de la concentración de fenol en el equilibrio, pudiendo emplearse o bien las unidades que resultan de la ecuación anterior u, o bien aplicando las equivalencias correspondientes.

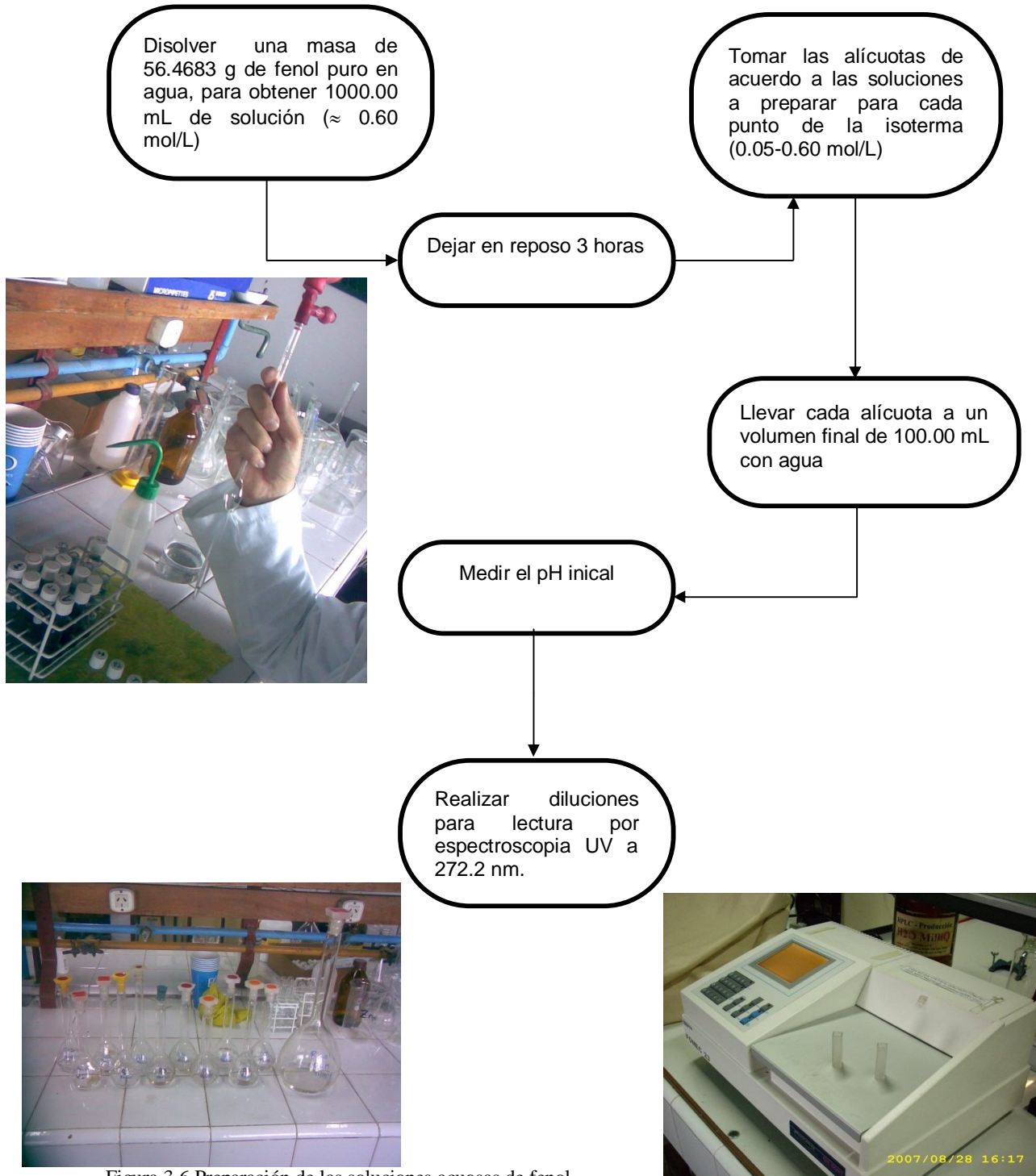


Figura 3.6 Preparación de las soluciones acuosas de fenol

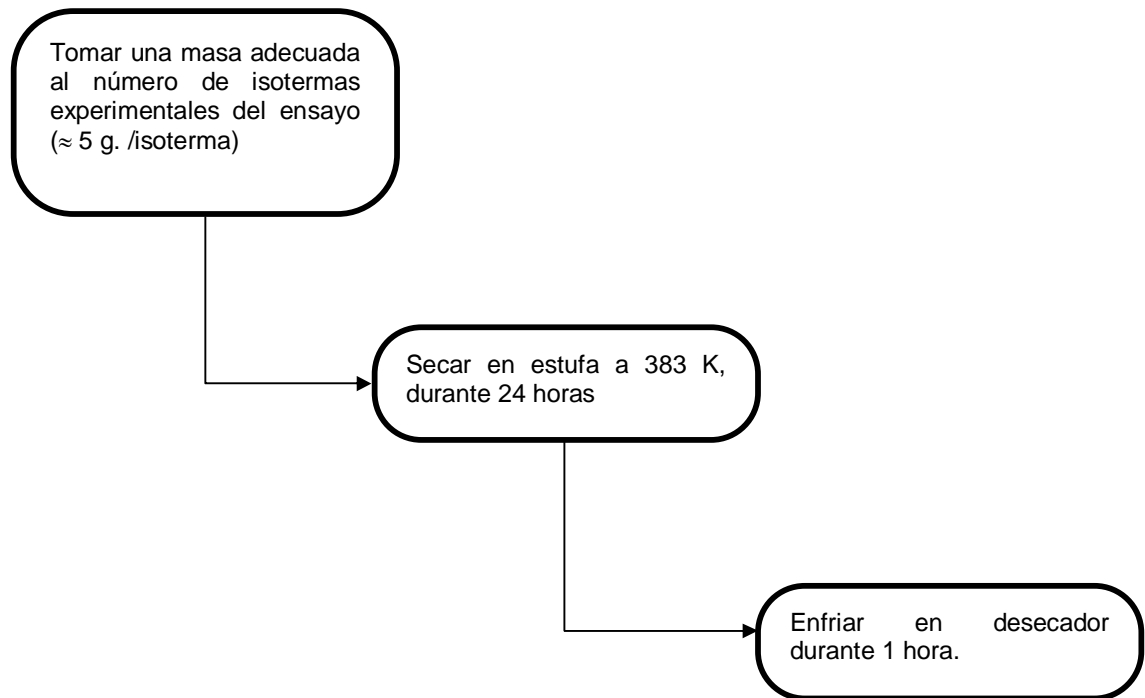


Figura 3.7 Acondicionamiento de las muestras de Carbones Activados Comerciales

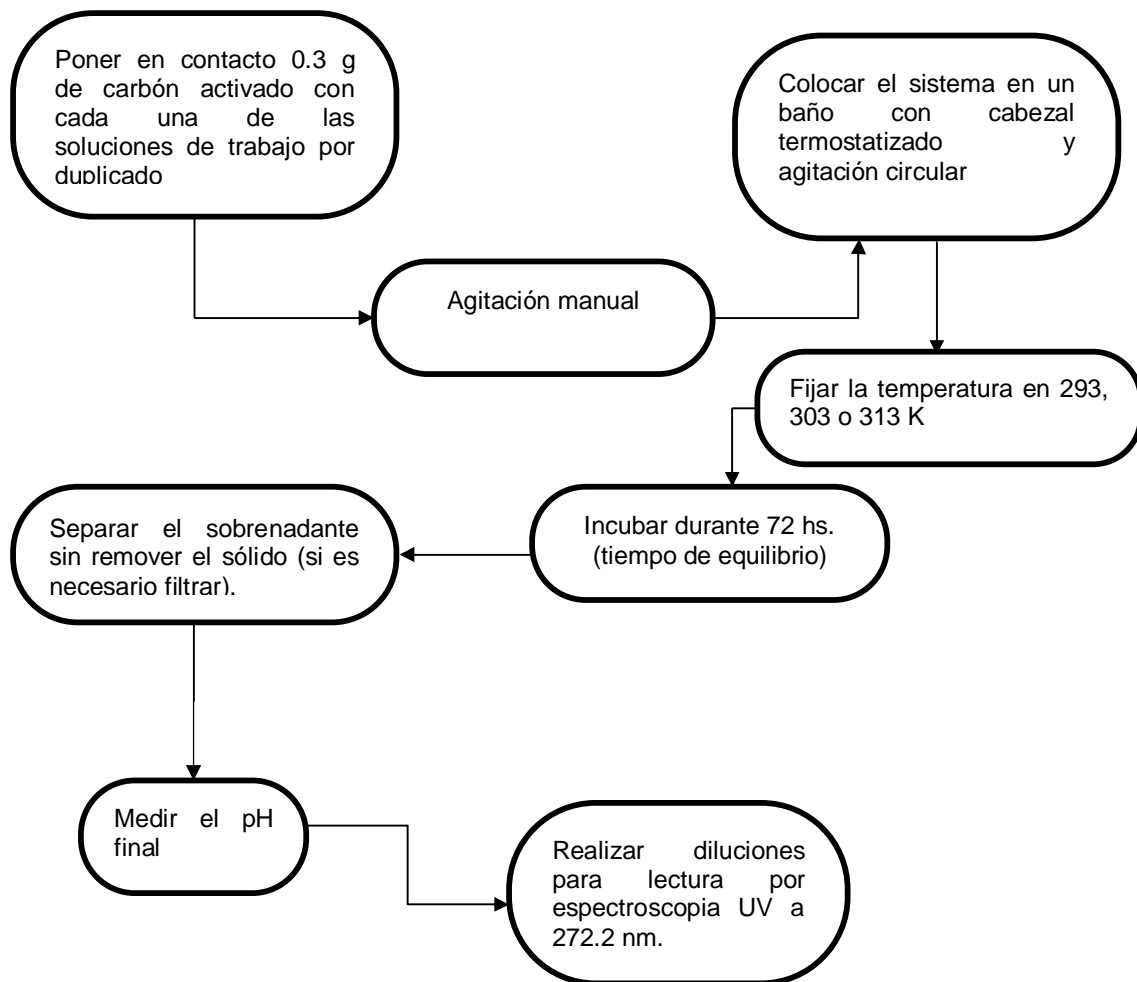


Figura 3.8 Preparación de la isoterma de adsorción en solución acuosa fenol-carbón activado

3.1.5.4 Determinación de la Química Superficial

Las propiedades acido-base de los carbones fueron estudiadas valorando los grupos funcionales ácidos oxigenados de la superficie, usando el método de titulación de Boehm (figura 3.9). Para ello, se tomó una masa de aproximadamente 0.1 g de carbón activado en un erlenmeyer con tapón esmerilado, donde luego se agregó 100 mL de cada una de las siguientes bases: 0.05M de hidróxido de sodio, 0.025 M de carbonato de sodio, 0.05 M de bicarbonato de sodio y 0.05M de etóxido de sodio. Se realizó la experiencia por duplicado para las cuatro bases. Los elermenmeyer fueron tapados y se incubó en baño termostatzado a 298 K por 24 hs. Posteriormente a la incubación, el carbón fue filtrado y se colectaron los sobrenadante. Luego se tomaron 10.00 mL de los sobrenadante correspondientes a cada base y se titularon con una solución de ácido clorhídrico 0.01 M, previamente valorada para conocer perfectamente su concentración. La cantidad de grupos funcionales ácidos fue calculada usando los datos de la titulación como mmoles consumidas de cada reactivo por los grupos ácidos oxigenados en la superficie.

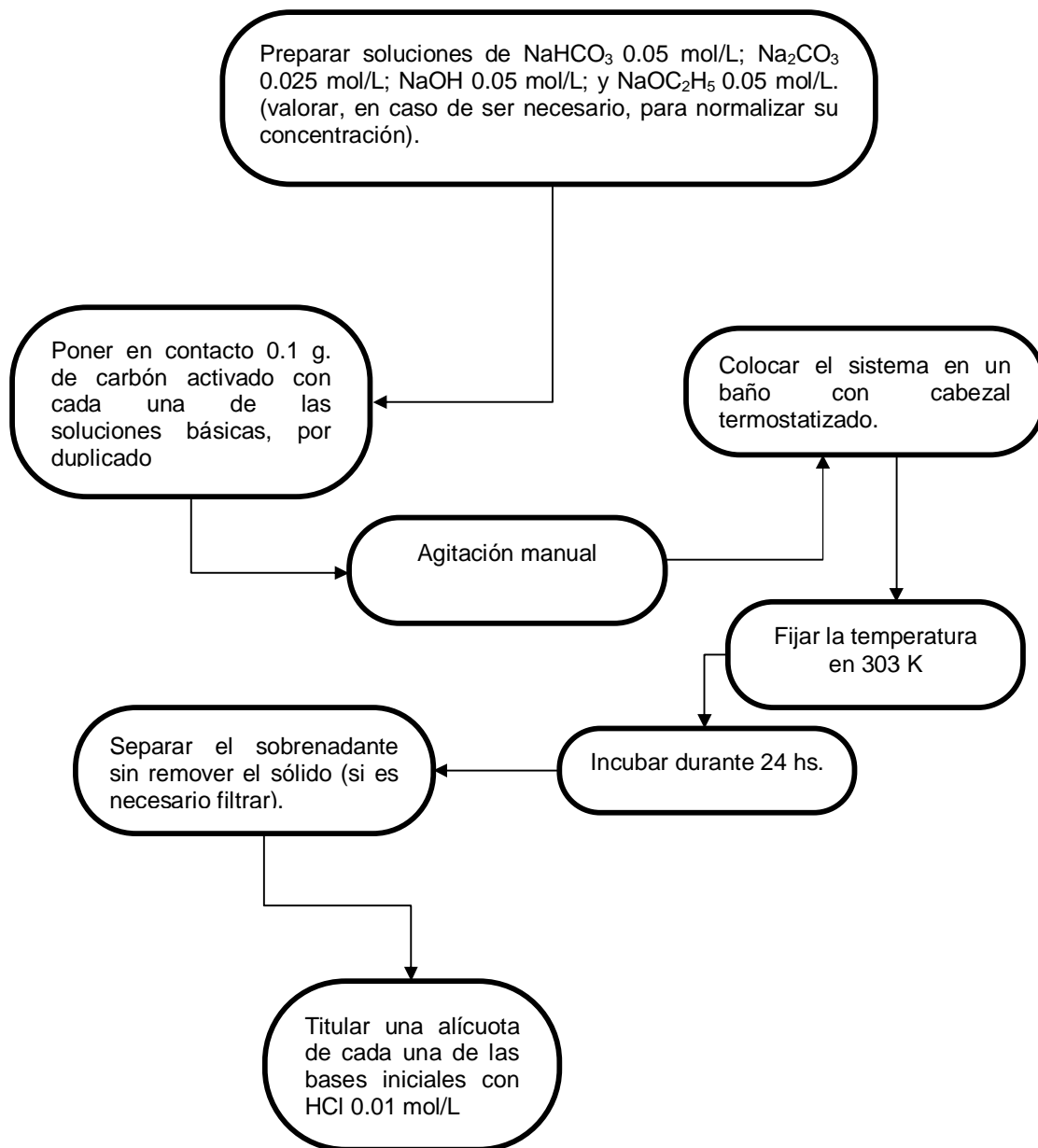


Figura 3.9 Desarrollo del método de Boehm para determinación de grupos ácidos oxigenados superficiales.

3.1.5.5 Obtención de la isoterma de desorción

Para la realización de las pruebas de desorción, se utilizó el sistema de la adsorción una vez que este logra el equilibrio. A los tubos originales de adsorción, a los cuales se le habían retirado 9 mL para luego realizar la lectura espectrofotométrica, se les reemplazo por igual cantidad de agua destilada (hasta completar los 10 mL en cada uno de ellos). El objetivo de esta prueba es disminuir la contribución del soluto remanente fase acuosa en equilibrio (minimizar la contribución del fenol a través de la dilución); dicho reemplazo se lo tituló “primer lavado” (se retiran 9 mL en cada tubo, adicionando agua destilada en la misma cantidad extraída, agitando por inversión, dejando decantar el carbón y retirando otra vez 9 mL a los tubos). De esta manera, para la realización de la desorción, se fueron realizando “lavados” del sólido de manera de quedar con una cantidad muy pequeña de soluto inicial (cantidad de equilibrio de adsorción remanente) en la solución. Se realizaron tres lavados, controlando espectrofotométricamente en cada uno si la cantidad remanente en la solución disminuía en relación a la dilución realizada.

Finalmente, el valor de la lectura final de desorción de fenol es medido en el espectrofotómetro tomando una alícuota de la solución que queda en el tubo luego del tercer lavado (con el cuarto agregado de agua destilada, habiendo agitado y dejado reposar). La cantidad de adsorbato que queda en el sólido (carbón) es la diferencia entre lo que se adsorbió inicialmente y lo que se desorbió.

De esa manera, conociendo la concentración inicial en la solución y lo que queda en el equilibrio de adsorción, podemos determinar el porcentaje de irreversibilidad y el de superficie recuperada para cada punto experimental.

3.2 Análisis y descripción teórica

3.2.1 – Caracterización

La caracterización del carbón activado es muy importante tanto para quien lo produce como para el que debe utilizarlo en un determinado proceso.

La adsorción física de gases como el N_2 , CO_2 , Ar, He, CH_4 , el benceno y el nonano; es la técnica más empleada para la caracterización de sólidos porosos (Lozano-Castelló, D. y col., 2002). Entre ellos, la adsorción de N_2 a 77 K es la más ampliamente utilizada y, muchas veces, se aplica como técnica de rutina para obtener abundante información de la superficie en estudio. Su principal ventaja es que se puede cubrir valores de presiones relativas de 10^{-8} a 1, lo que permite que la adsorción ocurra en una amplia gama de

porosidades. Su principal desventaja es que, a 77 K, en el rango de bajas presiones relativas (10^{-3} - 10^{-8}) los datos no son útiles, porque las curvas características presentan generalmente marcadas desviaciones descendentes. Aunque ese tipo de desviación se conoce desde hace mucho tiempo, a menudo son mal comprendidas. Esto tiene varias explicaciones: problemas difusionales de las moléculas de N_2 en la región de poros estrechos (<0,7 nm), cambios de densidad durante la adsorción, pérdida de aplicabilidad de la ecuación de Dubinin-Radushkevich en rangos bajos de presiones relativas, diferentes mecanismos de adsorción de acuerdo con la naturaleza de la adsorbente / adsorbato. Para superar estos problemas, el uso de otros adsorbatos ha sido propuesto. La adsorción de CO_2 a diferentes temperaturas (por ejemplo, 195, 298 o 273 K), se ha utilizado desde 1964, basada, entre otros, en los trabajos pioneros de Marsh, Walker y Toda. Los trabajos actuales se centran en estudiar la ventaja de su uso en carbones activados. Las temperaturas más altas de adsorción, en contraste con N_2 a 77 K, resultan en una mayor energía cinética de las moléculas de CO_2 , siendo estas capaces de tener acceso en los poros estrechos, evitando así los problemas difusionales del N_2 mencionados anteriormente. En ese sentido, la adsorción de CO_2 permite obtener parámetros más fiables, como el área superficial de los microporos, el volumen de microporos y la distribución tamaño de microporos (Lozano-Castelló, D. y col., 2004).

3.2.1.1 Superficie Específica

La superficie se mide usualmente por medio de la adsorción de un vapor a una dada temperatura. Una vez que se ha determinado la isoterma de adsorción, ésta se analiza o interpreta usando un modelo adecuado. Se busca determinar el número de moléculas de adsorbato necesarias para formar una monocapa sobre la superficie. Conocido este número, basta con multiplicarlo por el área ocupada por cada molécula para obtener el área total.

La monocapa en general se determina por aplicación del modelo BET (Brunauer, Emmett y Teller, 1938). A pesar que este modelo tiene serios inconvenientes originadas en simplificaciones, se ha demostrado que puede estimar con buen grado de aproximación la monocapa.

El modelo desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller (Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E.; 1938) contiene ciertas suposiciones, entre las cuales, las más significativas son: a) la superficie del sólido es homogénea, b) la adsorción es

localizada, c) no se consideran interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas, y d) el calor de adsorción en la primera capa es E_1 y en el resto de las capas es igual a la entalpía de vaporización del adsorbato líquido puro (E_L).

La isoterma puede deducirse de distintas formas, de las cuales, la más simple es el tratamiento cinético que se resume a continuación.

Suponiendo que las moléculas adsorbidas en la primera capa sirven de sitios para la adsorción de moléculas en la segunda capa y éstas para las de la tercera y así sucesivamente. El concepto de localización se mantiene para todas las capas. Se define $s_0, s_1, s_2, \dots, s_i$ como las áreas ocupadas por, respectivamente, 0, 1, 2, ..., i capas adsorbidas. En el equilibrio, a una presión p , la velocidad de condensación en s_0 es igual a la velocidad de evaporación desde s_1 , por lo tanto:

$$a_1 p s_0 = b_1 s_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} \quad (3.12)$$

donde E_1 es el calor de adsorción en la primera capa, supuesto constante, y a_1 y b_1 son constantes. Esta ecuación es idéntica a la isoterma de Langmuir, de manera análoga se establece el equilibrio entre las demás capas. Para las capas i e $i-1$ se puede expresar como:

$$a_i p s_{i-1} = b_i s_i e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad (3.13)$$

La superficie total del sólido está dada por:

$$A = \sum_{i=0}^{i=\infty} s_i \quad (3.14)$$

y el volumen total de gas adsorbido es:

$$v = v_0 \sum_{i=0}^{i=\infty} i s_i \quad (3.15)$$

Donde v_0 es el volumen adsorbido, por unidad de área, cuando se completa la monocapa. Dividiendo las dos ecuaciones anteriores, resulta:

$$\frac{v}{A v_0} = \frac{v}{v_m} = \frac{\sum_{i=0}^{i=\infty} i s_i}{\sum_{i=0}^{i=\infty} s_i} \quad (3.16)$$

Siendo v_m igual a $A v_0$

La clave para poder progresar, encontrada por Brunauer, Emmett y Teller, consiste en suponer que el calor de adsorción en la segunda capa y superiores, es igual:

$$E_2 = E_3 = E_4 = \dots = E_L \quad (3.17)$$

La otra aproximación clave consiste en suponer que las propiedades de evaporación – condensación de la segunda y capas superiores son iguales a los del líquido. Este supuesto se resume en la siguiente expresión:

$$\frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \dots = \frac{b_i}{a_i} \quad (3.18)$$

En consecuencia, se puede escribir:

$$s_1 = y s_o \quad (3.19)$$

donde:

$$y = \left(\frac{a_1}{b_1} \right) p e^{\frac{E_1}{RT}} \quad (3.20)$$

Análogamente se obtiene para las otras capas:

$$s_2 = x s_1 \quad (3.21)$$

y

$$x = \left(\frac{a_2}{b_2} \right) p e^{\frac{E_L}{RT}} \quad (3.22)$$

Estas expresiones se pueden generalizar para todas las capas:

$$s_i = x s_{i-1} = x^{i-1} s_1 = y x^{i-1} s_o = c x^i s_o \quad (3.23)$$

donde c está dada por:

$$c = \frac{y}{x} = \frac{a_1 b_2}{a_2 b_1} e^{\frac{(E_1 - E_L)}{RT}} \quad (3.24)$$

Reemplazando en la expresión de v/v_m (ecuación 3.16) se obtiene:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c s_o \sum_{i=1}^{i=\infty} i x^i}{s_o \left\{ 1 + c \sum_{i=1}^{i=\infty} x^i \right\}} \quad (3.25)$$

La sumatoria que aparece en el denominador es la suma de una serie geométrica infinita dada por:

$$\sum_{i=1}^{i=\infty} x^i = \frac{x}{1-x} \quad (3.26)$$

Mientras que el numerador se puede transformar en:

$$\sum_{i=1}^{i=\infty} i x^i = x \frac{d}{dx} \sum_{i=1}^{i=\infty} x^i = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (3.27)$$

Reemplazando en la expresión de v/v_m obtenida antes (ecuación 3.25), resulta:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{cx}{(1-x)\{1+(c-1)x\}} \quad (3.28)$$

Dado que en una superficie abierta la cantidad adsorbida cuando se llega a la saturación es infinita, es decir, cuando $p = p_o$ $v = \infty$. Por lo tanto, x debe ser igual a uno cuando la presión es igual a la de saturación. Luego:

$$1 = \left(\frac{a_2}{b_2}\right) p e^{\frac{E_L}{RT}} \quad (3.29)$$

cuando $x = p/p_o$. Sustituyendo en la expresión de la isoterma se obtiene:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c \frac{P}{P_o}}{\left(1 - \frac{P}{P_o}\right) \left\{1 + (c-1) \frac{P}{P_o}\right\}} \quad (3.30)$$

Esta ecuación es conocida como isoterma o ecuación BET. Transformado la ecuación de la isoterma se puede obtener una expresión más simple de utilizar cuando se compara con resultados experimentales. Esta forma, conocida como forma lineal de la ecuación es:

$$\frac{p}{v(p_o - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \frac{p}{p_o} \quad (3.31)$$

Esta ecuación indica que si se representa el miembro de la izquierda en función de p/p_o se obtiene una recta de cuya pendiente y ordenada al origen se pueden determinar c y v_m . Si se realiza una suposición adicional:

$$\frac{a_1 b_2}{a_2 b_1} \approx 1 \quad (3.32)$$

entonces c queda definido como:

$$c = A e^{\frac{(E_1 - E_L)}{RT}} \quad (3.33)$$

la cantidad $(E_1 - E_L)$ que es la diferencia entre el calor de adsorción en la primera capa y la entalpía de vaporización del adsorbato líquido puro, se conoce como calor neto de adsorción.

En general, la ecuación BET se rectifica en la región de presión relativa entre 0.05 y 0.35; sin embargo, en el caso de carbones activados la región se ve limitada a 0.05 y 0.2. Al interpretar los resultados debe tenerse la precaución de no afectar los mismos por la adsorción en microporos, dado que esto conduce a valores muy grandes de superficie ($>3000 \text{ m}^2/\text{g}$).

La figura 3.10 resume los distintos métodos utilizados para calcular la superficie específica de un sólido. En la misma se incluyen las formas de las isothermas, las representaciones gráficas de los modelos y las ecuaciones correspondientes.

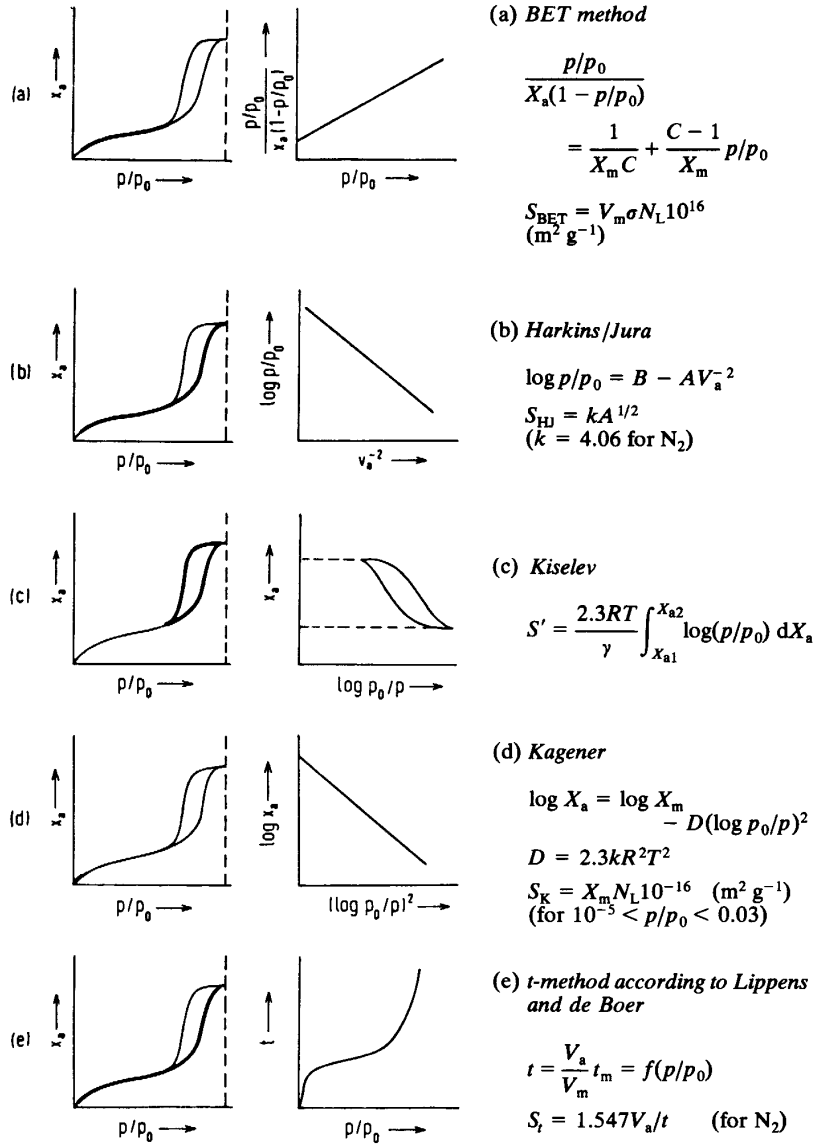


Figura 3.10: resumen de los métodos para determinar superficies específicas de sólidos.

3.2.1.2 Porosidad: tamaño y distribución de tamaños de poros

La caracterización de la porosidad de un carbón activado no es una cuestión simple pues no hay una técnica que permita cubrir todos los tamaños de poro. La meso y macroporosidad se pueden determinar mediante la porosimetría de mercurio. Esta técnica se basa en determinar la cantidad de Hg que penetra en los poros a una dada presión. Para determinar poros de aproximadamente 7.5 nm se requiere una presión de 200 MPa, mientras que los poros de tamaño 15 μm se llenan a presión atmosférica.

La zona de tamaños de poro entre los micro- y mesoporos no cubiertos por la porosimetría de Hg se determinan por medio del análisis del loop de histéresis que se produce en la adsorción – desorción de un gas.

En líneas generales se puede considerar que en los carbones activados la superficie específica correspondiente a poros mayores que 7.5 nm raramente excede los 200 m^2/g ; la contribución de los macroporos es de unos pocos m^2/g . Sin embargo, el volumen de poro para poros mayores que 7.5 nm puede llegar a 1 cm^3/g ; cantidad importante para muchas aplicaciones. Además de la adsorción de gases y vapores y la porosimetría de mercurio, existen otras técnicas que permiten la determinación de la superficie específica (calorimetría de inmersión y microscopía electrónica).

Algunos ejemplos típicos de isothermas de adsorción que se obtienen con carbones activados se muestran en la figura 3.11

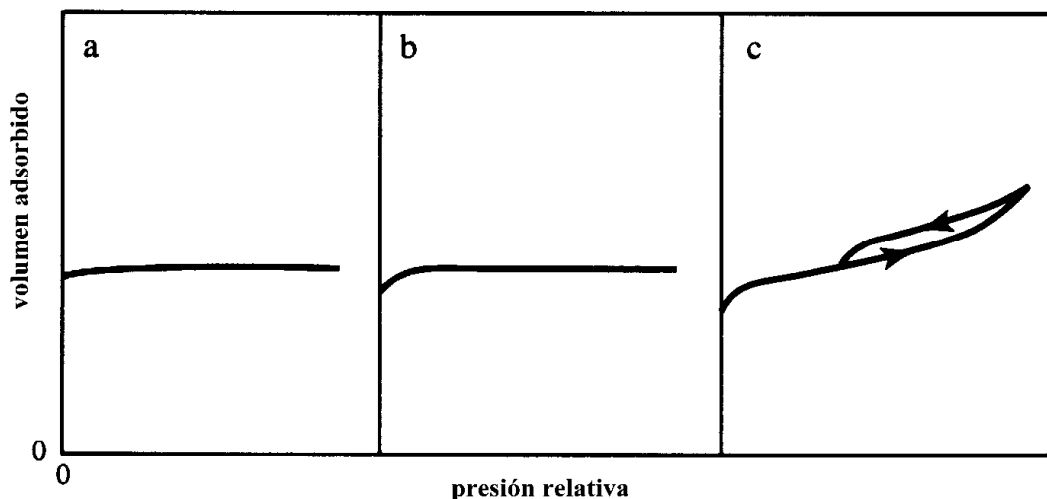


Figura 3.11: representación esquemática de las isothermas de adsorción más comunes para carbones activados. *Adaptado de Rodríguez-Reinoso, F. y col, 1997*

El caso (a) corresponde a un sólido con una distribución muy estrecha de microporos. La forma de la isoterma indica que dichos microporos se llenan a presiones muy bajas y que la contribución de poros mayores y de la superficie externa es prácticamente despreciable (la isoterma es casi horizontal). El caso (b) es como el (a) pero la distribución de microporos es más ancha a juzgar por la curvatura de la isoterma cuando se llega a la meseta. El caso (c) corresponde a los microporos llenos a bajas presiones, su distribución es ancha y luego se observa la contribución de los mesoporos, que generan la histéresis, y la superficie externa.

Uno de los modelos más utilizados para interpretar el llenado de los microporos (región de interés para la adsorción de fenol sobre carbones activados a partir de soluciones acuosas diluidas); es la teoría de Dubinin. Este modelo emplea el concepto de curva característica desarrollado por Polanyi en su teoría potencial, analizado ya en la introducción.

El empleo de la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR), se basa en la premisa de que la adsorción en los microporos sigue un mecanismo de llenado de poro en lugar de una estratificación molecular y condensación capilar, como se propone para los sólidos mesoporosos. La misma tiene la siguiente forma:

$$F_{DA}(x) = C_{1,1} \exp \left\{ - \left(\frac{RT \ln(1/x)}{C_{1,2}} \right)^{C_{1,3}} \right\} \quad (3.34)$$

donde $C_{1,1}$ es el volumen del microporo; $C_{1,2} = \beta E_0$, donde β es una constante de similitud (se toma como referencia para el benceno, $\beta = 1$) y E_0 es la energía característica y se relaciona con el tamaño medio de los microporos y $C_{1,3}$ la heterogeneidad de la superficie. Cuando $C_{1,3} = 2$, la ecuación 3.34 es la expresión de Dubinin-Radushkevich (DR).

La ecuación de Dubinin-Astakhov (DA) fue propuesta, cambiando el valor 2 del exponente $C_{1,3}$. Es posible asociar distintos valores de $C_{1,3}$, teniendo: $C_{1,3} > 4$ a las zeolitas, $C_{1,3} = 2-3$ carbones homogéneos, y $C_{1,3} < 2$ carbones activos heterogéneos.

La ecuación DA proporciona flexibilidad en la descripción de los datos de adsorción de muchos sólidos microporosos que van desde una estrecha a una amplia distribución de tamaño de microporo (Rychlicki, G. y col., 1995).

Para describir una distribución en términos de energía y el tamaño de poro, (Stoeckli, H.F., 1977) y (Huber, U. y col., 1978) proponen utilizar una relación entre la energía característica E_0 y el tamaño del microporo, como se indica a continuación:

$$L = 10.8/(E_0 - 11.4) \quad (3.35)$$

donde L es el tamaño del microporo en nm. y E_0 es la energía característica en kJ/mol.

En vista de la incerteza que hay con el uso de la ecuación de DR o DA (en rigor ambas ecuaciones son iguales o al menos está basadas en los mismos postulados teóricos) se han desarrollado otros métodos alternativos. Por ejemplo, el método empírico desarrollado por Sing basado en el método del espesor "t" o método t y que se conoce como método α_s . El método α_s requiere el uso de una isoterma estándar o de referencia obtenida con un adsorbente no poroso.

3.2.2 Cálculos mediante el uso de DFT y Dinámica Molecular

Es posible mediante el empleo de cálculos semi-empíricos de la mecánica cuántica, analizar la adsorción de compuestos aromáticos en general y en particular de compuestos fenólicos, mediante tres enfoques diferentes. En primer lugar, los aspectos geométricos y energéticos de la adsorción de moléculas rígidas fenólicas en la superficie de grafito se pueden estudiar mediante simulaciones por computadora, empleando el enfoque Gran Canónico de Monte Carlo (GCMC). En segundo lugar, haciendo uso del método PM3, es posible describir la interacción entre los diferentes compuestos fenólicos y superficies de grafenos oxidadas, controlando estos resultados con los cálculos de la Teoría de Funcionales de Densidad (DFT). En este caso, el sustrato es posible simularlo mediante una molécula tipo coroneno. Por último, podemos realizar cálculos por DFT y dinámica molecular, para analizar la presencia de diferentes solventes.

Desde el punto de vista teórico, la complejidad de la adsorción de moléculas aromáticas (AM) en la superficie del carbón, requiere un análisis sistemático de todos los elementos implicados. Para cualquier cálculo de la interacción entre un sólido y una AM, es necesario hacer un modelo que describa tanto el sustrato sólido como la molécula. Como primer ejemplo, nosotros consideramos como sustrato el grafito.

En el caso del sustrato, para la interacción entre cada partícula (átomo) que constituye la AM y el sólido, se emplea con frecuencia el potencial de Steele 10-4-3, donde los parámetros de interacción pueden ser obtenidos mediante el uso de las reglas de combinación de Lorentz-Barthelot. Para plantear un modelo semi-empírico mediante mecánica cuántica para la interacción AM (molécula aromática)-grafito, la superficie de grafito se podría representar por una molécula plana poliaromática (coroneno), debido a

las características químicas similares. El cálculo se puede realizar empleando métodos semiempíricos PM3.

Para el caso de la molécula, el primer enfoque que se utiliza generalmente es asumir que es esférica. Aunque este enfoque no es del todo correcto, en muchos casos se obtienen resultados aceptables a partir de simulaciones teóricas. Sin embargo, el grado de simplicidad teórica y computacional alcanzada por este tipo de enfoque, conduce a la pérdida de información acerca de los efectos producidos, en las orientaciones del adsorbato sobre la superficie del sólido. Esto es particularmente relevante cuando el adsorbato es poliatómico. Una solución intermedia sería asumir que las moléculas son rígidas, y cada átomo es un centro o sitio de interacción. Esto hace que sea posible analizar los efectos de la orientación relativa entre el adsorbente y el adsorbato. Los cálculos se puede realizar mediante el método AM1 (método estándar de cálculo con software disponibles comercialmente, tales como Gaussian). Esto asegura que la estructura de la AM utilizada en las simulaciones, reproduce tanto la geometría como las interacciones electrostáticas. Otra situación es la optimización de las configuraciones de la molécula mediante el empleo del método PM3 para describir las interacciones (para el cálculo hay diferentes softwares comerciales, tales como Hyperchem). En estos casos los resultados también se pueden comprobar con el cálculo DFT empleando funcional PW91 para el intercambio y la correlación dentro de un pequeño conjunto de base, en la molécula de fenol.

Como primer ejemplo se tomó de la literatura, el caso del fenol sobre grafito (Bertoncini, C. y col. 2002), donde se consideraba la AM rígida y se empleaban los parámetros resultantes del método AM1. Su interacción con el sustrato era calculada a través del potencial 10-4-3 de Steele. De esta forma se encontraba que la superficie de grafito ofrecía sitios de adsorción dominantes localizados en el centro del hexágono de carbón (centro) y entre dos átomos de carbón. Cabe señalar que para calcular la energía de interacción entre moléculas adsorbidas se tomaba en cuenta la energía electrostática, mientras que la contribución de la energía de dispersión era obtenida por con Lennard-Jones (6,12).

Cuando se pretende describir la interacción entre AM y un sustrato sólido, se debe tener en cuenta las características reales de ambos. Desde el punto de vista del sustrato, si se trata de un carbón activado, es necesario tener en cuenta la presencia de grupos superficiales, ya que el aumento de la acidez superficial, debido a la oxidación, provoca

una disminución en la cantidad de AM adsorbidas, a partir de soluciones acuosas (Salame, I.I. y Bandosz, T.J., 2003).

Por supuesto, la representación del sustrato como un apilamiento de capas puras de grafito no tiene en cuenta esta situación. Una forma de superar esta deficiencia, y considerar las interacciones con más detalle, consiste en sustituir el sustrato, utilizando clusters de moléculas aromáticas (Albesa, A.G. y col.; 2008).

Se propone estudiar estos sistemas empleando el método PM3, con el fin de describir la interacción entre AM y las superficies oxidadas de grafeno, utilizando software Hyperchem (Hyper Chem. Release 7.0 for Windows, Hyper Cube, <http://www.hyper.com>, 2002) para los cálculos. Los resultados se verificaron también con cálculos DFT, empleando funcional PW91 para el intercambio y correlación, dentro de una base establecida para la pequeña molécula de fenol y el uso de una molécula coroneno como sustrato.

Para comprobar el alcance de las reivindicaciones realizadas en relación con el efecto de los grupos de superficie en la adsorción de AMs, se debe tener en cuenta también la presencia del solvente. Se estudia la adsorción de fenol en un racimo de moléculas aromática, para modelar la superficie del carbón activado; mediante el empleo de diferentes solventes: etanol, agua, hexano, benceno y vacío. Para realizar los cálculos se utiliza la teoría DFT con funcional PW91PW91, un conjunto de bases 6-31G (d, p) y el software Gaussian. Los solventes se simulan mediante el empleo del modelo del continuo polarizable (PCM).

Para analizar los efectos del solvente, de manera explícita, se realizaron simulaciones de dinámica molecular en una celda de simulación rectangular, con las condiciones periódicas en los tres ejes. El carbón activado se simula por medio de tres clusters que contienen tres grupos funcionales carboxílicos cada uno. Los solventes son agua y ciclohexano. El tiempo de simulación fue de 100 CV a 300 K y la temperatura mantiene constante a través de acoplamiento de un baño térmico con la celda de simulación.

3.2.3 Características del modelo propuesto para describir carbones activados

Los carbones porosos constituyen una forma general de materiales desordenados, que aún hoy, no han podido ser completamente caracterizados mediante la información experimental disponible.

Para interpretar los datos experimentales son necesarios modelos realísticos que describan su estructura porosa y que también puedan predecir una gran variedad de

propiedades (adsorción, calores de adsorción, constantes de difusión, etc.) de las fases confinadas dentro de tales carbones. El modelo que se usa más comúnmente es el de los poros tipo ranura (Pikunic, J. y col., 2003a), donde el carbón se representa mediante un apilamiento infinito de láminas de grafeno, separadas entre sí una cierta distancia (ancho de poro), que es característica de cada poro. La heterogeneidad del material es tomada en cuenta mediante la distribución de anchos de poros. Sin embargo, este modelo falla cuando se trata de tener en cuenta, la conectividad de los poros o su tortuosidad, o la curvatura, o los segmentos defectuosos de grafenos que muestran los estudios de microscopía de transmisión electrónica y de rayos X. Como consecuencia falla al tratar de predecir en forma correcta la adsorción (Coasne, N. A. y col., 2003) y resulta particularmente inadecuado para predecir los calores de adsorción en estos materiales.

La incapacidad de los modelos de poros simples, para capturar estos y otros fenómenos importantes, ha motivado el desarrollo de los modelos moleculares de carbones activados que incluyan la complejidad de los carbones reales: (Seaton, N. A. y col., 1997) desarrollaron una variación del modelo de poro tipo ranura para intentar tener en cuenta las irregularidades superficiales; (Segarra, E. I. y Glandt, E. D., 1994) modelaron la microestructura como una colección de discos cilíndricos de un determinado espesor; (Danh, J. R. y col., 1997) propusieron un modelo basado en la observación de que el aumento del número de capas de grafeno durante la pirólisis iba acompañado por el incremento del tamaño de poros; (Acharya, M. y col., 1999) presentaron un modelo para un carbón nanoporoso basado en restricciones químicas; y (Thomson, K. T. y Gubbins, K. E., 2000) usaron el método de Monte Carlo reverso para modelar la microestructura de los carbones activados.

A su vez una interpretación muy usada, a partir de la gran cantidad de datos experimentales, es la estructura jerárquica. Se considera que las llamadas unidades básicas estructurales (UBE) son el bloque fundamental mediante el cual se construyen los carbones activados. Las UBE consisten de unas pocas moléculas poliaromáticas alineadas. El tamaño de las UBE es del orden de los nanómetros. Hay ausencia de orden del estilo del grafito, mientras que el espaciado entre láminas es un poco mayor a la del grafito. Las UBE se pueden ensamblar formando regiones de orientación molecular, que a su vez unidas generan las complejas estructuras del carbón activado (Bandosz, T. J. y col., 2003).

Teniendo en cuenta la importancia del papel que juega el modelo del adsorbente para estudiar la adsorción de gases, aun en sustratos tan simples como el grafito (Albesa, A. G. y col., 2008), utilizaremos como modelo de carbón poroso uno formado por unidades de moléculas poliaromáticas, con un diferente número de anillos, para representar las diferentes UBE.

Una de las principales técnicas utilizadas en los estudios de adsorción son las simulaciones Monte Carlo (SMC), utilizando el conjunto Gran Canónico (Bottani, 1999), dado que las SMC ofrecen la posibilidad de estudiar los fenómenos a nivel molecular. De manera que la calidad del modelo del sustrato se puede comprobar analizando la adsorción de nitrógeno, los calores isostéricos de adsorción y la función de distribución par mediante las SMC y compara dichos resultados con los obtenidos experimentalmente.

Si bien se mostrará que como este modelo se había generado y puesto a punto al contrastarlo con su capacidad para predecir la adsorción de gases simples en distintos carbones activados, se realizará una prueba aún más rigurosa al modelo, comprobando su capacidad para describir ya no la adsorción de un solo gas, sino de mezclas de distintos gases.

Realizaremos este tipo de prueba teniendo en cuenta el creciente interés, que ha habido en las últimas cuatro décadas, en desarrollar nuevas técnicas de separación y purificación, incluyendo adsorción mediante el empleo de varios adsorbentes.

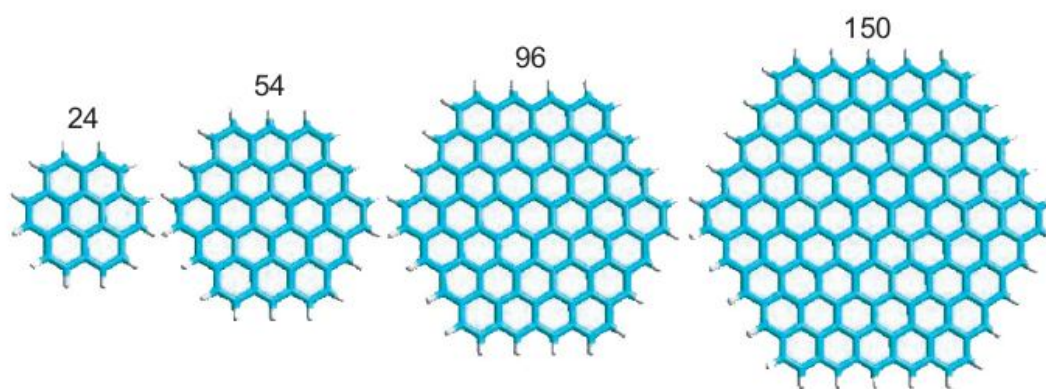
Una forma de soslayar, en parte, esta falencia, es usar modelos teóricos que permitan estimar los valores de equilibrio de los sistemas multicomponentes de interés en aplicaciones prácticas. Por todos estos hechos, surge la necesidad de cubrir los siguientes pasos:

1. Verificar los actuales modelos para la adsorción de multi componentes.
2. Desarrollar nuevos modelos o mejorar los ya existentes.
3. Obtener una mejor comprensión de los fenómenos que ocurren en la adsorción de sistemas con multi componentes.
4. Estudiar los efectos de temperatura, dimensionalidad, tamaño de poro y potencial de separación.

3.2.3.1 El modelo del sustrato

Para el carbón poroso, empleamos un modelo formado por moléculas poliaromáticas con diferentes números de anillos (Albesa, A. G.; 2010), de forma tal de obtener diferentes unidades básicas estructurales. El modelo del sustrato es puesto a punto mediante simulaciones Monte Carlo de la adsorción de nitrógeno y del cálculo del calor isostérico de adsorción. Con tal fin se emplea como adsorbente nitrógeno, que es descrito mediante el modelo de un centro de Lennard Jones, utilizando una interacción tomada de a pares. Las áreas específicas de los sustratos muestran buena correlación con los datos obtenidos experimentalmente, como así también las isothermas simuladas. Los resultados también evidencian que no existe un efecto significativo del tamaño de los agregados (racimos) en la capacidad de adsorción ni en los calores isostéricos, excepto para el caso de los racimos pequeños, donde se observa un aumento del calor isostérico a mayor carga.

Para simular la superficie se utilizan racimos de moléculas poliaromáticas que contienen 24, 54, 96 y 150 átomos de carbono (Figura 3.12). Se simularon carbones con dos densidades aparentes distintas: 0.7 g/cm^3 y 1.0 g/cm^3 . La presencia de los defectos también fue tomada en cuenta al crear racimos con anillos con 5 y 7 átomos (Harris, P. J. F. y col.; 2008).



a

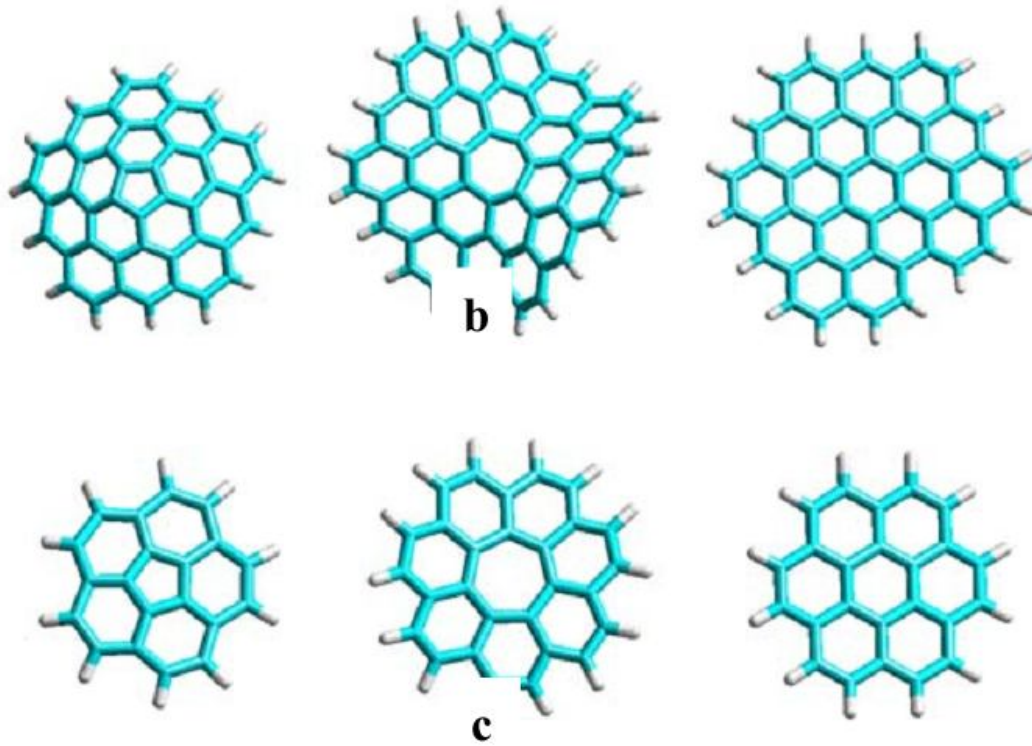


Figura 3.12. Racimos poliaromáticos empleados para simular las estructuras de los carbones activados: a) Sin defectos b) Defectuosos con densidad=1.0 g/mL c) Defectuosos con densidad=0.7 g/mL

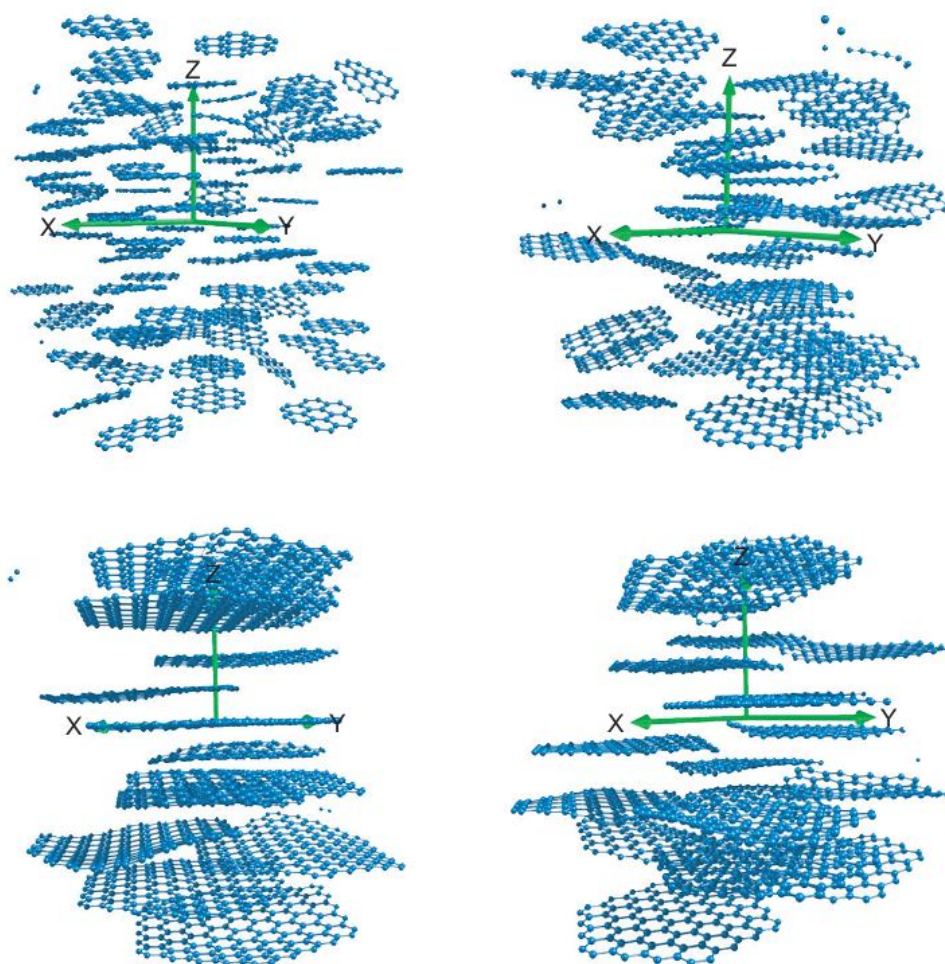


Figura 3.13. Estructuras de los carbonos. Arriba: C-24-1 y C-54-1; abajo C-96-1 y C-150-1.

El algoritmo de preparación de los carbonos consta de los siguientes pasos:

1. Configuración inicial:

1.1-Se llena la caja de simulación al azar mediante un tipo de agregado, de forma paralela al eje xy hasta que se alcanza la densidad deseada.

1.2-Se mueven los racimos aleatoriamente en la dirección de los 3 ejes, y a su vez pueden ser rotados 10° en cualquiera de los planos.

2. Cálculo de la energía del modelo

2.1-La energía de los modelos se calcula y luego se guarda utilizando el método MM+ del software HyperChem

Estos pasos se repiten 500 veces para cada racimo y para cada densidad. El resultado de estos pasos son 5000 configuraciones de carbones activados.

3. Optimización de energía

3.1-Los modelos que alcanzan la menor energía son sometidos a un proceso de optimización de energía, y esos son los modelos utilizados en las simulaciones.

A estos modelos se los llamó C-24-07, C-54-07, C-96-07, C-150-07, C-24-1, C-54-1, C-96-1 y C-150-1 (ver la Fig. 3.13), donde el primer número indica el número de átomos de carbono de cada agregado y el segundo la densidad de los carbones simulados. Los modelos con anillos defectuosos se llamaron C-D-07 y C-D-1, conteniendo aproximadamente 10% y 4% de anillos no hexagonales, siendo el número de anillos de 7 átomos igual a aquellos con 5. En la figura 3.14 se muestra el modelo C-D-1.

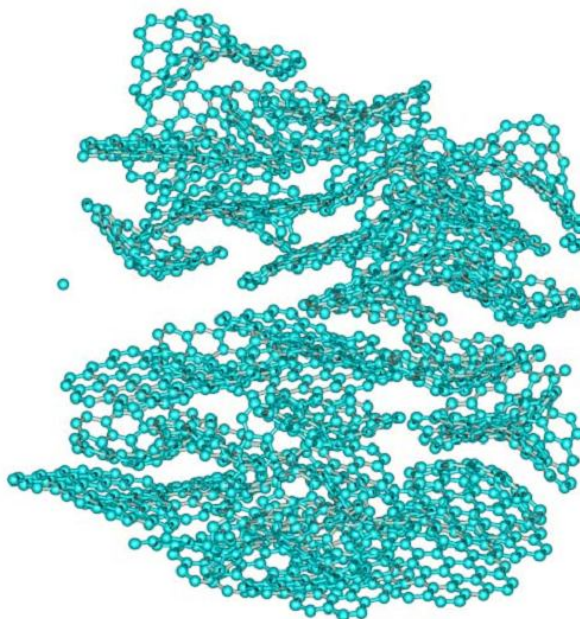


Figura 3.14: Imagen del modelo con anillos defectuosos C-D-1

Función de distribución de a pares:

Las propiedades estructurales más utilizadas en el método Monte Carlo inverso son el factor de estructura $S(q)$ y la función de distribución de pares (PDF del inglés Pair Distribution Function), $g(r)$ (Palmer et al., 2009), que generalmente se obtienen mediante rayos X y por experimentos de dispersión de neutrones (Smith et al., 2004).

Una de las ventajas de construir modelos de carbones activados es que su microestructura se puede conocer exactamente, y por lo tanto el cálculo de la PDF es directo.

Isotermas de adsorción de nitrógeno

El potencial de interacción de a pares del N₂, se describe por el modelo Lennard Jones (LJ) de un centro. Los parámetros de LJ se dan en la Tabla 3.2. La energía potencial de interacción entre dos partículas de fluido se calcula usando la ecuación del potencial 12-6 de Lennard- Jones.

$$\varphi_{ff}(r) = \varepsilon_{ff} \left[\left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^6 \right] \quad (3.36)$$

donde r es la distancia de separación entre dos partículas.

Tabla 3.2: Parámetros de interacción de Lennard-Jones. *Adaptado de Takaba, H. y col.; 2002.*

	ε_{xx} / k [K]	σ_{xx} [Å]
Nitrógeno ($x = f$)	71.4	3.80
Grafito ($x = s$)	28.0	3.40

La energía de interacción entre una partícula de fluido y un átomo de carbono también se calcula con la ec (3.36), con σ_{ff} y ε_{ff} siendo reemplazados por σ_{sf} y ε_{sf} , respectivamente. Estos parámetros moleculares cruzados son calculados con la regla de Lorentz–Berthelot, utilizada por su simplicidad y por proveer buenos resultados en estos sistemas:

$$\varepsilon_{sf} = \sqrt{(\varepsilon_{ss} \varepsilon_{ff})} \quad , \quad \sigma_{sf} = 1/2 (\sigma_{ss} + \sigma_{ff}) \quad (3.37)$$

Suponiendo que se mantiene la aditividad de a pares, la energía total se calcula sumando todas las interacciones de a pares entre las partículas del fluido, y entre los átomos de carbono y las partículas del fluido con:

$$U = \sum_{i \neq j} \varphi_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \sum_{i \neq k} \varphi_{ik}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|) \quad (3.38)$$

donde r_i y r_j son las posiciones de las partículas del fluido i y j , respectivamente, r_k la posición del átomo de carbono φ_{ij} es la energía de interacción de a pares entre las partículas de fluido, y φ_{ik} es la energía de interacción de a pares entre las partículas de fluido y los átomos de carbono.

Simulaciones Montecarlo utilizando el conjunto Gran Canónico (GCMC)

En el conjunto gran canónico (μ, V, T), como el número de moléculas no es fijo, variará durante la simulación, pudiendo obtenerse información sobre el número medio de partículas del sistema en función de las condiciones externas.

En este conjunto además que las partículas presentes en el sistema se pueden mover y evaluar, la probabilidad de aceptar el movimiento según la regla de aceptación de la ecuación (3.39), también se crean y se destruyen partículas en el sistema cuyas probabilidades de aceptación están dadas por las ecuaciones (3.40) y (3.41) respectivamente;

$$P_{cre} = \min\{1, 1/(N+1) \exp[B - \Delta E/kT]\} \quad (3.39)$$

$$P_{des} = \min\{1, N \exp[\Delta E/kT - B]\} \quad (3.40)$$

$$B = \ln(fV/kBT) \quad (3.41)$$

P_{cre} es la probabilidad de aceptar la creación, P_{des} la probabilidad de aceptar la destrucción de una partícula, V es el volumen del sistema, y N el número de partículas.

Las consideraciones y parámetros que se toman en cuenta en las simulaciones son:

- i) Caja de simulación cúbica de 10σ de lado
- ii) Radio de corte de 4σ ,
- iii) Número de pasos de termalización creación /destrucción /desplazamiento 2.5×10^6 , número de pasos para el promedio estadístico 5.0×10^4 ;
- iv) No se realizaron correcciones de largo alcance debido al radio de corte.

Otra de las ventajas del método GCMC es que también permite obtener información sobre el calor isostérico (Q_{st}). El Q_{st} es la diferencia entre la entalpía molar del adsorbato en la fase vapor y la entalpía molar parcial de la fase adsorbida. La entalpía es función de la energía interna y del producto pV . Para la fase vapor, se supone pV igual a

RT , y se desprecia el volumen molecular de la fase adsorbida. Si la energía cinética no cambia durante el proceso de adsorción, el calor de adsorción puede expresarse como función de la energía potencial molar en la fase vapor E_t^g y en la fase adsorbida E_t^s

$$-\Delta H^0 = RT - E_t^s + E_t^g \quad (3.42)$$

La energía potencial molar parcial es calculada aplicando la teoría de fluctuaciones y puede expresarse como:

$$-\Delta H^0 = RT - \frac{\partial \langle E_t^s \rangle}{\partial \langle N \rangle} + \frac{\partial \langle E_t^g \rangle}{\partial \langle N \rangle} \quad (3.43)$$

En las simulaciones GCMC esto equivale a calcular $-\Delta H^0$ usando derivadas parciales del promedio de la energía total respecto al número promedio de las moléculas adsorbidas. Entonces el Q_{st} puede calcularse utilizando teoría de fluctuaciones

$$Q_{st} = RT - \frac{[\langle E_t N \rangle - \langle E_t \rangle \langle N \rangle]}{[\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2]} \quad (3.44)$$

Donde E_t es la suma de dos términos; la energía potencial entre las moléculas adsorbidas y la energía entre las moléculas adsorbidas y la superficie sólida del sustrato. Por lo tanto la energía potencial de interacción puede dividirse en dos contribuciones: fluido-fluido y fluido-sólido

$$Q_{st} = RT - \frac{[\langle E_t^s N \rangle - \langle E_t^s \rangle \langle N \rangle]}{[\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2]} + \frac{[\langle E_t^g N \rangle - \langle E_t^g \rangle \langle N \rangle]}{[\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2]} \quad (3.45)$$

Información experimental

Las isothermas de adsorción a 77 K fueron determinadas volumétricamente utilizando equipamiento Pyrex convencional. Las presiones se determinaron utilizando manómetros de capacitancia absoluta Baratron AA 122-00010AB con un error máximo de 10⁻³ Torr y las temperaturas con termómetros digitales con sensores de Pt-100 (DIN). El máximo error experimental, fue del 0.3 % en el volumen adsorbido. El gas fue empleado sin ningún tratamiento previo y poseía una pureza mayor al 99% y fue provisto por Matheson Gas Products.

Las muestras fueron carbones activados CAT y SHIRASAGI que presentan estructura microporosa y FLUKA que además tiene una estructura mesoporosa. Las áreas específicas fueron: 928, 693 y 903 m^2/g respectivamente.

Isotermas de adsorción

En la figura 3.15 se muestran las isotermas de adsorción. A bajas presiones los modelos que tiene una mayor densidad poseen la mayor capacidad de adsorción. Sin embargo, cuando la presión aumenta los modelos con densidad 0.7 pueden adsorber una mayor cantidad de moléculas.

La comparación con las isotermas experimentales muestra un mejor ajuste en los modelos de alta densidad.

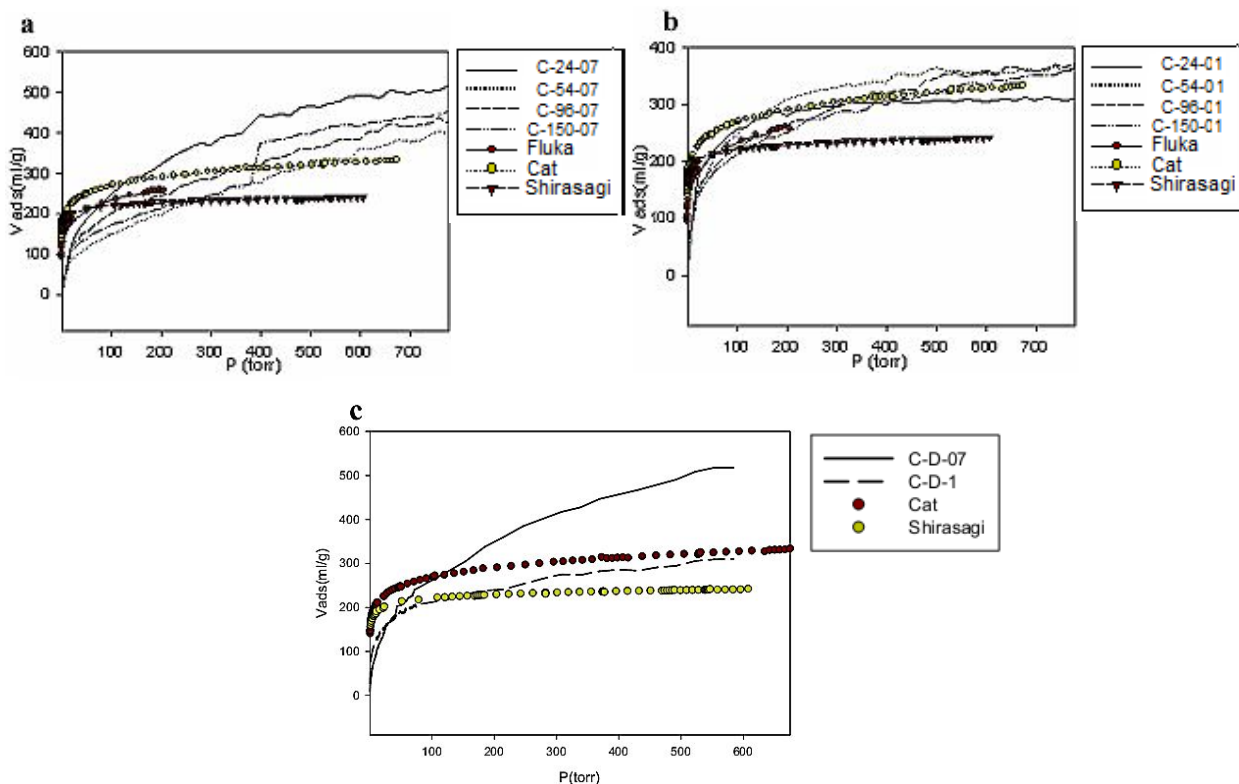


Figura 3.15: Isotermas simuladas y experimentales a 77K para densidades a) 0.7 g/cm^3 , b) 1.0 g/cm^3 y c) defectuosos

Este comportamiento puede ser explicado en términos del microporosidad de los modelos, notando que un incremento en la densidad resulta en un incremento en la microporosidad de los carbones. Los ajustes mejoran un poco cuando los modelos defectuosos son tenidos en cuenta, pero la tendencia observada es la misma. Sin

embargo existe discrepancia a bajas presiones entre los datos experimentales y las simulaciones, lo que evidencia que estas últimas no capturan bien la región (microporosa) de centros de adsorción de alta energía.

Esto se debe a que los sustratos modelados poseen una baja proporción de poros con tamaños menores de 10 \AA , ya que los racimos tratan de ocupar todo el espacio de la celda de simulación. Es también por esto que los modelos con mayores densidades muestran una mejor correlación con los datos experimentales, ya que al poseer el mismo tamaño de celda y un mayor número de átomos de carbono, se ve favorecida la formación de microporosidades.

Tabla 3.3: Superficies específicas para los modelos simulados

Tamaño del racimo	Modelos con densidad 0.7					Modelos con densidad 1.0				
	D	24	54	96	150	D	24	54	96	150
Superficie específica [m^2/g]	1211	1083	694	781	680	746	854	981	810	773

Las superficies específicas de los sustratos fueron determinadas usando la isoterma de BET, en la región lineal de las isotermas (p/p_0 entre 0.05 y 0.35). A partir de la Tabla 3.3, comparando las superficies específicas obtenidas a partir de los modelos simulados con los resultados de las mediciones de las tres muestras: CAT, SHIRASAGI y FLUKA, que resultaron 928, 693 y 903 m^2/g , respectivamente; se concluye que los mismos muestran una buena concordancia con los resultados experimentales. Se puede observar que en los modelos de baja densidad, la mayor superficie se encuentra en los sustratos que poseen los racimos de 24 átomos y el modelo defectuoso.

Calores isostéricos

La figura 3.16 muestra el calor isostérico de adsorción obtenido a partir de las simulaciones mediante la ecuación (3.44). La curva superior corresponde al calor isostérico total, la curva del medio a la contribución fluido-sólido y la curva inferior a las contribuciones fluido-fluido. El calor isostérico es mayor en los modelos con densidad 1.0 g/cm^3 . No se observan efectos importantes del tamaño de los racimos, excepto para la región de altos cubrimientos, donde, en ambas densidades, el calor isostérico es mayor para los racimos de menor tamaño. La diferencia que se encuentra entre los distintos modelos puede ser atribuida a la contribución sólido-fluido, ya que la contribución fluido-fluido es la misma en todos los modelos. Esta diferencia se debe a

que los racimos de menor energía presentan un mayor número de bordes, y los bordes son sitios en donde las moléculas de nitrógeno se adsorben.

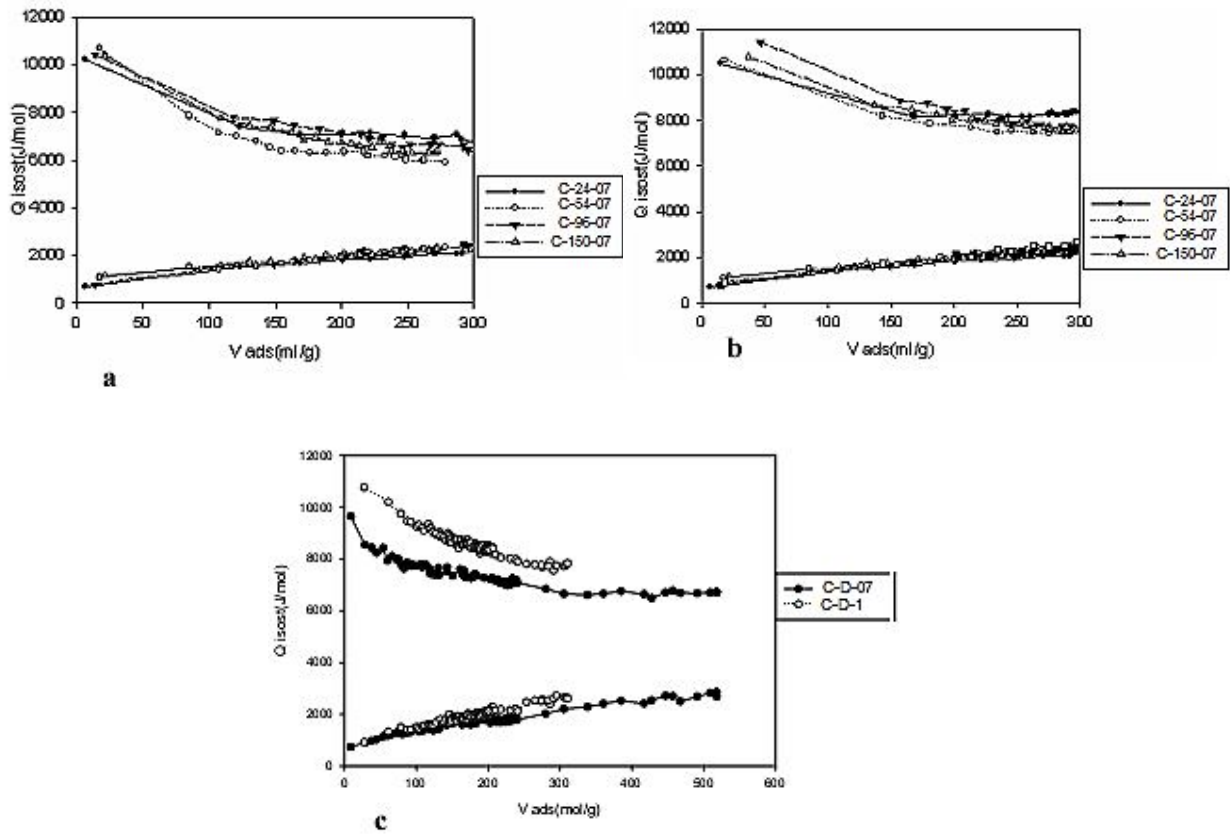


Fig. 3.16 Calores isostéricos para densidades: a) 0.7 g/cm^3 , b) 1.0 g/cm^3 y c) defectuosos. La curva superior corresponde al calor isostérico total, la curva del medio a la contribución fluido-sólido y la curva inferior a las contribuciones fluido-fluido.

Los valores obtenidos para los calores isostéricos con estos modelos son menores que algunos valores reportados en la literatura en alrededor de 2 KJ/mol (Czerny, A. A. y col.; 2005). Esto puede ser explicado teniendo en cuenta que este modelo no presenta sitios de altas energías de adsorción, tales como grupos carboxílicos y oxigenados.

3.2.3.2 Comprobación del modelo usándolo en la separación de gases de efecto invernadero.

Para simular las isotermas de adsorción se utilizó como para el caso del N₂ el potencial de interacción de a pares descrito por el modelo Lennard Jones (LJ) de un centro. Los parámetros de LJ se dan en la Tabla 3.4. La energía potencial de interacción entre dos partículas de fluido se calcula usando la ecuación del potencial 12-6 de Lennard- Jones, de acuerdo a las ecuaciones mostradas en 3.2.3.1, ecuación 3.36.

Tabla 3.4: Parámetros de interacción de Lennard-Jones.

	ε_{xx} / k [K]	σ_{xx} [Å]
CH ₄ ($x = f$)	148.1 (Do, D. D. y Do, D. H.; 2005)	3.810
CO ₂ ($x = f$)	246.0 (Ravikovitch, P. y col.; 2001)	3.648
N ₂ ($x = f$)	71.4 (Takaba, H. y col.; 2002)	3.80
Grafito ($x = s$)	28.0	3.40

La energía de interacción entre las partículas de fluido y , entre ellas y los átomos de carbono se calculan con la ecuación (3.36), donde ε_{ff} y ε_{sf} son reemplazados por σ_{sf} y ε_{sf} , y σ_{ff} y ε_{ff} , respectivamente. Estos parámetros moleculares cruzados son calculados con la regla de Lorentz–Berthelot, ecuación (3.37).

Suponiendo que se mantiene la aditividad de a pares, la energía total se calcula sumando todas las interacciones de a pares entre las partículas del fluido, y entre los átomos de carbono y las partículas del fluido con la ecuación (3.38).

El calor isostérico de adsorción del componente i , para una mezcla de gas ideal ($q_{st,i}$) se puede calcular a través de la expresión (Albesa, A. G. y col.; 2012):

$$q_{st,i} = RT^2 \left(\frac{d \ln p_i}{dT} \right)_{n_i} \quad (3.46)$$

dónde $p_i = p y_i$ representa la presión parcial del componente i (p e y_i son la presión total del gas y la fracción molar del componente i en la fase gaseosa en equilibrio con n_i moles en la fase adsorbida), T la temperatura y R la constante de los gases. Sin embargo la ecuación (3.46) no constituye un método práctico para calcular el calor

isostérico ya que los datos que requiere la misma es raro que se encuentren reportados en la literatura.

En las simulaciones Monte Carlo, el calor isostérico se puede calcular siguiendo el procedimiento propuesto por (Karavias, F. y Myers, A. L.; 1991).

$$q_{st,i} = (H^b - H^{*,b}) + RT - \left(\frac{\partial U^{a,c}}{\partial N^a} \right)_{T,V^a} \quad (3.47)$$

donde los superíndices a , b y $*$ indican, respectivamente, el valor de las funciones termodinámicas para la fases ideales adsorbida y la gaseosa. $U^{a,c}$ es la parte configuracional de la energía de interacción, que incluye tanto las adsorbato-adsorbato y las interacciones adsorbato-adsorbente. Suponiendo que el gas se comporta como un gas ideal, la ecuación. (3.47) se convierte en:

$$q_{st,i} = RT - \left(\frac{\partial U^{a,c}}{\partial N^a} \right)_{T,V^a} \quad (3.48)$$

Aquí $\partial U^{a,c}/\partial N$ se puede obtener ya sea por diferenciación numérica o por la teoría de las fluctuaciones:

$$\left(\frac{\partial U^{a,c}}{\partial N^a} \right) = \frac{f(U, N)}{f(N, N)} \quad \text{where} \quad f(X, Y) = \langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle, \quad (3.49)$$

Aquí, los signos $\langle X \rangle$, indican el valor medio de la cantidad X .

El calor de adsorción de la i -ésima componente de una mezcla binaria, se puede obtener a partir de las simulaciones, las siguientes expresiones:

$$q_{st,i} = RT - \left(\frac{\partial U^{a,c}}{\partial N_i^a} \right)_{T,V^a, N_{j \neq i}^a} \quad (3.50)$$

$$\left(\frac{\partial U^{a,c}}{\partial N^a} \right) = \sum_k \left(\frac{\partial U^{a,c}}{\partial \beta \mu_k} \right)_{T,V^a, N_{j \neq i}^a} \left(\frac{\partial \beta \mu_k}{\partial N_i^a} \right)_{T,V^a, N_{j \neq i}^a} \quad (3.51)$$

donde,

$$\left(\frac{\partial U^{a,c}}{\partial \beta \mu_k} \right)_{T,V^a, N_{j \neq i}^a} = f(U, N_k^a) \quad (3.52)$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \beta \mu_1}{\partial U_1^a} & \frac{\partial \beta \mu_1}{\partial U_2^a} \\ \frac{\partial \beta \mu_2}{\partial U_1^a} & \frac{\partial \beta \mu_2}{\partial U_2^a} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f(N_1^a, N_1^a) & f(N_1^a, N_2^a) \\ f(N_2^a, N_1^a) & f(N_2^a, N_2^a) \end{pmatrix}^{-1}. \quad (3.53)$$

El calor isostérico de adsorción de los componentes de una mezcla de gas es una cantidad útil para la comprensión de la selectividad de un adsorbente dado. La selectividad de $S_{i,j}$ de la especie i -ésima en relación con la especie j -ésima, se puede definir de la siguiente manera:

$$S_{i,j} = \frac{\theta_i / \theta_j}{p_i / p_j}. \quad (3.54)$$

Aquí θ_i y θ_j son la carga adsorbente para las especies i y j , y p_i y p_j las presiones parciales correspondientes.

El método de Langmuir dual

El modelo del proceso de Langmuir dual (DPL) para un solo gas, describe la adsorción del componente i sobre una superficie heterogénea, que está compuesta por dos tipos de regiones (o sitios) energéticamente homogéneas. Suponiendo que la energía libre adsorbato–adsorbente en cada región es constante, la cantidad (n_i) adsorbida del componente i está dada por la ecuación:

$$n_i = \frac{n_{1,i}^s b_{1,i} p}{1 + b_{1,i} p} + \frac{n_{2,i}^s b_{2,i} p}{1 + b_{2,i} p} \quad (3.55)$$

donde $n_{1,i}^s$ y $b_{1,i}$ son los parámetros de capacidad de saturación y afinidad del sitio 1, mientras que $n_{2,i}^s$ y $b_{2,i}$ son los correspondientes parámetros para el sitio 2, y p es la presión absoluta. En cada región se aplican todas las hipótesis del modelo de Langmuir y las dos regiones no interactúan entre sí.

La extensión de la ecuación (3.55) a un sistema binario es inmediata. Cuando ambas componentes pueden acceder tanto al sitio 1 con mayor energía libre ($j = 1$) como al sitio 2 con menor energía libre ($j = 2$), entonces la energía libre adsorbato – adsorbente se correlacionan en forma positiva (PP). Sin embargo, cuando el componente A puede acceder solo al sitio 1 como un sitio de mayor energía libre ($j = 1$), y el componente B

solo al sitio 1 como un sitio de menor energía libre ($j = 2$), y viceversa para el sitio 2 , entonces la energía libre adsorbato – adsorbente se correlaciona en forma negativa (PN). La correlación PP aparece cuando las especies son de tamaños semejantes, quizás con afinidades adsorbentes similares, y la correlación PN surge cuando las especies son diferentes, probablemente con distintas afinidades adsorbentes.

Cuando las componentes A y B obedecen la correlación PP, la correspondiente cantidad adsorbida para cada componente está dada por:

$$n_{A,m} = \frac{n_{1,A}^s b_{1,A} p_{yA}}{(1 + b_{1,A} p_{yA} + b_{1,B} p_{yB})} + \frac{n_{2,A}^s b_{2,A} p_{yA}}{(1 + b_{2,A} p_{yA} + b_{2,B} p_{yB})} \quad (3.56 \text{ a})$$

$$n_{B,m} = \frac{n_{1,B}^s b_{1,B} p_{yB}}{(1 + b_{1,B} p_{yB} + b_{1,A} p_{yA})} + \frac{n_{2,B}^s b_{2,B} p_{yB}}{(1 + b_{2,B} p_{yB} + b_{2,A} p_{yA})} \quad (3.56 \text{ b})$$

En contraste, cuando las componentes A y B obedecen la correlación PN se tiene:

$$n_{A,m} = \frac{n_{1,A}^s b_{1,A} p_{yA}}{(1 + b_{1,B} p_{yA} + b_{2,B} p_{yB})} + \frac{n_{2,A}^s b_{2,A} p_{yA}}{(1 + b_{2,B} p_{yA} + b_{1,B} p_{yB})} \quad (3.57 \text{ a})$$

$$n_{B,m} = \frac{n_{1,B}^s b_{1,B} p_{yB}}{(1 + b_{2,A} p_{yA} + b_{1,B} p_{yB})} + \frac{n_{2,B}^s b_{2,B} p_{yB}}{(1 + b_{1,B} p_{yB} + b_{2,A} p_{yA})} \quad (3.57 \text{ b})$$

donde y_A e y_B son las fracciones molares en la fase gaseosa de las componentes A y B , y n_{Am} y n_{Bm} las cantidades adsorbidas de las componentes A y B desde la mezcla binaria. La cantidad total adsorbida es simplemente la suma de ambas.

La teoría de la adsorción de la solución ideal (IAST), desarrollada por Myers and Prausnitz (Myers, A. L. y Prausnitz, J. M.; 1965), ha sido ampliamente usada para predecir la adsorción de mezclas a partir de los datos de las componentes puras. IAST es un análogo a la ley de Raoult para el equilibrio vapor – líquido, y supone que la mezcla adsorbida es una solución ideal. Por lo tanto para la componente i en una solución ideal, con fracción molar x_i es:

$$p_i = x_i p_i^0(\pi) \quad (3.58)$$

donde p_i es la presión parcial del componente i , y $p_i^0(\pi)$ es la presión de la componente i pura a la misma presión superficial π de la mezcla. La presión superficial por unidad de superficie esta relacionada con p_i^0 por la isoterma de adsorción de Gibbs:

$$\pi = RT \int_0^{p_i^0} n_i(p) d \ln p \quad (3.59)$$

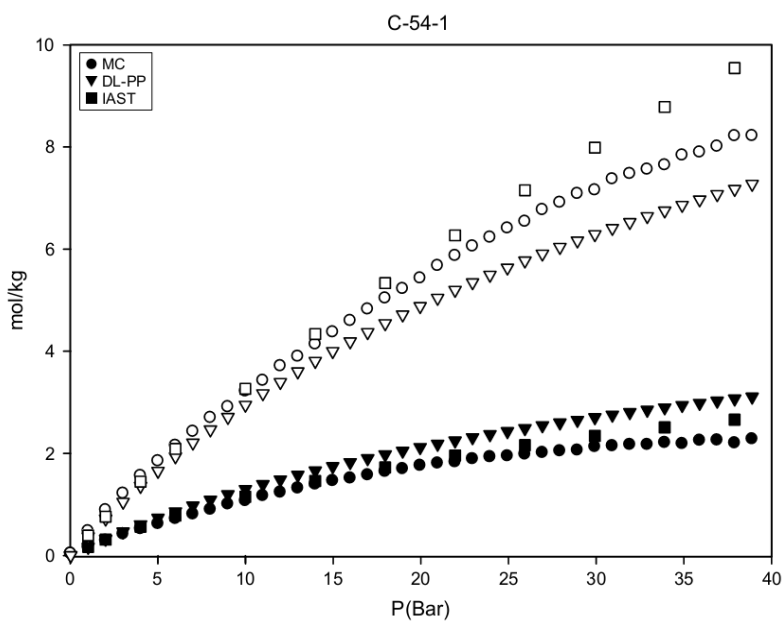
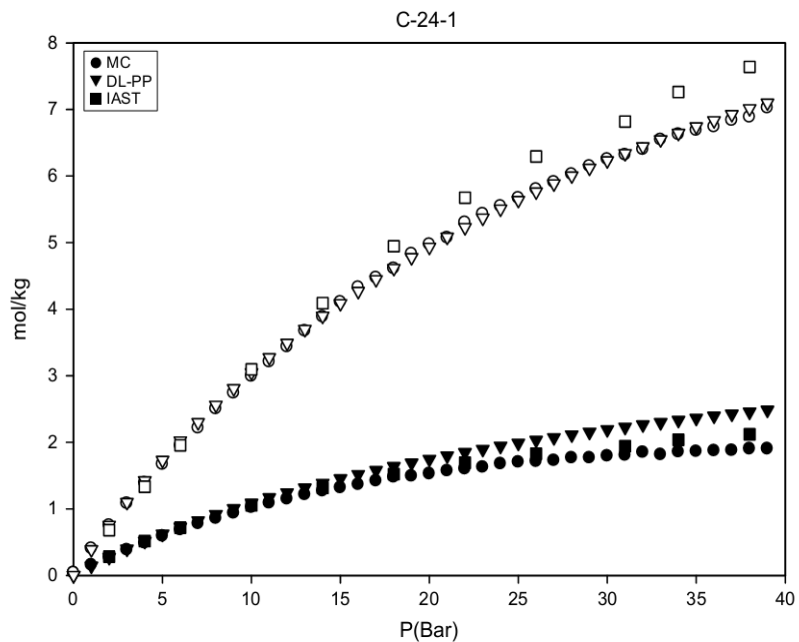
donde $n_i(p)$ es la isoterma de adsorción de la componente i pura, determinada por una isoterma que ajuste los datos experimentales. La cantidad de gas adsorbido, puede entonces calcularse mediante la expresión:

$$n_{im} = \frac{x_i}{\sum_k \frac{x_i}{n_k^0(p_k^0)}} \quad (3.60)$$

Tabla 3.5. Parámetros de ajuste Langmuir dual

CH ₄	n_1^s	b_1	n_2^s	b_2
C-24	3.2963	0.05123	12.3927	0.0099209
C-54	1.496	0.10361	18.4368	0.010247
C-96	1.2833	0.54388	12.5357	0.020058
C-150	1.2248	0.33744	13.4151	0.016598
CO ₂				
C-24	10.6817	0.035929	11.7006	0.035929
C-54	19.105	0.025528	27.7123	0.0099445
C-96	2.4575	1.309800	60.771	0.0080218
C-150	2.0622	0.993570	59.4534	0.0081241

La figura 3.17 muestra las isotermas de adsorción de las mezclas equimolares de metano y dióxido de carbono a $T = 298 K$ en los cuatro modelos de carbones activados, que se emplearon previamente para las simulaciones de un solo componente. Como en el caso de las isotermas de un solo componente, en todos los casos se adsorbe más dióxido de carbono que metano, a la misma presión. Este comportamiento también es predicho en las isotermas de un solo componente, que se obtienen usando el modelo de mezcla DPL [ecuación 3.46] y el IAST [ecuaciones (3.47-3.50)], mostrados con triángulos y cuadrados en la Figura 3.17. Estas curvas fueron calculadas usando los parámetros de la Tabla 3.5 que se obtuvieron por ajustes de las isotermas a la ecuación (3.38).



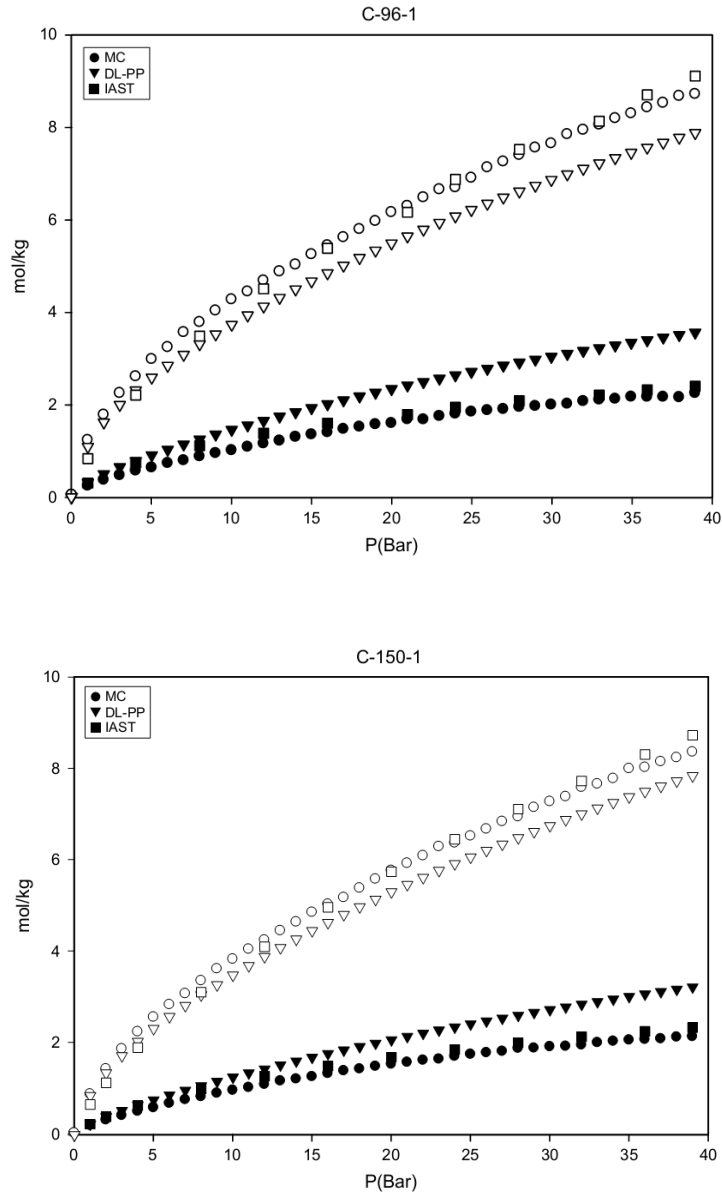
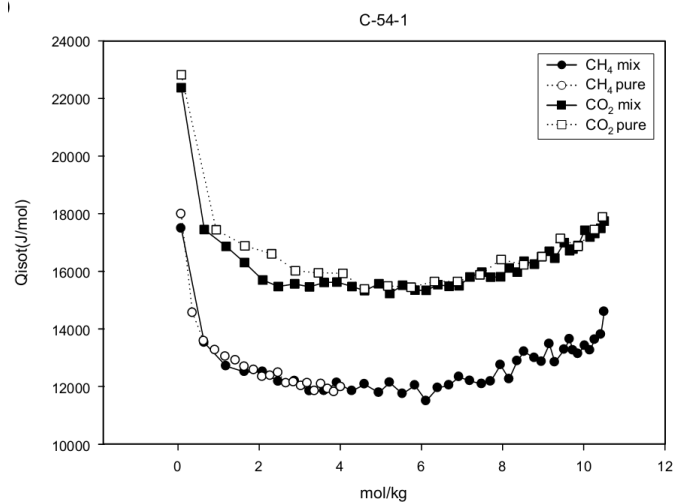
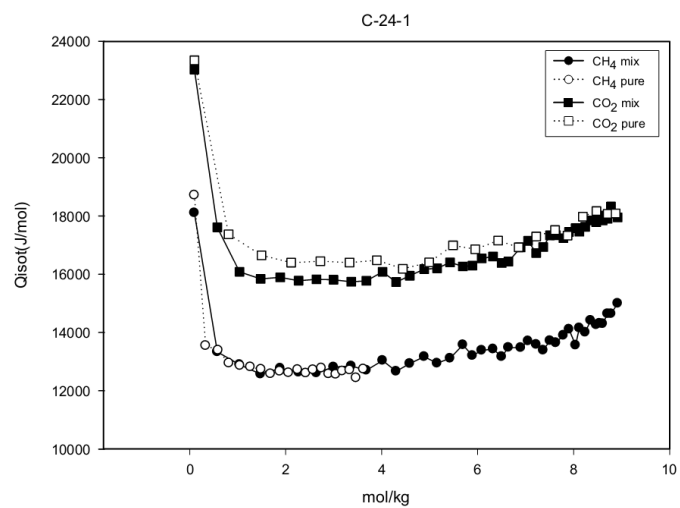


Figura 3.17. Isothermas simuladas (círculos) y los ajustes dual Langmuir (triángulos) y solución ideal (cuadrados). Los símbolos para CO_2 (sin llenar) y CH_4 (relleno), con C-24-1, C-54-1, C-96-1, y C-150-1

La figura 3.18 muestra los calores isostéricos del CO_2 y CH_4 en función de la cantidad adsorbida, en condiciones similares a las descritas en la Figura 6. Los calores isostéricos del CO_2 y CH_4 son los mismo que para las componentes puras (Figura 5). Además, igual que en el caso de las componentes puras, el Q_{st} par ambos CO_2 y CH_4 disminuye inicialmente al aumentar la carga molecular total, mostrando la heterogeneidad de los modelos. Esta disminución continúa en el caso de los carbones C-

96-1 y C-150-1. Para los modelos C-24-1 y C-54-1, los calores isotéricos aumentan con la carga.



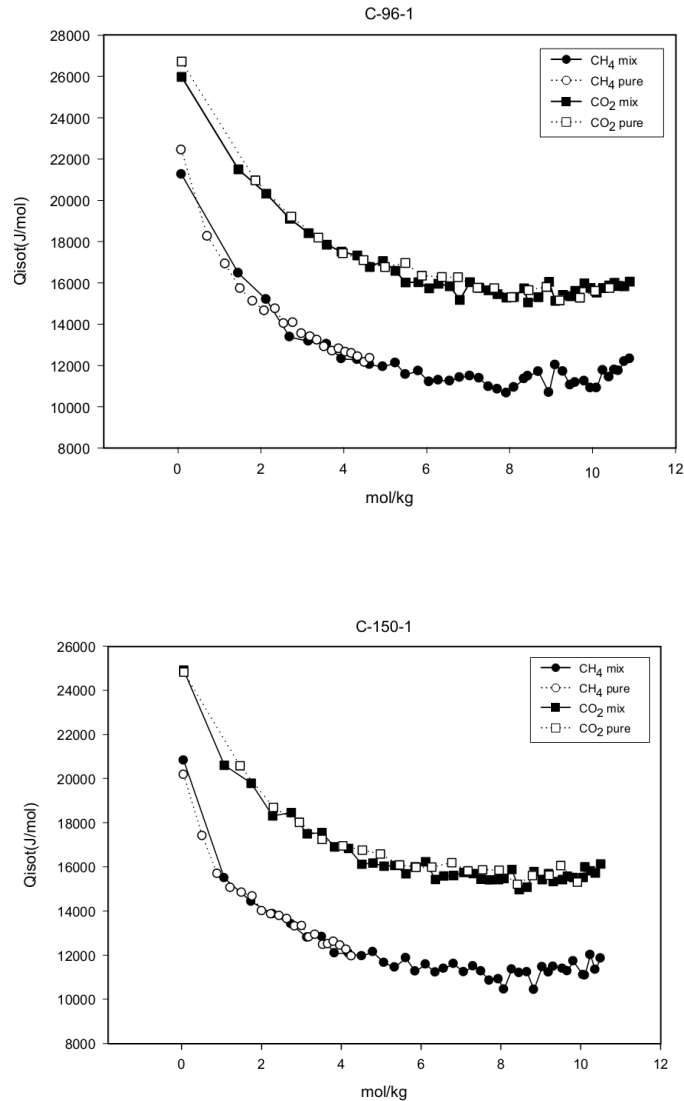
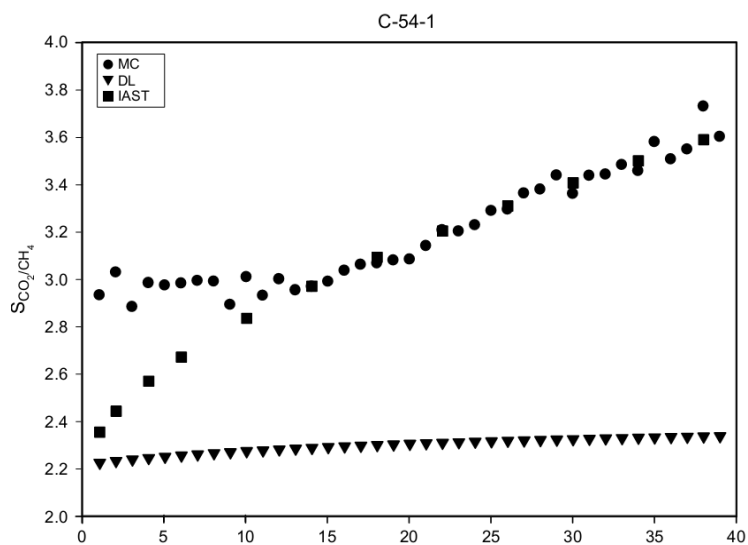
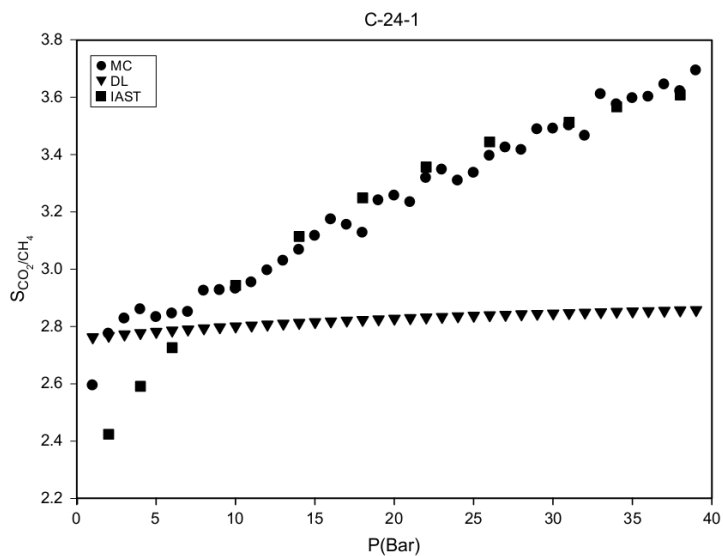


Figura 3.18. Calores isostéricos de adsorción de las mezclas binarias (sin rellenar) y unarias (rellenas), para los casos C-24-1, C-54-1, C-96-1, y C-150-1

La figura 3.19 muestra la selectividad en función de la presión total. Los resultados de las simulaciones coinciden con los obtenidos experimentalmente por Oliveira y colaboradores (De Oliveira, J. C. A. y col.; 2011). Como en el caso de los calores isostéricos, hay dos comportamientos diferentes de la selectividad en los carbones. Primero, en los carbones con racimos pequeños (C-24-1 y C-54-1), la selectividad aumenta al aumentar la presión, como ocurría con el calor isostérico. El calor isostérico está relacionado al tamaño de los poros en el modelo, los poros más pequeños se llenan primero, a bajas presiones. Los carbones C-96-1 y C-150-1 tienen calores isostéricos mayores, es decir, poros más grandes, y entonces la selectividad es mayor que en los

carbones C-24-1 y C-54-1. Esto se debe al hecho que en los carbones con poros muy estrechos, la selectividad en equilibrio CO_2/CH_4 (adsorción preferencial de CO_2) aumenta significativamente (Kowalczyk, P. y col; 2012).



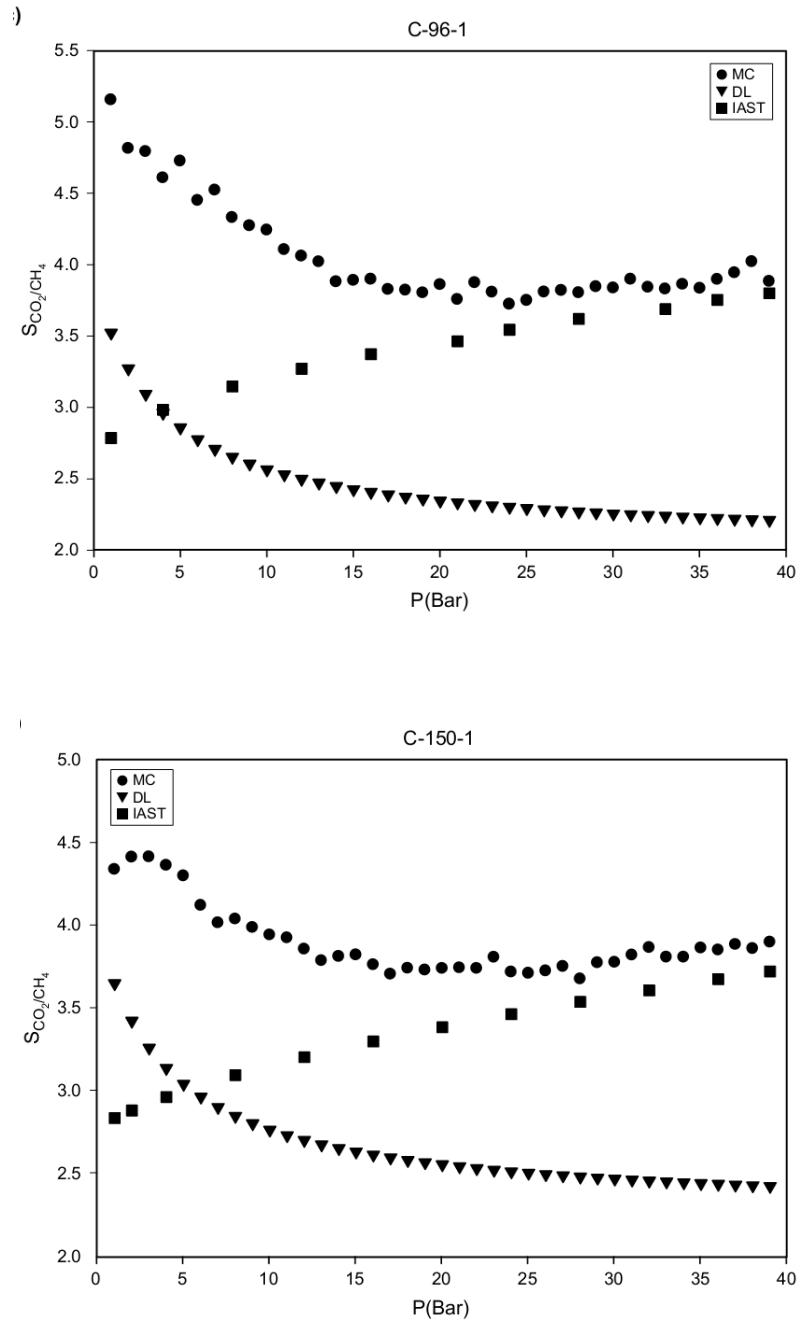


Figura 3.19. Selectividad de las mezclas CO_2/CH_4 usando los resultados de las simulaciones (círculos), Langmuir dual (triángulos) y solución ideal (cuadrados), con los mismos sustratos de la Figuras 3.17 y 3.18.

La selectividad de los carbones activados es menor que la que se obtiene en nanotubos de carbón (Huang, L. L. y col.; 2007), pero cercana a la selectividad de los modelos C168 (Barbarao, R. y col.; 2007). Finalmente en hulla, con grandes racimos, se observa

mayor selectividad a bajas presiones, que tiende a disminuir al aumentar la presión. Esto demuestra la íntima relación que existe entre el calor isostérico y la selectividad.

En todos los casos se observa que la selectividad toma los mismos valores numéricos cuando la presión se eleva mucho. Un detalle importante es el hecho que el modelo Langmuir dual no predice los valores correctos de la selectividad; sin embargo, si predice el comportamiento cualitativo del aumento de la selectividad en CO_2/CH_4 en los modelos C-24-1 y C-54-1, y de la disminución de la misma en los modelos C-96-1 y C-150-1. De manera que el mismo puede emplearse como método rápido y simple para conocer el comportamiento en la adsorción de mezclas.

3.2.3.3 Resumen de las potencialidades del modelo empleado

El modelo molecular que se empleara para simular los carbones activados, se basa en arreglos de moléculas poliaromáticas que contenían 24, 54, 96 y 150 átomos de carbono. También se consideran los efectos de la presencia de anillos defectuosos.

La principal ventaja de este modelo, a diferencia del modelo de poro tipo ranura, es el de tomar en cuenta la conectividad y la tortuosidad de los carbones.

El modelo toma una separación entre las capas cercana a la separación que existe entre las distintas placas de grafito. La PDF da un incremento en el orden a medida que aumenta que el tamaño de los racimos. Las PDF obtenidas con este modelo muestran buena concordancia con las experimentales, siendo muy similares entre sí, corroborando que la PDF resulta una guía adecuada para reconstruir los carbones activados a partir de datos experimentales, dado que poseen diferentes capacidades de adsorción y diferentes áreas superficiales.

Las isotermas simuladas y las superficies específicas mostraron un correcto comportamiento si se las compara con las obtenidas experimentalmente.

A partir de la parametrización de las isotermas y del análisis de los calores isostéricos, se encuentra que existen dos tipos de sitios de adsorción diferentes. A bajas presiones, la adsorción se da en aquellos sitios que forman pequeñas ranuras entre distintos racimos, mientras que a mayores presiones la adsorción se da en los poros que se forman entre las superficies y los bordes de cada racimo. Tanto el modelo dual de Langmuir, como el de la teoría de la solución ideal adsorbida, resultan adecuados, pudiendo predecir con una precisión razonable las isotermas de adsorción de mezclas, siempre a partir de los datos de los componentes puros. Se puede observar que el calor isostérico y la selectividad, están íntimamente relacionados. El modelo dual de

Langmuir no es capaz de predecir los valores correctos de selectividad, sin embargo, si predice el comportamiento de la adsorción de la mezcla, constituyendo así una forma tan útil como rápida para poder indagar sobre los distintos sistemas adsorbato – adsorbente.

3.2.4 Cálculo de las entalpías de adsorción en solución.

La energía de adsorción (ΔH°), ha sido considerada un indicador de la heterogeneidad de un adsorbente y depende de la distribución de micro y mesoporos de distinta forma y tamaño, así como de la distribución de sitios de adsorción de diferente naturaleza química dentro de los poros. Al estudiar la adsorción-desorción de fenol sobre carbones activados y a partir de la obtención de datos termodinámicos y su correlación con el grado de irreversibilidad y con un proceso de quimisorción, es posible determinar de este modo que modelo teórico se ajusta mejor para el proceso llevado a cabo.

La termodinámica de adsorción es estudiada para obtener una visión en los comportamientos de adsorción. Analizando los valores de los parámetros termodinámicos es posible establecer características propias de la evolución de sistemas tales como la espontaneidad del proceso y la cantidad de energía cedida o adsorbida.

En general, el valor de ΔG° está en el rango de 0 a -50 kJ/mol y de -80 a -400 kJ/mol para adsorciones físicas y químicas, respectivamente. Las magnitudes del valor de ΔH° se encuentran en el rango de -2.1 hasta -20.9 y -80 a -200 kJ/mol para adsorciones físicas y químicas, respectivamente.

Valores positivos de ΔS° indica que la organización del adsorbato en la interfase se vuelve más desordenada, mientras que valores negativos sugieren lo contrario. También se supone que el cambio del valor de ΔS° está relacionado con el desplazamiento de las moléculas de agua adsorbida por el adsorbato.

Las entalpías de adsorción a diferentes grados de llenado, se calcularon aplicando la ecuación integrada de van't Hoff, al igual que la determinación de entropía y energía libre de Gibbs. Empleando las siguientes expresiones

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.61)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (3.62)$$

se obtiene que

$$\ln K = (\Delta S^\circ/R) - (\Delta H^\circ/RT) \quad (3.63)$$

donde K es la constante de las ecuaciones de los diferentes modelos teóricos, R es la constante de los gases (8.314 J / mol K) y T es la temperatura en grados Kelvin. En la aplicación de la ecuación, los valores de $\ln K$ se trazan contra $1/T$. Los valores de ΔH° y ΔS° se calculan a partir de la pendiente y la intersección en la ordenada de la gráfica, respectivamente, y la energía libre de Gibbs aplicando la ecuación 3.61, a la temperatura T .

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de los carbones

Se emplearon muestras de dos clases de carbones activados disponibles comercialmente, provistos por las compañías Norit Americas Inc., USA y Laboratorio Químico Andes, Mendoza, Argentina. De acuerdo a la información proporcionada por los proveedores, la segunda muestra había sido tratada química y térmicamente, mientras que la primera no daba cuenta de un tratamiento térmico después de su activación química.

4.1.1. Análisis estándar

El análisis estándar se basa en el estudio de las isothermas de adsorción y desorción de gases simples. Para determinar dichas isothermas se empleó el método volumétrico (ver Materiales y Métodos, p. 129). La experiencia en las tareas de adsorción fisicoquímica en el respectivo grupo de trabajo del INIFTA, permitió manejar satisfactoriamente la precisión en los resultados, y aprovechar al máximo las ventajas del bajo costo de las mismas. Se comenzó midiendo las isothermas de adsorción de N_2 , a la temperatura de 77 K, sobre los dos carbones activados, que se denominaron, de acuerdo a los nombres de sus proveedores, “Norit” y “Tetrahedron”; los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.1.

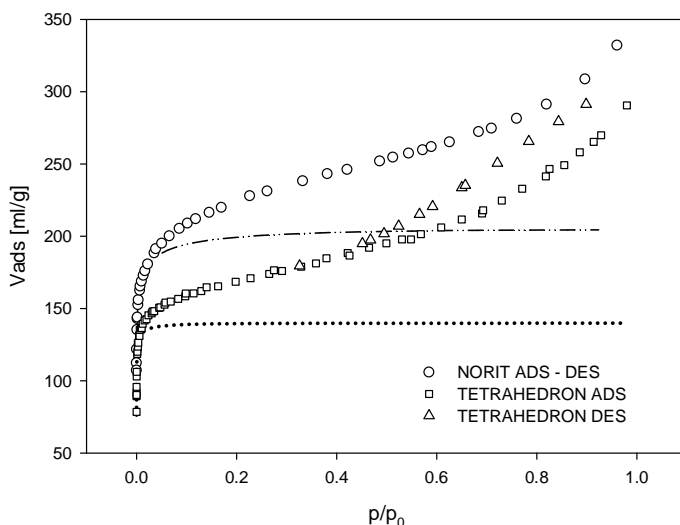


Figura 4.1. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 sobre los carbones activados Norit y Tetrahedron correspondientes a una temperatura de 77.4 K. Círculos y cuadrados representan los resultados de adsorción experimentales. Los triángulos corresponden a desorción (Tetrahedron), mientras que los ajustes con el modelo de DA son raya-punto-punto y puntos respectivamente.

En primer lugar, la observación de las isotermas permitió notar mayor capacidad de adsorción de Norit respecto a Tetrahedron, que se puede atribuir a una mayor superficie específica del primero respecto al segundo. Esta observación se cuantificó determinando los valores de las superficies específicas mediante el método BET. Los resultados fueron de $680 \text{ m}^2/\text{g}$ y $545 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente y se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Especificaciones de los Carbones Activados

	<i>Superficie específica [m^2/g]</i>	<i>Volumen de monocapa [cm^3/g]</i>
<i>TETRAHEDRON</i>	<i>545.32</i>	<i>148.6</i>
<i>NORIT</i>	<i>680.23</i>	<i>154.3</i>

En segundo lugar, para analizar el proceso de adsorción con más detalle, se aplicaron las teorías de Dubinin que permiten describir la adsorción en microporos (poros estrechos de diámetros inferiores a 2 nm). A bajas presiones, el ajuste de las isotermas empleando los modelos de Dubinin-Astakhov, mostraron que los poros más estrechos tienen una capacidad de 204 ml/g y 140 ml/g respectivamente, siendo sus energías de adsorción de 21.8 kJ/mol y 23.8 kJ/mol respectivamente (ver la Tabla 4.2). Para corroborar estos resultados, a saber: adsorción a bajas presiones en la región microporosa, se determinaron las isotermas de CO_2 a 273.2 K . El mismo ajuste determinó valores muy similares, como se muestra en la Tabla 4.2 y permitieron corroborar la información anterior. Esta información se completó agregando la forma como se distribuyen los microporos, ajustando las isotermas a una distribución de Weibull, como se muestra en la Figura 4.2.

Tabla 4.2. Valores de los parámetros para el rango de baja presión. Izquierda N_2 a 77.4 K , derecha CO_2 a 273.2 K .

<i>DA</i>	<i>$C_{1,1}$ [ml/g]</i>	<i>E_0 [kJ/mol]</i>	<i>$C_{1,3}$</i>
<i>TETRAHEDRON</i>	<i>140 - 140</i>	<i>23.8 - 26.4</i>	<i>3.0 - 1.8</i>
<i>NORIT</i>	<i>204 - 185</i>	<i>21.8 - 21.9</i>	<i>1.9 - 1.6</i>

Por ultimo también se observa en las isotermas (Figura 4.1), que luego del primer escalón, correspondiente al llenado de microporos, la pendiente con que crece la cantidad de gas adsorbido es mayor en Tetrahedron que en Norit. El carbón Norit muestra una isoterma tipo II (ciclo de adsorción-desorción reversible), mientras que en el carbón Tetrahedron aparece un lazo (loop) de histéresis atribuible a la presencia de condensación capilar, característica de una isoterma tipo IV de sólidos mesoporosos (por encima de la región microporosa).

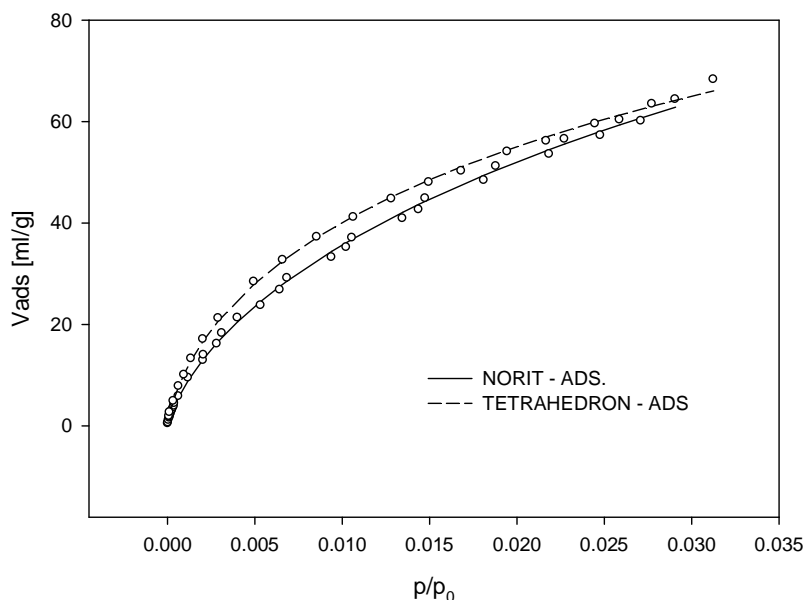


Figura 4.2: Isotermas de adsorción-desorción de CO_2 sobre los carbones activados Norit y Tetrahedron a 273.2 K. Los círculos corresponden a los resultados experimentales, mientras que las líneas representan los ajustar teóricos, la línea llena es de Norit y la de trazos de Tetrahedron.

4.1.2. Análisis avanzado

Si bien el análisis estándar provee una descripción amplia de la capacidad de adsorción de ambos carbones activados “en fase gaseosa”, puede no ser suficiente, y de hecho en este caso no lo es, para predecir su capacidad de adsorción en fase líquida. Sus falencias se deben a que esta caracterización no es ni completa ni profunda. No es completa porque si bien a bajas presiones se comprobó que ambos carbones son microporosos, al aplicar las teorías de Dubinin, la misma no continua el análisis a mayores presiones, mas allá que cuando se trata de adsorción de gases en adsorbentes microporosos, la parte más importante se da en general a bajas presiones. Profunda significa que es necesario disponer de un mecanismo que permita conocer la adsorción en todo el rango de presiones en forma coherente, es decir poder descomponer la isoterma, por ejemplo,

en una superposición de procesos diferentes que se van desarrollando a medida que la presión aumenta.

De esta forma, partiendo de un punto de vista fenomenológico, se desarrolló un nuevo método que permite describir y analizar características de los adsorbentes sólidos, tanto para sustratos homogéneos como heterogéneos. Este método fue testado previamente, para el caso de sólidos homogéneos con muestras de negro de humo grafitizado, y para el caso heterogéneo se emplearon los carbones activados granulares Norit y Tetrahedron, debido a su estructura compleja (con micro y mesoporos, y superficies rugosas). El método emplea las isotermas de adsorción de gases simples, básicamente N_2 , pero en algunos casos también se pueden emplear otros gases como CO_2 , CH_4 , O_2 , y Ar. Lo importante de este método para describir una isoterma consiste en que, en lugar de asociarla a parámetros C_k obtenidos de modelos teóricos establecidos a priori, se basa en los distintos procesos físicos que realmente se llevan a cabo durante la adsorción. Cada uno de estos procesos corresponde a un mecanismo de adsorción que comienza a partir de cierto valor de presión, medida en presiones relativas $x = p/p_0$, donde p_0 es la presión de vapor del gas; en otras palabras cada proceso tiene asociada una presión de disparo. De manera que una vez que se pudo establecer el primer mecanismo de adsorción, el mismo determina una curva de ajuste que se resta a la isoterma original. Luego esta tarea se repite con la isoterma que queda de la resta anterior, y así se continúa repitiendo la misma operación hasta completar toda la isoterma. De esta forma la isoterma es analizada secuencialmente, desde las presiones bajas hacia las más altas, y de acuerdo a dicho análisis, se propone inicialmente una primera isoterma teórica $V_1(x, T, C_{1,k})$ y se resta a la isoterma total; posteriormente la curva resultante de dicha sustracción es ajustada con una segunda isoterma teórica $V_2(x, T, C_{2,k})$ que nuevamente es restada a la que había quedado de la resta anterior, y así continúa este proceso. Cada isoterma de adsorción V_i es parametrizada por constantes $C_{i,k}$ con diferentes significados de acuerdo al mecanismo considerado en esa etapa. Esta descripción de adsorción por pasos propone la siguiente descomposición:

$$V(p, T) = \sum_i V_i(x, T, C_{i,k}) \quad (4.1)$$

donde $V(p, T)$ es el volumen ocupado por el adsorbato en la superficie a una presión p y temperatura T . Los parámetros $C_{i,k}$ pueden estar asociados o bien a la geometría del sustrato (por ejemplo como escalan los valores de V_i), o bien a la energía de interacción

de las moléculas adsorbidas (por ejemplo como escalan los valores de $RT \ln p$), en otras palabras $C_{i,k}$ nos dice, no solo acerca de la estructura de la superficie, sino también sobre los mecanismos de adsorción. Desde luego existe la ambigüedad que por ejemplo los $C_{i,k}$ puedan depender de la temperatura. De todas formas, el método permite ganar mas información comparando los valores obtenidos de isothermas obtenidas a distintas temperaturas (Dubinin, M. M.; 1989 y Albesa, A. G. y col.; 2008)

Para el caso homogéneo hemos mostrado que, si se toman como V_i a las isothermas de Langmuir–Fowler–Guggenheim (Ross, S. y Olivier, J. P. 1964), pero desplazadas por distintas presiones de disparo ($C_{i,0}$), se obtienen excelentes resultados, y nos dan información no solo de cómo son los distintos procesos de adsorción (capa por capa), sino también nos dan tanto la energía de adsorción de cada capa, como la de interacción entre moléculas de una misma capa (Albesa, A. G. y col.; 2008).

Para el caso de carbones porosos, como los que nos ocupan en la Tesis, sabemos que se deben esperar al menos dos procesos de adsorción diferentes: llenado de microporos y adsorción capa por capa en las paredes de los meso y macroporos. Si en particular nos interesa establecer el grado de heterogeneidad del sustrato, será necesario explorar los rangos de presión intermedia, mas allá de tomar en cuenta los distintos procesos que puedan o no existir en los dos regímenes.

Otra manera de considerar la descomposición de la isoterma es mediante una combinación de diferentes sustratos y procesos mas allá de las cinco formas básicas definidas por la clasificación de Brunauer (Gregg S. J. y Sing, K. S. W.; 1982): (a) completar una monocapa en superficies planas o llenar microporos, ambos asociados a isothermas de tipo I, pero sin la subida a altas presiones; (b) en sustratos con meso o macroporos con altas o bajas energías de adsorción, que son las isothermas de tipo II y III respectivamente; (c) en sustratos mesoporosos, muchas veces con histéresis, con energías de adsorción altas o bajas, asociadas a isothermas de tipo IV y V, respectivamente.

A presiones relativamente bajas, es decir, $p/p_0 = x \leq 0.01$, la adsorción se lleva a cabo mediante el llenado de microporos. El método general para caracterizar adsorbentes porosos es mediante el empleo de nitrógeno a baja temperatura (77 K) (Gregg S. J. y Sing, K. S. W.; 1982).

Para evaluar los datos de adsorción de N_2 pueden utilizarse distintos procedimientos, pero la formulación Polanyi-Dubinin es considerada como punto de partida tanto de los

numerosos métodos de análisis de microporos, (Mikhail, R. S. H. y col.; 1968) como de casi todas las teorías del potencial utilizadas (Do, H. D. y Do, D. D.; 1995).

Específicamente, para describir muchos sólidos carbonosos, con quemados (burn-off) bajos o altos, Dubinin y Astakhov (DA) propusieron la relación entre el volumen V ocupado por el adsorbato y el trabajo molar diferencial de adsorción, $A = RT \log (1/x)$, a través de la siguiente ecuación:

$$F_{DA}(x) = V_{I(x,T,C_{I,k})} = C_{I,1} \exp \left\{ - \left[\frac{RT \ln(1/x)}{C_{I,2}} \right]^{C_{I,3}} \right\} \quad (4.2)$$

Según las teorías de Polanyi-Dubinin, $C_{I,1}$ es el volumen de los microporos, el porcentaje de llenado es $\theta = V/C_{I,1}$, $RT \ln (1/x)$ es el trabajo diferencial molar de adsorción, $C_{I,2} = \beta E_0$, donde E_0 es la característica energía, β es función del adsorbato, y $C_{I,3}$ describe la heterogeneidad superficie. Cuando $C_{I,3} = 2$, la ecuación de DA se reduce a la ecuación de Dubinin - Radushkevich (DR), que se propuso por primera vez para describir sólidos con bajo grado de quemado. La ecuación DA corresponde a la selección arbitraria de valores de la distribución de Weibull. Con este parámetro adicional ($C_{I,3}$) en la ecuación de la isoterma de adsorción, la ecuación DA proporciona flexibilidad en la descripción de los datos de adsorción de muchos sólidos microporosos que van desde distribuciones estrechas en el tamaño de los microporos hasta las más amplias. (Rychlicki, G. y col.; 1995).

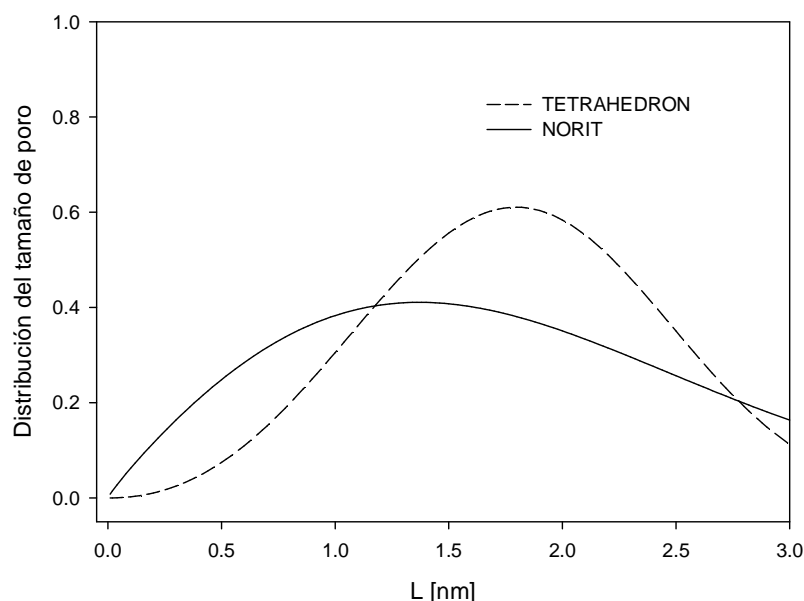


Figura 4.3: Comparación de la distribución de tamaño de poros para los carbones activados Norit (línea llena) y Tetrahedron (línea de trazos), obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de N_2 a 77.4 K. La ecuación de Weibull se tomó de la aproximación de DA para bajas presiones.

Como ya se señaló en el análisis estándar, vemos en la Tabla 4.2, de acuerdo con el ajuste DA (Figura 4.1), que la adsorción de N_2 a 77,4 K muestra que E_0 para Tetrahedron (23,8 kJ/mol) es mayor que la de Norit (21,8 kJ/mol), mientras que $C_{1,1}$ está en el orden inverso, Norit (204 ml/g) y Tetrahedron (140 ml/g). El parámetro $C_{1,3}$ es diferente, mientras que $C_{1,3} \cong 2$ en Norit, lo que indica un ancho rango de distribución de tamaño de poros, el valor de $C_{1,3} = 3$ para Tetrahedron significa que, en lugar de una distribución de poros, tenemos un tamaño de poro bien definido por una curva gaussiana centrada en dicho ancho característico (ver la Figura 4.3). Estos valores son coherentes con el grado de quemado. Hay que añadir que ambos carbones presentan otro poro (ver Figura 4.4), que se corresponde a una nueva isothermas DA: $V_2(x, T, C_{2,k})$, como en la ecuación (4.2), parametrizado por $C_{2,1} = 19$ ml/g, $E_0 = 8.3$ kJ/mol y $C_{2,3} = 3.2$, para Tetrahedron, y $C_{2,1} = 48$ ml/g, $E_0 = 4.1$ kJ/mol y $C_{2,3} = 1.8$, para Norit, y se encuentra en el límite entre las zonas micro y mesoporosa. Por simplicidad escribimos $V_1(x, T, C_{1,k})$ y $V_2(x, T, C_{2,k})$ como $V_{DA1}(x)$ y $V_{DA2}(x)$, respectivamente.

Como se indicó en 4.1.1, el uso de diferentes sondas para determinar la distribución del tamaño de poros de un sólido es parte de las técnicas estándar, de manera que utilizando

varios adsorbatos, cada uno nos proporciona una información parcial. Así, para obtener la distribución completa, es necesario combinar los resultados obtenidos con cada adsorbato, que van sondeando distintos rangos de adsorción. La condición más importante que deben cumplir las sondas seleccionadas es que cada una debe cubrir un rango de tamaño que debe solaparse con las regiones verificadas con las otras sondas. Por ejemplo, en la caracterización de los microporos estrechos de sólidos carbonáceos, CO_2 se adsorbe a 273.2 K en rangos de porosidad tan o más estrechos que los correspondientes a N_2 a 77.4 K , porque el CO_2 es sensible a los microporos estrechos no accesibles a N_2 a 77.4 K y, por lo tanto, es un complemento adecuado a CO_2 en 273.2 K . En la Figura 4.2 y la Tabla 4.2, para adsorción de CO_2 a 273.2 K , vemos la misma tendencia, los valores de E_0 son similares, 26.4 kJ/mol y 21.9 kJ/mol para Tetrahedron y Norit, respectivamente, mientras que $C_{1,1}$ es 185 ml/g y 140 ml/g para Norit y Tetrahedron, respectivamente, y los de $C_{1,3}$ son también similares ($C_{1,3} \cong 2$). Esto asegura que no existen poros de menor dimensión que los detectados por N_2 a 77.4 K . La comparación de las dos isothermas de la Figura 4.2 muestra que en el comienzo del rango de microporos, ambos carbones son similares, con un poco de mejor adsorción en Tetrahedron. Estos resultados pueden racionalizarse teniendo en cuenta que, a pesar del mayor valor de $C_{1,1}$ para Norit, el mayor E_0 de Tetrahedron mejora su rendimiento de adsorción, pero cuando se alcanzan presiones más altas este comportamiento es compensado en favor de Norit. De todos modos, desde el punto de vista de microporos (régimen de baja presión) ambos carbones muestran un comportamiento similar y, si el análisis terminara en este punto, podríamos concluir que tienen las mismas características de adsorción. Incluso teniendo en cuenta el volumen de los microporos de ambos carbones, V_{mi} , que es $0.246\text{ cm}^3/\text{g}$ para Tetrahedron y $0.315\text{ cm}^3/\text{g}$ de Norit, la correlación entre el área de superficie S_{BET} (Tabla 4.1) y V_{mi} se encontró que era $2217\text{ m}^2/\text{cm}^3$ y $2160\text{ m}^2/\text{cm}^3$ respectivamente, valores que son también relativamente próximos.

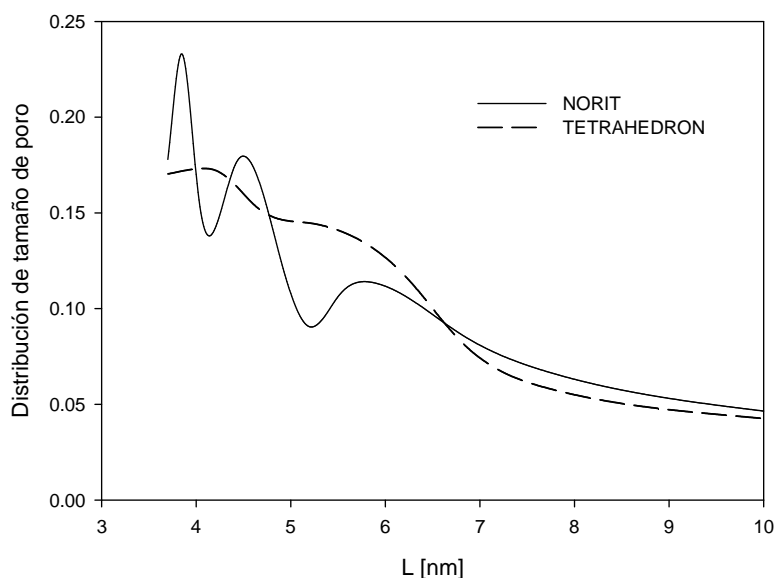


Figura 4.4: Comparación de la distribución de tamaño de poros de los carbones activados Norit (línea llena) y Tetrahedron (línea de trazos) obtenidas a partir de las isotermas de adsorción–desorción de N_2 a $77.4 K$. Se reemplazó la ecuación de Kelvin por la de Broekhoff y de Boer

Más allá de la controversia sobre la importancia de modelar las paredes internas de los poros de una manera realista, (Tsunoda, R. y Ando, J.; 1995; Bottani E. J. y Tascon, J. M. D.; 2004) o la discusión sobre la geometría del sustrato y su incorporación en los modelos a través de sus parámetros asociados $C_{i,k}$ (el ancho de los poros depende de E_0), por ejemplo tomando $E_0 = 10.8/L + 11.4$ (Gauden, P. A. y col., 2004; Derylo-Marczewska A.; 2004) los anchos de los poros ranura resultan $1.0 nm$ y $0.7 nm$ para Norit y Tetrahedron respectivamente (véase la Figura 4.3) La forma más directa de describir la heterogeneidad superficie, es a través de la determinación de la energía de adsorción (Rouquerol, F. y col.; 1999).

Cuando la presión aumenta, es decir, $p/p_0 = x \geq 0.01$, el papel desempeñado por diferentes mecanismos de adsorción cambia y pueden surgir otros fenómenos de adsorción, porque por ejemplo se está pasando del llenado de microporos a la formación de una o múltiples capas en meso y macroporos. Con el fin de seguir las siguientes etapas de adsorción a mayores presiones, hay que señalar que en ambos carbones las isotermas aumentan monótonamente, lo que sugiere que ambos tienen superficies muy adsorbentes (mayor en Tetrahedron de Norit), por lo que resulta más adecuado el análisis BET que el método CHI (Condon, J. B.; 2005). Cuando se explora el rango de

mesoporo y se supone que los poros tienen forma de ranura, la distribución de tamaño (ancho) de los mismos exhibe claras diferencias (véase la Figura 4.4). En Norit observamos picos bien definidos, lo que sugiere que hay grupos bien distintos de los poros, mientras que, en el mismo rango, Tetrahedron tiene uno o dos grupos de poros, pero sus tamaños no están tan bien definidos, sino que más bien se observa una disminución monótona que puede explicarse, por ejemplo, suponiendo una estructura telescópica de los poros.

La adsorción capa por capa en espacios acotados, o sea, poros de tamaño finito, debe estar limitada por el número máximo de capas y puede describirse mediante la isoterma de BET de m -capas (m es el parámetro $C_{3,3}$):

$$V_3(x, T, C_{3,k}) = C_{3,l} \frac{C_{3,2} x}{(1-x)} \frac{[1 - (C_{3,3} + 1)x^{C_{3,3}} + C_{3,3} x^{C_{3,3}+1}]}{[1 + (C_{3,2} - 1)x - C_{3,2} x^{C_{3,3}+1}]} \quad (4.3)$$

Por simplicidad la ecuación (4.3) se escribe como $V_{mBET}(x)$. En la mayoría de los casos el parámetro $C_{3,2}$ es mayor que uno debido a que las fuerzas atractivas entre las moléculas adsorbidas y el adsorbente son mayores que las fuerzas atractivas entre las moléculas en estado líquido, entonces el calor de adsorción de la primera capa es mayor que el calor de licuefacción. Cuando los poros están casi llenos, se debe modificar la ecuación (4.3), suponiendo que la energía de adsorción en algunas capas superiores es mayor que el calor de licuefacción, dado que las últimas capas adsorbidas en un capilar son atraídas por ambos lados con una energía extra Q (Braunaur, S.;1940). Para tomar en cuenta la curva de desorción, la ecuación (4.3) resulta:

$$V_3'(x, T, C_{3,k}) = C_{3,l}' \frac{C_{3,2}' x}{(1-x)} \frac{[1 + C_{3,3}' (\frac{1}{2} C_{3,4}' - 1)x^{C_{3,3}'-1} - (C_{3,3}'(C_{3,4}' - 1) + 1)x^{C_{3,3}'} + \frac{1}{2} C_{3,3}' C_{3,4}' x^{C_{3,3}'+1}]}{[1 + (C_{3,2}' - 1)x + C_{3,2}' (\frac{1}{2} C_{3,4}' - 1)x^{C_{3,3}'} - \frac{1}{2} C_{3,4}' x^{C_{3,3}'+1}]} \quad (4.4)$$

donde $C_{3,4}' = \exp(Q/RT)$. La ecuación (4.4) se obtiene para un máximo de $(2C_{3,3}' - 1)$ capas que puede ajustarse a un capilar. Si este número máximo de capas es de $2C_{3,3}'$, la ecuación (4.4) tiene una forma ligeramente diferente:

$$V_3'(x, T, C_{3,k}) = C_{3,l}' \frac{C_{3,2}' x}{(1-x)} \frac{[1 + \frac{1}{2} C_{3,3}' (C_{3,4}' - 1)x^{C_{3,3}'-1} - (C_{3,3}' C_{3,4}' + 1)x^{C_{3,3}'} + \frac{1}{2} C_{3,3}' (C_{3,4}' + 1)x^{C_{3,3}'+1}]}{[1 + (C_{3,2}' - 1)x + \frac{1}{2} C_{3,2}' (C_{3,3}' - 1)x^{C_{3,3}'} - \frac{1}{2} C_{3,2}' (C_{3,3}' + 1)x^{C_{3,3}'+1}]} \quad (4.5)$$

Estas últimas modificaciones permiten explicar el plateau observado en las isothermas de tipo IV y V según IUPAC.

Tabla 4.3. Valores de los parámetros para el rango de alta presión

<i>m</i> -capas BET	$C_{3,1}$ [ml/g]	$C_{3,2}$	$C_{3,3}$
TETRAHEDRON	37.6	1.2	6
<i>Aranovich</i>	$C_{4,1}$ [ml/g]	$C_{4,2}$	$C_{4,3}$
NORIT	84.2	19.8	0.33

Como se dijo antes, se espera que las fuerzas atractivas de la superficie influyan en el comportamiento a mayores presiones y conduzcan a procesos de adsorción multicapas. Al menos este debería ser el caso de Tetrahedron, donde la energía de adsorción, la variedad de tamaños de poros, y las superficies suaves permiten considerar la adsorción de las moléculas desde la fase gaseosa sin tomar en cuenta ni interacciones laterales ni la presencia de vacancias en las superficies de los poros. En el caso de Tetrahedron, las isothermas BET de *m*-capas ajustan muy bien los datos de la curva de adsorción dando 6 capas ($m = C_{3,3} = 6$), el resto de los parámetros se dan en la Tabla 4.3, mientras que para la curva de desorción, suponiendo el límite capilar, el parámetro obtenido resultó $C'_{3,4} = 2.1$.

El caso de Norit es bastante diferente; la aproximación BET da resultados muy pobres pero coherentes con el grado de heterogeneidad de su superficie, probablemente generado durante el proceso de activación química. Proponemos entonces que esto es porque BET no toma en cuenta ni la interacción entre moléculas vecinas ni la presencia de vacancias en la superficie, que en el caso de este sustrato pueden ser significativas. Nuestro argumento toma en cuenta que en el caso de Tetrahedron la gran distribución de poros (ver Figura 4.4) provee muchos más sitios de adsorción disponibles a las moléculas de N_2 sobre un amplio rango de presiones. En otras palabras, las moléculas no deben adsorberse todas juntas en unos pocos y bien definidos poros (como sucede con Norit, donde las heterogeneidades de la superficie pueden inducir adsorción no uniforme, generación de vacancias, etc. sobre las paredes de los poros, lo que modifica el proceso de adsorción). Por esta razón debemos emplear otra descripción que incorpore estas características y describa correctamente la isoterma.

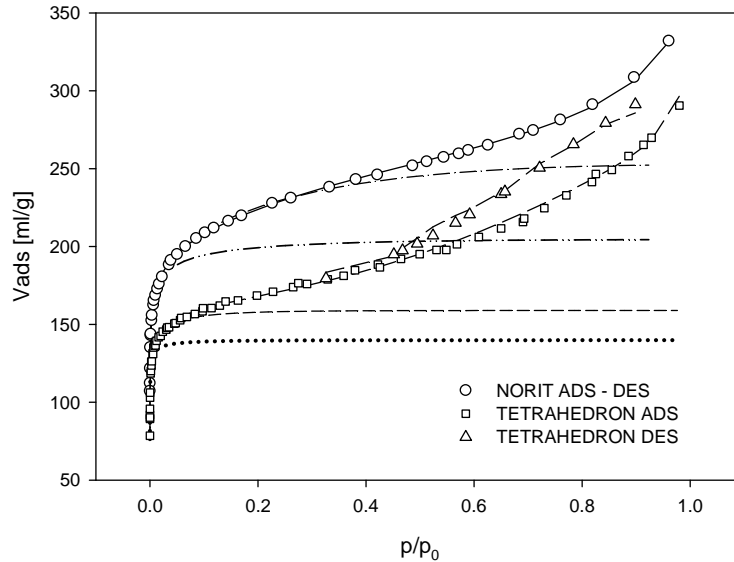


Figura 4.5: Isotermas de adsorción-desorción de N_2 sobre los carbones activados Norit y Tetrahedron a 77.4 K . Los círculos-cuadrados fueron obtenidos a partir de los datos experimentales (desorción son los triángulos), las aproximaciones teóricas están representadas por líneas de raya-punto-punto (V_{DA1}), raya-punto ($V_{DA1} + V_{DA2}$), y sólida ($V_{DA1} + V_{DA2} + V_{AR}$), y líneas de puntos (V_{DA1}), trazo-corto ($V_{DA1} + V_{DA2}$) y trazo-medio ($V_{DA1} + V_{DA2} + V_{mBET}$) para Tetrahedron

Para considerar el comportamiento termodinámico de la adsorción multi capas en todo el rango de presiones, hasta la presión de saturación, Aranovich (Aranovich, G. L. y Donouhe, M. D.; 1995) propuso una ecuación de estado basada en la ecuación de adsorción de Gibbs y una linealización de la ecuación de Ono-Kondo. Esta ecuación se obtuvo suponiendo que en espacios acotados la adsorción de mono capa a multi capa puede aumentar no solo el papel de las interacciones laterales entre las especies adsorbidas, sino también el de la presencia de vacancias en el adsorbato. Así se determina la cantidad de vapor adsorbido en función de la presión relativa de vapor x respecto a su valor de saturación p_0 como:

$$V_4(x, T, C_{4,k}) = C_{4,1} \frac{h(x, T, C_{4,2})}{(1-x)^{C_{4,3}}} \quad (4.6)$$

La ecuación (4.6) describe el comportamiento no solo de superficies fuertemente atractivas, sino también de superficies débilmente atractivas, cuando $h \approx x$, y estas isotermas pueden clasificarse con de tipo II de acuerdo a la clasificación de IUPAC (Sing, K. S. W; 1994). Una restricción extra aparece al considerar que la integral de Gibbs debe permanecer finita cuando p se aproxima a p_0 , aunque V diverja en $p = p_0$. El

exponente $C_{3,3}$, que describe la singularidad en este proceso de adsorción en multi capas, depende de la temperatura, la capacidad de la mono capa y de la tensión superficial (Bottani, E. J. y Diez-Tascon, J. M.; 2008).

En el caso de Norit, se tomó el modelo de dos parámetros de Aranovich, considerando la relación $h(x, T, C_{4,2}) = C_{4,2} x (1 + C_{4,2} x)^{-1}$ para la ecuación (4.6) y quedó:

$$V_4(x, T, C_{4,k}) = C_{4,1} \frac{C_{4,2} x}{(1 + C_{4,2} x)(1 - x)^{C_{4,3}}} \quad (4.7)$$

Por simplicidad escribimos la ecuación (4.7) como $V_{AR}(x)$. Los parámetros $C_{4,k}$ están dados en la Tabla 4.3, y la isoterma de ajuste se muestra en la figura 4.5. El parámetro $C_{4,3}$ depende de la temperatura T , por ejemplo para $T = 80.2 \text{ K}$ encontramos $C_{4,3} = 0.50$.

4.1.3. Discusión

Hoy en día es bien reconocido el éxito del modelo de Dubinin–Astakhov (DA), y de otros relacionados al proceso de llenado de poros, cuando se los emplea para estudiar de adsorción en sustratos que claramente están caracterizados como microporosos. Pero más allá de estos avances, también muchas veces interesa describir estructuras porosas más complejas como las que se presentan sobre las superficies de ciertos carbones, y esto requiere el desarrollo de métodos de análisis mas generales. En el punto 4.1.2 proponemos una descripción de la adsorción a través de múltiples etapas, y la utilizamos para estudiar dos carbones activados que tienen tanto micro como mesoporos, que poseen estructuras microporosas muy similares, a los efectos de poder entender las diferencias de la parte mesoporosa.

Considerando que la cantidad de gas adsorbido es el resultado de la contribución que se da a través de distintos mecanismos de adsorción a medida que la presión aumenta, propusimos analizar las isotermas como un proceso por etapas. De esta forma, cuando se analizan distintos rangos de presión, se obtienen “isotermas” parciales o locales, que las expresamos como $V_i(x, T, C_{i,k})$, donde x representa la presión relativa, T la temperatura y $C_{i,k}$ los parámetros asociados a cada aproximación.

Hemos probado que esta descomposición es capaz de describir tanto superficies gráficas (homogéneas), como superficies de carbones activados (heterogéneas), dado que los principales cambios de cada isoterma, V_i , quedan confinados en regiones, $x_i \leq x \leq x_{i+1}$.

En los sustratos heterogéneos, representados por los dos carbones activados (Tetrahedron y Norit), el resultado de la descripción de la adsorción por multi etapas da $V(x, T) = V_1(x, T, C_{1,k}) + V_3(x, T, C_{3,k}) = V_{DA}(x) + V_{mBET}(x)$ para Tetrahedron y $V(x, T) = V_1(x, T, C_{1,k}) + V_4(x, T, C_{4,k}) = V_{DA}(x) + V_{AR}(x)$ para Norit. Observándose que en ambos casos $V_{DA}(x)$ no puede describir toda la isoterma, pero da muy buen ajuste en el rango de bajas presiones. Para describir el comportamiento a presiones mas altas, se deben tomar en cuenta aquellos parámetros $C_{i,k}$ que están relacionados con lo que sucede a presiones intermedias, tales como: a) el grado de heterogeneidad (dado por el valor de $C_{1,3}$ en la aproximación de DA), b) la pendiente de la isoterma, y c) el ajuste distintas aproximaciones como pueden ser BET o CHI. Los resultados no solo permiten obtener los mejores ajustes de $V_i(x, T, C_{i,k})$ ($i > 1$), sino también el grado de movilidad de las moléculas adsorbidas y la estructura de la superficies mas allá del límite de los microporos.

A diferencia de la muy cuestionada descomposición estándar, llamada isoterma generalizada de adsorción (IGA), que consiste en proponer la isoterma como la integral del producto de una “isoterma” $V(x, T, q)$, dependiente de un parámetro local, q , por una función distribución $\rho(q)$, a determinar, la descripción por etapas propuesta en 4.2.2 está centrada en los procesos que realmente ocurren durante la adsorción, cuando la presión va aumentando, y no a una superposición matemática de curvas parametrizadas.

Otra de las ventajas de la descripción de la adsorción por etapas, es que permite: (1) estudiar distinto tipo de interfases que involucran desde sólidos con un solo tipo superficie simple hasta sistemas extremadamente complejos; (2) alcanzar los mismos resultados que los que se obtienen con los análisis clásicos, ya sea de multicapas (caso homogéneo) o de microporos (caso heterogéneo), en el rango de bajas presiones, y calcular magnitudes termodinámicas con por ejemplo el calor de adsorción; (3) explorar presiones intermedias, donde las aproximaciones BET, CHI o fractal pueden obtenerse a partir de las isotermas teóricas; (4) en el caso de sustratos mas complejos se puede seguir de la misma manera, y determinar como que procesos se dan dentro de los mesoporos, comprobando si hay adsorción multicapas, en el caso de superficies suaves, o estimar la intensidad de las fuerzas de atracción del sustrato y la movilidad de las moléculas en la superficie.

Para enfatizar tanto la consistencia como la potencialidad de este método de análisis, podemos agregar una observación adicional. Desde el punto de vista teórico, las conclusiones obtenidas son consistentes con los resultados de simulaciones Monte Carlo

del Conjunto Gran Canónico (MCGC) para la adsorción de metano en superficies gráficas y de nitrógeno en modelos que simulan carbones activados. En el último caso los carbones activados son simulados a través de moléculas poli aromáticas (MPA) con distinto número de anillos, para permitir tener en cuenta el grado de conectividad de los poros o la curvatura y tortuosidad de segmentos de grafenos con defectos. En estos casos las isothermas y calores de adsorción obtenidos empleando MPA pequeñas, y por lo tanto de mayor heterogeneidad, son consistentes con los resultados de Norit, mientras que Tetrahedron es representado mejor empleando MPA mas grandes que se parecen a superficies de grafeno.

4.2. Descripción teórica de la adsorción de moléculas aromáticas sobre grafeno

La adsorción de sustancias orgánicas en solución acuosa sobre superficies sólidas está determinada por las propiedades del adsorbato, del solvente y del adsorbente. Como los carbones poseen una gran capacidad de adsorción para los compuestos orgánicos, se los emplea muy frecuentemente como adsorbentes para remover dichos compuestos desde medios acuosos (Carrott, P. J. M. y Carrott-Ribeiro, M. M.; 1996; Hugi-Cleary, D. y Stoeckli, F.; 2000). Sin embargo, este tipo de adsorción es un proceso complejo y todavía hoy existen muchas dificultades para poder explicar completamente los resultados cuando se estudia la adsorción. La causa principal de estas dificultades surge del gran número de variables involucradas. El adsorbato, su naturaleza química, la solubilidad, tamaño y peso molecular, tipo de grupos funcionales, efectos de disociación, asociación y solvatación constituyen los principales factores que influyen en la adsorción. La estructura de los poros, la capacidad de adsorción y el carácter químico de los grupos superficiales caracterizan las propiedades de adsorción de una superficie sólida. Mas allá de la perspectiva global que se conoce de estos aspectos, la presencia competitiva de otros solutos y las moléculas del solvente, así como el potencial iónico y el pH de la solución que determinan la carga de la superficie del sólido, pueden afectar dramáticamente la adsorción. Esta complejidad del proceso de adsorción desde una fase líquida hace que su descripción teórica no sea para nada simple (Everett, D. H.; 1973; Brown, C. F. y Everett, D. H.; 1975; Everett, D. H. y Podoll, R. T.; 1979; Davis, J. y Everett, D. H.; 1983; Jaroniec, M.; 1983; Derylo-Marczewska, A. y Jaroniec, M.; 1987; Jaroniec, M. y Madey, R.; 1988; Enfremenko, I. y Sheintuch, M.; 2006; Terzyk, A. P. y col.; 2010).

Comenzaremos el abordaje del estudio de la adsorción de moléculas aromáticas (fenol y sus derivados), primero desde un enfoque teórico, pero con suficiente grado de realismo, en el sentido de tomar en cuenta los diferentes aspectos involucrados en este proceso.

Como primera aproximación comenzaremos discutiendo los aspectos geométricos y energéticos de la adsorción de moléculas aromáticas sobre una superficie de grafito, empleando los resultados de simulaciones Monte Carlo y la aproximación Gran Canónico (MCGC). Luego, usaremos el método PM3 para describir la interacción entre diferentes compuestos fenólicos y superficies de grafeno oxidadas (SGO), verificando estos resultados con cálculos de teoría del funcional de la densidad (DFT). En estos

casos, el sustrato fue representado usando una molécula de coroneno. Por último, efectuamos cálculos, dentro del formalismo DFT, incorporando la presencia de distintos solventes (a través de el modelo de polarización continua, PCM). En algunos de estos sistemas, también realizamos simulaciones de dinámica molecular.

4.2.1. Aspectos geométricos y energéticos

Dada la complejidad teórica de la adsorción de moléculas aromáticas (MA) sobre superficies de carbón, la misma requiere un análisis sistemático de todos los elementos involucrados. Para cualquier cálculo de la interacción entre un sólido y una MA, es necesario establecer o desarrollar un modelo que describa a ambos, sustrato y molécula. Para comenzar, comenzamos considerando un sustrato de grafito.

Desde el punto de vista del sustrato, el cálculo de la interacción entre cada partícula (átomo) que constituye la MA y el sólido, se acostumbra usar el potencial $10-4-3$ de Steele, donde los parámetros de interacción se obtienen usando las reglas de combinación de Lorentz–Barthelot. Este potencial puede incluso incluir un factor de corrugación para considerar las variaciones periódicas en la superficie. El caso extremo sería la descripción exacta, cuya complejidad requiere una descripción Mecano Cuántica de un arreglo semi infinito de átomos de carbono. La situación intermedia es un modelo Mecano Cuántico Semiempírico (MCS) para las interacciones MA–grafito, en la cual la superficie se representa por una molécula poliaromática plana (coroneno), dada sus características químicas similares. Estos cálculos pueden hacerse empleando métodos PM3 semiempíricos (ver Figura 4.6).

Del lado de la molécula, la primera aproximación que se acostumbra emplear es suponer que es esférica. Aunque esta aproximación no es totalmente correcta, en muchos casos los resultados obtenidos de las simulaciones numéricas resultan aceptables. Sin embargo el grado de simplicidad teórica y computacional, alcanzado con este tipo de aproximación, lleva a una pérdida de información si se toman en cuenta los efectos generados por la orientación del adsorbato en la superficie del sólido. Esto puede resultar muy relevante cuando el adsorbato es poliatómico. El caso extremo de la solución exacta es obviamente extremadamente complejo, pues involucra el uso de descripciones mecano-cuánticas de las moléculas del adsorbato, del sólido y de las respectivas interacciones. La situación intermedia es suponer que las moléculas son rígidas, y que cada átomo es un centro o sitio de interacción. Esto hace posible analizar los efectos de las orientaciones relativas entre adsorbente y adsorbato. En este caso, los

cálculos pueden efectuarse empleando métodos AM1 (los métodos estándar de cálculos, tales como Gaussian, están disponibles en softwares comerciales). Esto asegura que la estructura de la MA empleada en las simulaciones reproduce tanto la geometría como las interacciones electrostáticas. Otro tema es optimizar las configuraciones moleculares empleando el método PM3 para describir las interacciones (para calcularlas existen distintos softwares comerciales disponibles, tales como HyperChem). En estos casos, los resultados pueden verificarse con cálculos DFT empleando el funcional PW91 para intercambio y correlación con bases reducidas para la molécula de fenol.

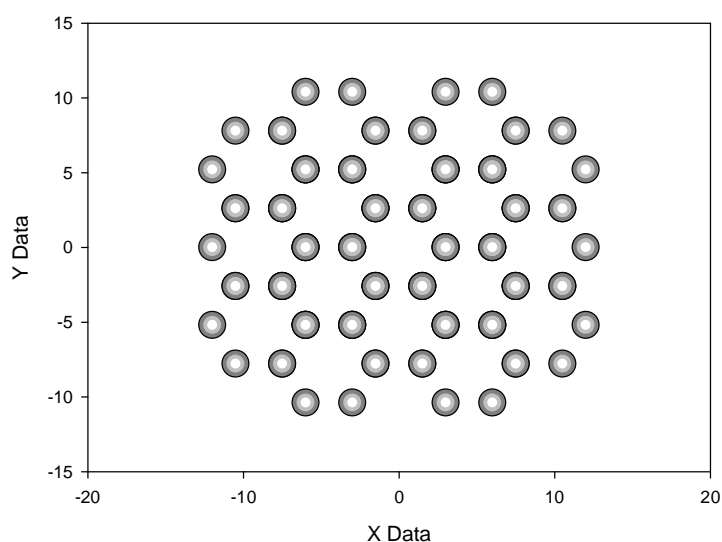


Figura 4.6. Molécula poli aromática plana que representa una superficie de grafito.

Discutiremos los resultados que pueden obtenerse si se combinan los distintos tipos de aproximaciones, tanto del lado del sustrato como del lado de la molécula. Como primer ejemplo, mencionamos el caso de fenol sobre grafito, cuando se considera rígidas a las MAs, con los parámetros obtenidos empleando el método AM1 y sus interacciones con el sustrato se calculan a través del potencial 10–4–3 de Steele (Bertoncini, C. y col.; 2002). Para la adsorción física de fenol, existen estudios efectuados mediante simulaciones computacionales empleando el método MCGC. Los sitios en la superficie de grafito que dominan la adsorción son los centros de los hexágonos de carbono (center) y entre dos átomos de carbono (saddle). La energía de interacción entre las moléculas adsorbidas fue calculada tomando en cuenta la energía electrostática. Las contribuciones de la energía de dispersión se obtuvieron con el potencial 6–12 de Lennard–Jones. Las fluctuaciones en la energía gas sólido se deben fundamentalmente a

las contribuciones oxígeno carbono (del grafito). Las interacciones laterales son atractivas por las componentes electrostáticas de las interacciones de pares O–H y C–H. Además, las C–H compensan las interacciones repulsivas H–H. La orientación relativa de las moléculas de fenol puede explicarse en base a los potenciales de interacción. En principio, no existe evidencia que el momento dipolar de la molécula de fenol provoque algún efecto, o determine la estructura de la capa adsorbida. La interacción del fenol con el grafito no es suficientemente fuerte para formar una estructura regular al menos en el rango de temperaturas estudiado (250 – 350 K). La orientación neta del fenol sobre la superficie refleja el equilibrio entre las energías de interacción laterales y las de gas–sólido.

La energía total tiende a 25–30 kJ/mol en el límite de la multicapa, y dicho valor es menor que la entalpía de vaporización. El calor de adsorción estimado, a cubrimiento nulo, es 35 kJ/mol. Cuando se completan dos capas, el 50% la energía de adsorción total es por interacciones laterales. Con las isothermas obtenidas a través de los algoritmos MCGC, vemos que la capa adsorbida no muestra ningún orden aún a las más bajas temperaturas que se analizaron. El espesor de dicha capa resultó de 0.744 nm. Las distribuciones de las moléculas, tomando en cuenta las interacciones laterales, son casi independientes de la temperatura.

4.2.2. El efecto de los grupos superficiales

Algunas de las propiedades de los carbones, como adsorbentes, se basan en su composición química (ver Introducción pag. 86). En el grafito, con una estructura altamente ordenada, la adsorción se produce básicamente por las componentes dispersivas de las fuerzas de van der Waals. Sin embargo, las imperfecciones que muestran los arreglos de grafeno en los carbones activados genera la aparición de valencias no saturadas y electrones no apareados, que son responsables de la gran afinidad con moléculas polares o de fácil polarización. Este desorden también provoca un aumento en la cantidad de heteroátomos (oxígeno, hidrógeno, etc.). De manera que la presencia de grupos superficiales, que contienen hidrógeno y oxígeno en proporciones molares de hasta 30% y 15%, respectivamente, es muy común y cambian significativamente las propiedades adsorbentes de los carbones activados. Estos grupos pueden provenir del mismo material original, o pueden ser introducidos durante el proceso de activación, o en el tratamiento de las muestras, después de ser activadas.

Los grupos oxigenados son los más importantes a la hora de definir las características y el comportamiento de la superficie de un carbón activado como adsorbente. En los bordes del grafeno, donde termina el plano, hay grandes cantidades de átomos con valencias no saturadas y electrones sin aparear. En el caso del grafito, la relación de átomos del borde es muy baja con respecto a los del plano en sí, y por lo tanto la adsorción de oxígeno es muy baja. Pero en contraste con esto, en los carbones activados microcristalinos (no grafitizables) hay una proporción mucho mayor de átomos en bordes, y por lo tanto, mayor capacidad de adsorción de oxígeno.

Con ayuda de técnicas espectroscópicas se ha podido estudiar en detalle la naturaleza de estos grupos superficiales. Hoy día, se aceptan los siguientes resultados (ver Introducción pag. 53):

- La introducción de grupos superficiales ácidos provoca la remoción de los electrones π de la matriz de carbón y provoca, en promedio, una disminución de la energía de los sitios de adsorción (Salame, I. I. y Bandosz, T. J. B.; 2003).
- La oxidación provoca un aumento del número de grupos carboxilo; la adsorción física es afectada por el debilitamiento de las interacciones entre el anillo benceno del fenol y el plano basal del grafito (Moreno-Castilla, C.; 2004).
- Los grupos carboxilo inhiben la adsorción de fenol y aumentan la afinidad del carbón con el agua, de manera que las moléculas del solvente bloquean algunos microporos. Este efecto puede explicarse si la adsorción de fenol esta gobernada por interacciones de dispersión π - π entre el plano basal del carbón y el anillo aromático del adsorbato. El oxígeno se enlaza a los electrones localizados en los bordes del grafito y, por lo tanto, los quita del sistema de electrones π del plano basal. Como consecuencia se debilita la interacción π - π (Dabrowski, A. y col.; 2005).

Si se intenta describir la interacción entre las MAs y el sustrato sólido, es necesario considerar las características de ambos. Desde el punto de vista del sustrato, según sea o no un carbón activado, se hará necesario tomar en cuenta la presencia de grupos superficiales, dada que el aumento en la acidez de la superficie, debido a su oxidación, disminuirá la cantidad de MAs adsorbidas desde una solución acuosa (Radovic, L. R. y col.; 1997, 2000).

Por supuesto que esta situación no podrá tomarse en cuenta si se pretende representar al sustrato como un simple apilamiento de capas de grafeno. Una forma de solucionar y poder considerar las interacciones con más detalles es, por ejemplo, simulando al

sustrato con racimos de moléculas aromáticas (Albesa, A. G. y Vicente, J. L.; 2008). Empleando métodos semi empíricos, y determinando los niveles HOMO (mayor orbital molecular ocupado) y LUMO (menor orbital molecular desocupado) de un modelo de racimo aromático sin sustitución y, usando el mismo racimo, pero adicionándole grupos fenólicos y carboxílicos, se encontró que los grupos que aceptan electrones (carboxilos) disminuyen los niveles HOMO y LUMO, mientras que los grupos que proveen electrones aumentan los dichos niveles, siempre respecto al racimo original (Tamon, H. y Okazaki, M.; 1996).

Se estudiaron estos sistemas con el método PM3 para describir la interacción entre las MAs y el grafeno oxidado (GO), usando HyperChem (HyperChem, 2002) para los cálculos. Los resultados también fueron verificados con cálculos DFT, empleando el funcional PW91 para el intercambio y correlación, con conjuntos base reducidos para la molécula de fenol y una molécula de coroneno como sustrato. Los resultados mostraron un buen acuerdo con los obtenidos a partir de PM3.

En la figura 4.7 se muestran las MAs empleadas, y en la Figura 4.8 las correspondientes superficies.

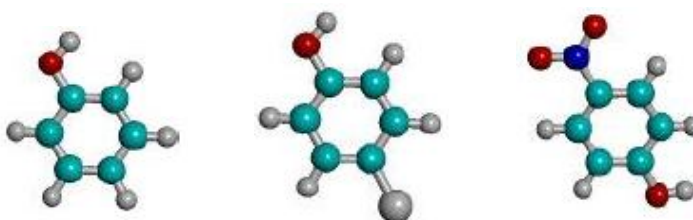


Figura 4.7. Moléculas aromáticas empleadas: fenol, p-clorofenol, y p nitrofenol.



Grafeno 1

Grafeno 2

Grafeno 3



Grafeno 4

Grafeno 5

Grafeno 6

Figura 4.8. Las seis superficies de grafeno empleadas. Los átomos rojos representan el oxígeno

La geometría de los complejos GO–MA fueron optimizados empleando un gradiente de 0.001 Kcal/Å. La energía de interacción ΔE fue calculada de la siguiente ecuación:

$$\Delta E = E(\text{GO-MA}) - [E(\text{GO}) + E(\text{MA})] \quad (4.8)$$

donde $E(\text{GO-MA})$, $E(\text{GO})$, y $E(\text{MA})$ son las energías de los complejos, de los GOs y las MAs, respectivamente.

En la figura 4.8, el Grafeno 1 (G1) corresponde a la superficie limpia (sin grupos superficiales), y las restantes superficies, desde Grafeno 2 (G2) a Grafeno 6 (G6), corresponden a $-\text{OH}$, $=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, y $-\text{OR}$, respectivamente. En la Tabla 4.4, mostramos las energías de interacción que se obtienen a partir de la ecuación (4.8).

Tabla 4.4. Energías calculadas para los distintos complejos.

KJ/mol	Fenol	p-clorofenol	p-nitrofenol
Grafeno 1 (G1)	- 1.89	- 2.13	- 2.89
Grafeno 2 (G2)	- 1.88	- 2.12	- 3.10
Grafeno 3 (G3)	- 1.16	- 4.29	- 2.16
Grafeno 4 (G4)	- 1.94	- 2.18	- 2.78
Grafeno 5 (G5)	- 2.79	- 1.86	- 3.80
Grafeno 6 (G6)	- 2.31	- 2.20	- 2.88

Según nuestros cálculos, para el caso del fenol, no observamos diferencias significativas en las energías de adsorción frente a la presencia de grupos ácidos, que deberían remover los electrones del plano basal, suponiendo que la interacción de estos electrones con los electrones π del anillo aromático del fenol debería gobernar el proceso de adsorción. Quizás esto sucedería si hubiera muchos más de estos grupos en los bordes del grafeno, o más fenoles que compitieran por los electrones π del plano basal. En contraste, el caso de los grupos carbonilos es bastante diferente, pues las energías de adsorción calculadas, muestran una clara ventaja para la adsorción de fenol en presencia de estos grupos superficiales (G5). De acuerdo a Mattson y colaboradores (Mattson, J. S. y col.; 1969), esto puede ocurrir porque el fenol se adsorbería sobre los carbonos a través de un mecanismo donador-aceptor, con los grupos carbonilos de la superficie actuando como dadores de electrones y el anillo aromático del fenol como aceptor, sin considerar que los grupos carbonilos puedan pasar a carboxilos por oxidación, dado que G5 es una superficie básica. Si seguimos el análisis sobre la formación de complejos donador-aceptor con los anillos aromáticos de los compuestos fenólicos sobre los sitios básicos de la superficie de carbón (que predominan cuando el contenido de oxígeno es bajo), podemos comparar el comportamiento del fenol, el nitrofenol y el clorofenol. Teniendo en cuenta que el aumento del carácter básico de la superficie de los carbonos activados favorece la formación de estos complejos, hecho que resulta concomitante con el aumento de los valores de afinidad relativa, podemos comparar los cambios en la energía de adsorción entre G5 y G1 para los siguientes compuestos fenólicos (ver la Tabla 4.4), podemos observar que estas tienen el mismo orden que la afinidad relativa:



La tendencia general es que a medida que aumenta el carácter básico del sustrato, aumenta la energía de interacción. El orden para la capacidad de adsorción sigue el aumento de la basicidad de la muestra: $G2 > G3 > G4 > G5 > G6$. En otras palabras, los racimos más básicos presentan los mejores mecanismos de adsorción de los compuestos aromáticos observados, hecho que coincide con los resultados experimentales existentes en la literatura (Villacañas, F. y col.; 2006).

Luego de optimizar la geometría, se encuentra que la configuración preferida es cuando las Mas están orientadas como una T, formando un ángulo de 90° con la superficie de grafeno. Los grupos $-OH$ de las molécula de fenol y p – clorofenol están orientados formando ángulos de 30° con la superficie de grafeno. Las moléculas de nitrofenol muestran una competencia entre los grupos $-NO_2$ y $-OH$, y la orientación es similar a la del fenol en los sustratos G2, G5 y G6, pero los sitios de adsorción son diferentes, mientras que en los otros casos, las orientaciones son con los grupos $-NO_2$ interactuando con los bordes de la superficie (como el nitrobeneno).

La configuración que se alcanza entre las moléculas y los racimos modelados no propicia la dispersión $\pi-\pi$, por lo que se puede concluir que esta no podría ser al menos la única interacción presente. Para estos sistemas, el método PM3 provee una herramienta de bajo costo computacional que permite obtener resultados del mismo orden que el que muestran los métodos DFT y en buena concordancia con la información experimental, en los casos que esta existe.

Hay dos resultados experimentales que no coinciden con nuestras conclusiones. Primero, aún en ausencia de grupos carbonilos, la adsorción de fenol desde soluciones acuosas esta afectada por otros grupos superficiales (suponiendo condiciones normales –“oxy”–, cuando el contenido de oxígeno no es muy bajo), y el segundo que está probado que la presencia de grupos carboxilos reduce realmente la cantidad de fenol adsorbido. ¿Qué elementos no hemos tomado en cuenta en nuestros cálculos?. Al menos uno de ellos, y muy importante cuando se consideran bajas concentraciones de compuestos fenólicos, es obviamente la presencia del solvente. El efecto del solvente se considerará en el próximo punto.

4.2.3. El efecto del solvente

No solo las moléculas de fenol sino también las de agua están presentes sobre la superficie de los carbones activados. Por lo tanto, la competencia entre fenol y agua también debe ser tomada en cuenta cuando se quiere calcular la adsorción de las primeras ((Dabrowski, A. y col.; 2005). Aún cuando los cálculos hechos en la sección anterior no dan relevancia al papel de los grupos superficiales carboxilos, para inhibir la adsorción de fenol por remoción de los electrones π del plano basal, no podemos decir lo mismo acerca de la adsorción de agua.

Además, el agua es muy sensible a la presencia de grupos ácidos sobre la superficie; es bien conocido el enlace de las moléculas de agua a los grupos funcionales oxidados por uniones puente de H (Coughlin, R. W. y Ezra, R. S.; 1968), y por lo tanto las moléculas de agua adsorbidas por estos grupos se convierten en centros de adsorción secundarios, que a su vez retienen otras moléculas de agua por uniones puente de H, y como resultado los complejos asociados con el agua evitan la migración de las moléculas de fenol a una gran parte de la superficie.

Sintetizando todos estos hechos, concluimos que el mecanismo de adsorción de fenol no está determinado solamente por “interacciones π - π ” (Salame, I. I. y Bandosz, T. J. B.; 2003) y formación de complejos “donor-aceptor”, sino también por los llamados “efectos del solvente”. En general no se toma en cuenta que estos efectos actúan simultáneamente durante la adsorción y modifican fuertemente las propiedades de adsorción de los carbones respecto al fenol.

Más allá de las restricciones que tiene cualquier modelo virtual de un carbón activado, tampoco se pueden considerar los efectos del solvente tomando el caso de un único solvente; mas bien se deben tratar de contrastar los resultados que se obtienen cuando se consideran otros solventes con distintas propiedades, de la misma forma que se lo hace experimentalmente.

Tomando como meta lo que se mencionó respecto a los efectos de los grupos superficiales en la adsorción de MAs, se deberá tener en cuenta la presencia del solvente, y ver si esta confirma o modifica los resultados previos. Se analizó la adsorción de fenol sobre carbones activados modelados con racimos de MAs (ver Figura 4.9), empleando diferentes solventes: etanol, agua, hexano, benceno, y sin solvente. Los cálculos se efectuaron empleando DFT con PW91, un conjunto base 6-21G (d,p) y el software Gaussian. Los solventes se simularon con el modelo de polarización continua.

Para analizar los efectos del solvente en forma explícita, se efectuaron simulaciones de dinámica molecular. Las simulaciones se realizaron en una celda rectangular, con condiciones periódicas en los tres ejes. Los carbones activados se simularon mediante tres racimos que contenían tres grupos funcionales carboxilos cada uno (ver Figura 4.9). Los solventes fueron agua y ciclo hexano. Los tiempos de simulación fueron de 100 ps a 300 K. La temperatura se mantuvo constante con la celda en contacto con un baño térmico. El paso temporal se estableció en 0.001 ps. El tamaño del sistema fue de 10^3 nm³ (ver Figura 4.10)

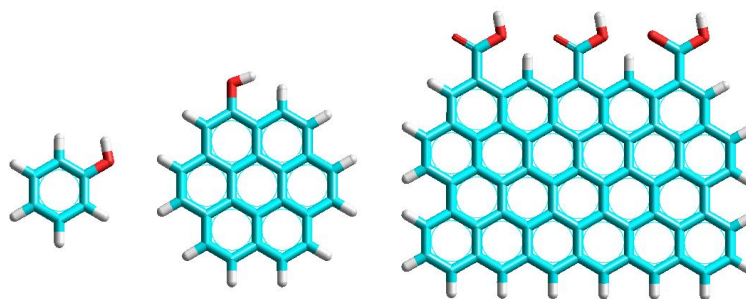


Figura 4.9. Racimos empleados en los cálculos DFT y las simulaciones de dinámica molecular.

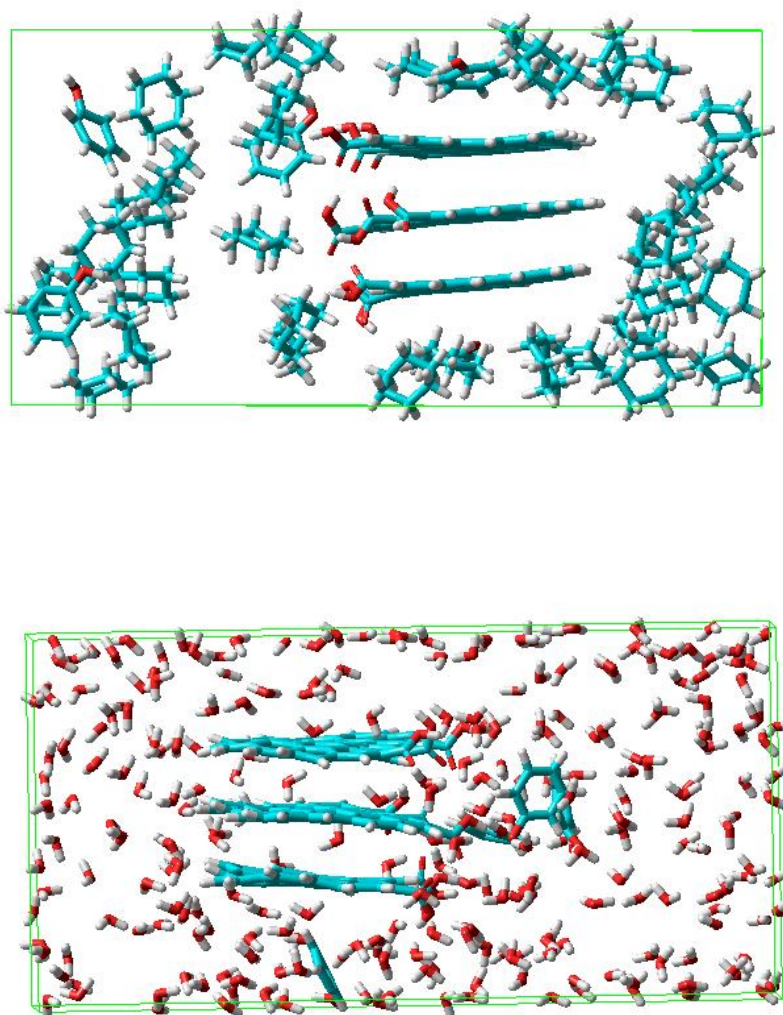


Figura 4.10. Celdas de simulación empleadas en dinámica molecular (para que las figuras fueran más claras se quitaron de la celda algunas de las moléculas del solvente).

Para los cálculos de dinámica molecular, se agregó al software un término para ajustar las velocidades, manteniendo el sistema cerca de la temperatura deseada. Durante las simulaciones a temperatura constante, las velocidades son ajustadas en cada paso temporal (Berendsen, H. J. C. y col.; 1984). Las energías obtenidas, en la Tabla 4.5, muestran que a medida que las constantes dieléctricas de los solventes aumentan, las energías de interacción entre los racimos y las moléculas de fenol disminuyen, el agua y el etanol son las de energías mas positivas.

Tabla 4.5. Energías de adsorción calculadas con DFT.

Solvente	Vacío	Agua	Etanol	Benceno	Ciclohexano
Energía adsorción KJ/mol	- 2.86	1.61	1.16	- 0.76	- 0.84

Aunque en la mayoría de los trabajos reportados, nunca se niega el papel que juega el agua, a través de las uniones hidrógeno en los complejos asociados al agua, que evitan la migración de las moléculas de fenol a una gran parte de la superficie activa, esta posibilidad muchas veces es subestimada. Para explorar aún mas este punto también analizamos los tiempos de residencia de las moléculas de fenol en las proximidades de los grupos carboxílicos (ver Figura 4.11), para comparar el agua con otro solvente (ciclohexano).

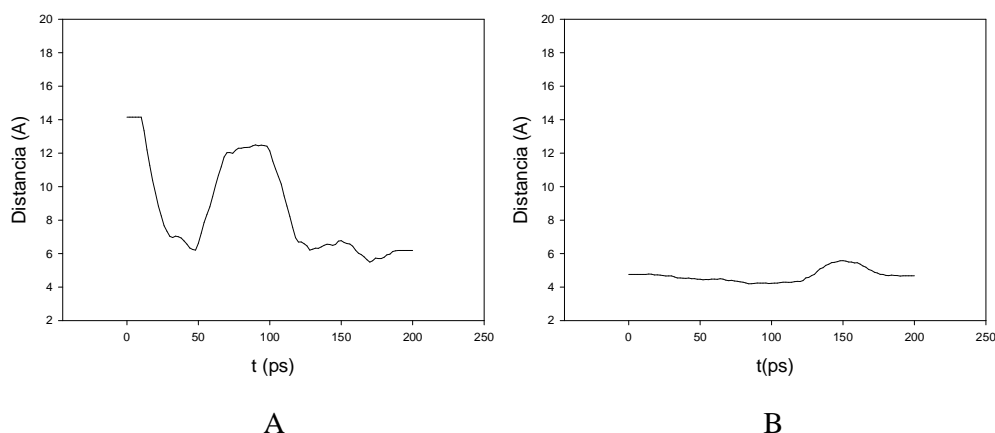


Figura 4.11 Tiempo de residencia de la molécula de fenol cerca de la superficie de un carbón activado (A: solvente agua, B: solvente ciclohexano)

En la Figura 4.11 se muestra la distancia entre dos moléculas de fenol y la superficie en función del tiempo para los dos solventes considerados. Vemos que en el caso del fenol en ciclohexano, la movilidad es mayor que en el agua, aunque los tiempos de residencia son relativamente largos, lo que nos dice que las interacciones tipo puente hidrógeno juegan un papel importante en la adsorción. Esto puede deberse a la gran interacción del fenol con el agua, y explicaría porqué los complejos formados a partir del agua, inhibirían la migración de las moléculas orgánicas hacia una gran porción de la superficie activa.

Al menos como una primera aproximación, ante la afirmación que la adsorción de las moléculas de fenol se realiza en posición paralela a la superficie, podemos decir que cuando el fenol se adsorbe desde una solución acuosa y un solvente polar, el principal mecanismo de adsorción no serían las interacciones π - π , sino otro tipo de mecanismos. Aunque estos resultados no responden específicamente a la pregunta de cuál es el mecanismo de adsorción del fenol, la afirmación de que son las interacciones π - π , debería cuestionarse seriamente.

4.2.4. Discusión

A pesar de los numerosos argumentos que se han presentado sobre cuál es el papel que juega cada una de las interacciones, la discusión sobre cuál es el mecanismo principal continúa hasta hoy día. Para el caso del fenol, la mayoría de los investigadores coinciden en que la adsorción, llevada a cabo en soluciones sin buffer, pueden ocurrir, en forma simultánea, distintos tipos de interacciones superficie-fenol, pero la pregunta sobre qué peso asignarle a cada una, permanece sin una clara respuesta.

Cuando se estudian, en particular, compuestos fenólicos, tres tipos de interacciones han sido propuestas, a saber, (1) efectos de dispersión entre el anillo aromático fenólico y los electrones π de la estructura de grafeno, (2) interacciones donador-aceptor entre el anillo aromático fenólico y los grupos superficiales con oxígeno, y (3) atracciones y repulsiones electrostáticas entre los iones presentes. Aunque algunos investigadores aceptan que la disminución en la cantidad de fenol adsorbido (Terzyk, A.P.; 2003), después de la oxidación del carbón, se debe al pasaje (oxidación) de los grupos carbonilos a carboxilos, y como resultado no permite la formación de complejos electrónicos donador-aceptor. Hoy en día se piensa que el mecanismo donador - aceptador no

es la fuerza principal, en la adsorción de compuestos aromáticos sobre carbones activados (Salame, I. I. y Bandosz, T. J. B.; 2003).

Respecto al punto (1), podemos decir que si el fenol se adsorbe en forma plana sobre las capas de grafeno, las fuerzas que gobiernan la adsorción deben ser interacciones de dispersión π - π entre el anillo aromático del fenol y la estructura aromática de las capas de grafeno. De esta forma, se propuso que los grupos ácidos, localizados en los bordes de los planos basales, remueven a los electrones π del sistema, creando huecos positivos en la banda de conducción p de los planos del grafito (Bertoncini, C. y col.; 2002). Esto provocaría un debilitamiento de las interacciones entre electrones π del anillo aromático del fenol y los electrones π del plano basal, reduciendo de esta forma la cantidad de fenol adsorbido. Sin embargo, estos argumentos tienen al menos dos puntos débiles: En primer lugar, se supone a priori que el fenol se adsorbe en forma plana. En segundo lugar, la proporción de átomos en los bordes es muy pequeña respecto a los átomos en el seno de la superficie, y por lo tanto la adsorción de oxígeno sería muy baja. Los resultados mostrados en el punto 4.2.2, confirman esta última hipótesis.

Aunque este problema podría soslayarse argumentando que, en los carbones activados (no grafitizables), existe una gran proporción de átomos en los bordes y por lo tanto la capacidad para adsorber oxígeno debería ser mayor, la hipótesis que las moléculas se adsorben en forma plana sobre la superficie también va en contra de los cálculos mecano cuánticos. La importancia de este punto se confirma a través del papel crucial, que numerosos investigadores le asignan, a la orientación de las moléculas respecto a la superficie, cuando se desea estudiar su adsorción (Salame, I. I. y Bandosz, T. J. B.; 2003).

Los cálculos de punto 4.2.3, muestran la importancia de la presencia de agua en el proceso de adsorción, confirmando que cuando el fenol se adsorbe, desde una solución acuosa, con un solvente polar, la forma principal de adsorción no debería ser a través de las interacciones π - π , sino por otros mecanismos. Aunque los resultados no nos dicen específicamente, cual sería el principal mecanismo de adsorción, resulta evidente que las interacciones π - π no pueden desempeñar ese papel. Por ejemplo, hace un tiempo, se propuso como mecanismos de adsorción, tanto a las interacciones de dispersión π - π entre el anillo aromático del fenol y las capas de grafeno, como las uniones puente de H entre el agua y los grupos carboxilos de la superficie. Esto se debe a que las moléculas de agua, adsorbidas en estos sitios con oxígeno, se convierten en centros de adsorción

secundarios, para retener otras moléculas de agua mediante uniones puente de H. Como resultado de todo esto, se generan complejos formados con agua que inhibe la migración de las moléculas orgánicas hacia gran parte de la superficie con capacidad de adsorción (superficie activa).

4.3. Adsorción de fenol sobre los carbones activados

Los intentos para modelar fenómenos de adsorción, en el caso de los compuestos fenólicos en carbón activado, se han centrado principalmente en el uso del modelo de Freundlich y Langmuir. Aunque la adsorción de fenol ha sido adecuadamente representada por ambos modelos, existe, sin embargo, cierto desacuerdo en la literatura acerca de la aplicabilidad de uno u otro modelo. Por ejemplo, en algunos casos, la adsorción de clorofenoles ha sido satisfactoria utilizando un tratamiento de Freundlich, mientras que el modelo de Langmuir proporciona un mal ajuste y sólo era aplicable en el caso de fenol. En completo contraste, la adsorción tanto de fenol y clorofenoles se ha demostrado que ajustan al modelo de Langmuir.

La aparente inconsistencia en los resultados puede atribuirse a la naturaleza intrínseca del carbón activado y las proporciones de adsorbato/adsorbente que se consideraron, mientras que el rigor estadístico que se aplica para asegurar la adhesión a un modelo particular difiere en la mayoría de los casos.

Asimismo hay que tener en cuenta que el modelo de Freundlich, si bien se trata de una ecuación empírica, por una parte tiene la ventaja de introducir la heterogeneidad de la superficie y dar buenas reproducciones de los datos experimentales en sistemas líquido-sólido, no presenta un límite finito cuando la concentración es suficientemente alta, y por lo tanto, en general es válida en rangos de baja concentración de equilibrio. Por otra parte existe una propuesta hecha por Sips (Hamdaoui, O. y col., 2007b; Do, D. D., 1998; Foo, K.Y. y Hameed, B.H., 2010), que resulta de una combinación de los modelos de Freundlich y de Langmuir, que se conoce también como modelo Langmuir-Freundlich.

4.3.1. Isotermas de adsorción.

Para los dos carbones activados, Norit y Tetrahedron, se determinaron las isotermas de adsorción de fenol, diluido en solución acuosa, a las temperaturas de 293 K, 303 K y 313 K, asegurándose la reproducibilidad mediante la repetición de las mismas al menos dos veces. Se emplearon para este análisis, los datos de las concentraciones de equilibrio de las isotermas a cada temperatura y prueba de varianza (ANOVA) de un factor. Para cada serie de repeticiones a 293 K, 303 K y 313 se concluye, del análisis del estadístico F, que no existen resultados significativamente diferentes entre las repeticiones ($F_{\text{calc.}} < F_{\text{crítico}}$), siendo en todos los casos, las varianzas similares, con $\alpha = 0.05$. Las concentraciones iniciales de fenol variaron desde 0.10 a 0.60 mol L⁻¹ y las

masas de carbón fueron de (0.3000 ± 0.0005) g. El pH de las soluciones iniciales y de equilibrio fue de 5.3 ± 0.2 . El pH del blanco fue de 6.50. (ver Materiales y Métodos pags. 148 y 150).

A continuación se muestran las isothermas experimentales, obtenidas a las 3 temperaturas mencionadas para ambos carbonos activados:

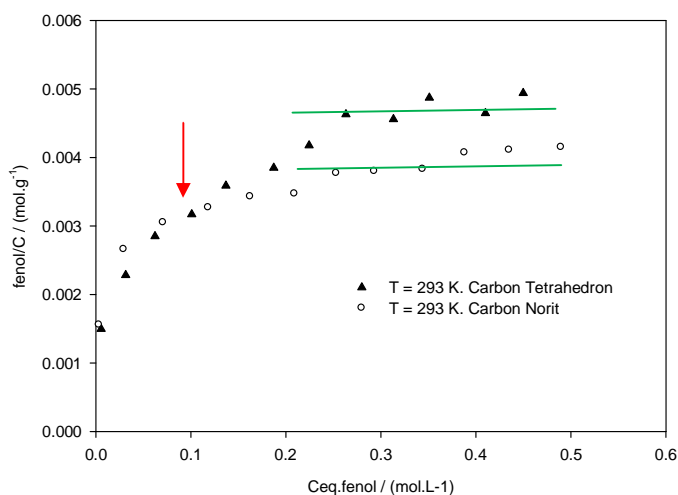


Figura 4.12. Isothermas de adsorción experimental de fenol en carbonos activados Tetrahedron y Norit a 293 K

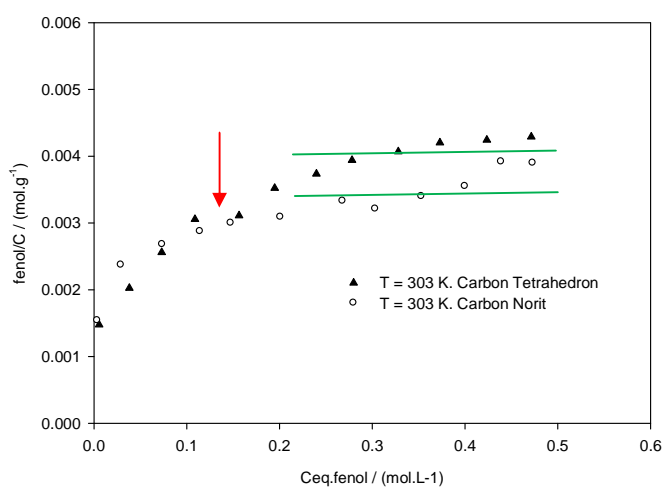


Figura 4.13 Isothermas de adsorción experimental de fenol en carbonos activados Tetrahedron y Norit a 303 K..

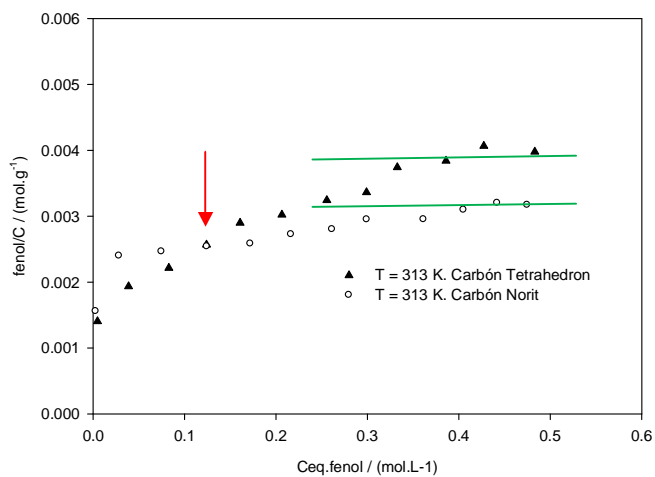


Figura 4.14. Isotermas de adsorción experimental de fenol en carbones activados Tetrahedron y Norit a 313 K.

4.3.2 Ajustes de Freundlich en función de la concentración

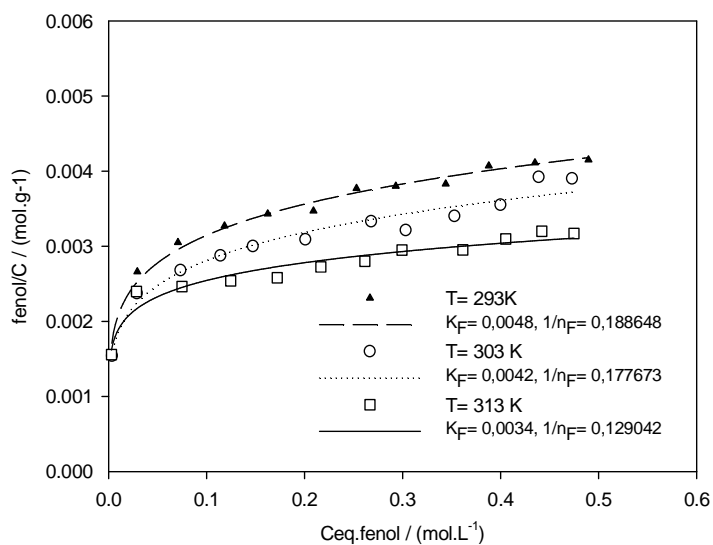


Figura 4.15. Ajuste de Freundlich de la isoterma de adsorción de fenol en carbón activado Norit.

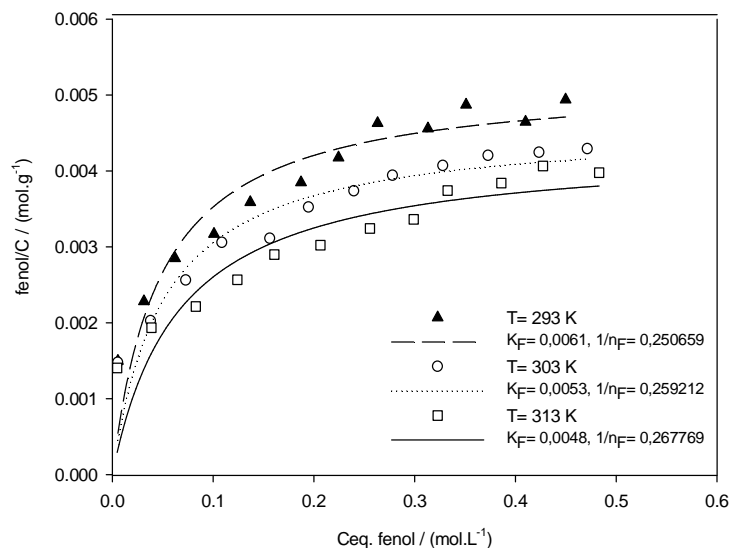


Figura 4.16. Ajuste de Freundlich de la isoterma de adsorción de fenol en carbón activado Tetrahedron.

Como se puede observar en las figuras 4.12, 4.13 y 4.14, la cantidad adsorbida disminuye con el aumento de la temperatura en todo el rango de concentraciones. Las isothermas en todas las temperaturas son crecientes, pasando de un aumento más rápido (a bajas concentraciones) a uno más lento hasta alcanzar casi una meseta (líneas verdes indican la meseta a altas concentraciones). Por otra parte se observa a todas las temperaturas, que a muy bajas concentraciones ($C_{eq} < 0.1 \text{ mol/L}$) la cantidad de fenol adsorbido es mayor en Norit que en Tetrahedron, pero a partir de dicho valor se invierten este comportamiento y termina Tetrahedron adsorbiendo más fenol que Norit (flecha roja indica punto de corte en ambas isothermas). De esta manera, se presentan dos panoramas claves mirando la distribución de puntos experimentales: 1) la región de la meseta a C_{eq} altas y 2) el entrecruzamiento de las isothermas en las tres temperaturas estudiadas a C_{eq} bajas.

En las Figuras 4.15 y 4.16 se muestran las isothermas de adsorción de Norit y Tetrahedron, respectivamente, para las tres temperaturas mencionadas, empleando el ajuste de Freundlich en todo el rango de concentraciones.

Las gráficas también dan cuenta que el modelo de Langmuir no puede representar un buen ajuste para los datos experimentales de adsorción en solución acuosa, como por

otra parte es de esperar debido a la heterogeneidad de los carbones activados empleados. Por lo tanto se buscó un ajuste empleando el modelo de Freundlich

$$n = K_F \cdot C_{eq}^{1/n_F} \quad (4.9)$$

donde, como se señaló en 1.4.1, n es la cantidad adsorbida en el equilibrio (mol.g⁻¹), C_{eq} es la concentración del adsorbato en el equilibrio (mol. L⁻¹), K_F es un parámetro asociado a la capacidad de adsorción relativa del adsorbente y n_F da cuenta de la intensidad de la adsorción.

Tanto K_F como n_F dependen de la temperatura. Esta dependencia no debe extrapolarse fuera de su rango de validez.

Tabla 4.6. Valores de K_F y $1/n_F$ de Freundlich en todo el rango de concentraciones

Norit	K_F	$1/n_F$	Tetrahedron	K_F	$1/n_F$
$T = 293 K$	0.0048	0.19	$T = 293 K$	0.0061	0.25
$T = 303 K$	0.0042	0.18	$T = 303 K$	0.0053	0.26
$T = 313 K$	0.0034	0.13	$T = 313 K$	0.0048	0.27

Cuando se calculan los parámetros K_F y $1/n_F$ correspondientes al modelo de Freundlich en todo el rango de concentraciones, en la Tabla 4.6 vemos que para Tetrahedron $1/n_F$ decrece con la temperatura para Norit, pero crece para Tetrahedron, en lugar de tener ambos el mismo comportamiento. Además tenemos en cuenta que el ajuste a medida que aumenta la concentración, , tampoco es bueno, sobre todo en Tetrahedron, como muestra la figura 4.16, resultado que no debería sorprender pues precisamente el modelo de Freundlich puede dejar de representar la adsorción cuando las concentraciones son mas elevadas. Por lo tanto restringimos las isothermas a un rango de concentraciones menores $C_{eq} < 0.25 \text{ mol L}^{-1}$.

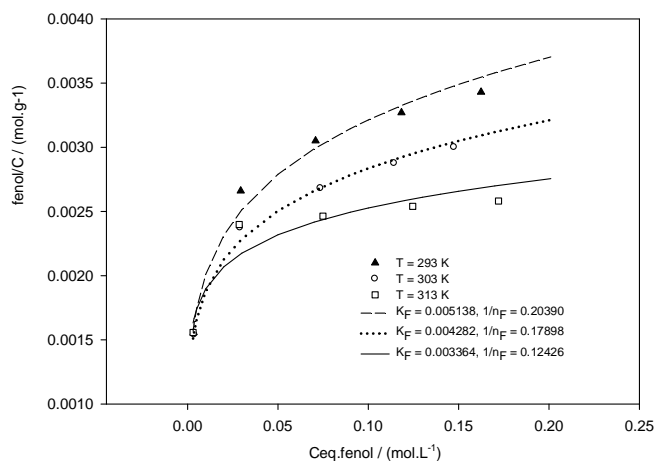


Figura 4.17. Ajuste de Freundlich de la isoterma de adsorción de fenol en carbón activado Norit (región de bajas concentraciones $C_{eq} < 0.25 \text{ mol L}^{-1}$)

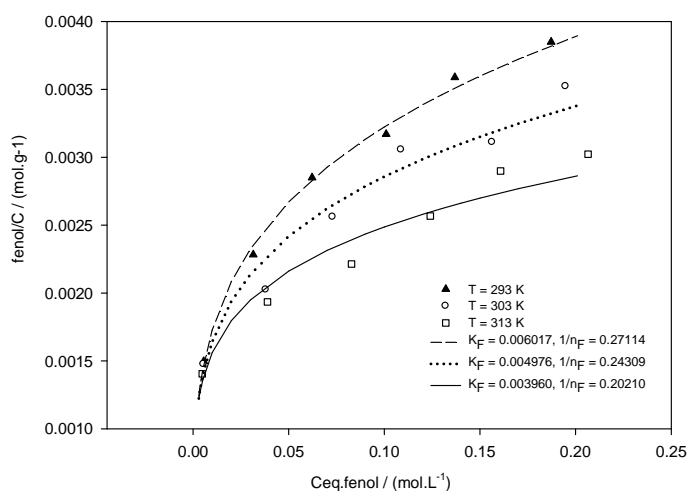


Figura 4.18. Ajuste de Freundlich de la isoterma de adsorción de fenol en carbón activado Tetrahedron (región de bajas concentraciones $C_{eq} < 0.25 \text{ mol L}^{-1}$)

Tabla 4.7. Valores de K_F y $1/n_F$ de Freundlich para bajas concentraciones

Norit	K_F	$1/n_F$	Tetrahedron	K_F	$1/n_F$
$T = 293 \text{ K}$	0.0051	0.20	$T = 293 \text{ K}$	0.0060	0.27
$T = 303 \text{ K}$	0.0043	0.18	$T = 303 \text{ K}$	0.0050	0.24
$T = 313 \text{ K}$	0.0034	0.13	$T = 313 \text{ K}$	0.0040	0.20

Las Figuras 4.17 y 4.18 muestran las isothermas en la región de bajas concentraciones, donde vemos, además del mejor ajuste al modelo de Freundlich, que en la Tabla 4.7 los parámetros K_F y n_F tienen la misma tendencia monótona. Para ambos carbones la capacidad de adsorción (K_F) es similar y el rango de valores $2 \leq n_F \leq 10$, indican que la adsorción de fenol es favorable.

Cuando interesa estudiar la adsorción de fenol desde soluciones acuosas sobre carbones activados, con el objeto de optimizar la remoción de tal contaminante, es necesario saber correlacionar los comportamientos de dicho proceso con su análisis termodinámico. Es decir, estudiar la termodinámica de la adsorción permite mejorar el conocimiento de los comportamientos que ocurren durante dicho proceso de adsorción. Es importante mencionar que los cambios en los calores de adsorción y las entalpías de adsorción (ΔH°) son a su vez indicadores de la heterogeneidad energética de un adsorbente, que depende de la distribución de micro y mesoporos de distintas formas y tamaños, así como de la distribución de sitios de adsorción de diferentes naturaleza química (polaridad) dentro de los poros.

Se debe recordar que la diferencia entre fisisorción y quimisorción radica en la magnitud de los cambios de la entalpía y energía libre de Gibbs. En general, el valor de $-\Delta G^\circ$ se encuentra en un rango que va de 0 kJ mol^{-1} a 20 kJ mol^{-1} y entre 80 kJ mol^{-1} a 400 kJ mol^{-1} para las adsorciones físicas y químicas, respectivamente. La magnitud $-\Delta H^\circ$ está entre 2.1 kJ mol^{-1} y 20.9 kJ mol^{-1} , y entre 80 kJ mol^{-1} y 200 kJ mol^{-1} para las adsorciones físicas y químicas, respectivamente. Valores positivos de ΔS° indican que el orden del adsorbato, en la interfase sólido/solución, es aleatorio, mientras que los valores negativos indican lo contrario. Se supone que los cambios de ΔS° están vinculados a desplazamientos de las moléculas de agua adsorbidas por el adsorbato (Qing–Song, L. y col.; 2010). Siempre se libera calor dentro del proceso, de manera que la entalpía de adsorción es negativa, lo que significa que en la adsorción habrá una disminución de la entropía. Esto se debe al hecho que la molécula en fase gaseosa o en solución tiene mayor libertad de movimiento que una ligada a la superficie (Khan, A. R. y col.; 1997; Singh, K. P. y col.; 2008; Srihari, V. y col.; 2008).

Los cambios de la energía libre de Gibbs (ΔG°), de la entalpía (ΔH°) y de la entropía (ΔS°) se calculan con las relaciones:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_F \quad (4.10)$$

$$\ln K_F = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT \quad (4.11)$$

donde K_F ($L \text{ mol}^{-1}$) se obtiene de la ecuación de Freundlich, R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y T es la temperatura en grados Kelvin. Tomando la regresión lineal de $\ln K_F$ versus $1/T$, se pueden obtener los valores de ΔH° y ΔS° a partir de la pendiente y la ordenada al origen de dicha grafica.

Tabla 4.8. Energías de adsorción obtenidas a partir del modelo de Freundlich

FREUNDLICH $n = K_F C_{eq}^{1/nF}$		
	Norit	Tetrahedron
$-\Delta H^\circ (KJ.mol^{-1})$	13.1	9.2
$\Delta S^\circ (KJ.mol^{-1})$	0.1	0.1
$-\Delta G^\circ (KJ.mol^{-1}), T = 293 \text{ K}$	35.4	31.8
$-\Delta G^\circ (KJ.mol^{-1}), T = 303 \text{ K}$	36.2	32.3
$-\Delta G^\circ (KJ.mol^{-1}), T = 313 \text{ K}$	37.0	33.1

De acuerdo a los valores de ΔG° y ΔH° se puede decir que la adsorción física, siendo ligeramente mayor en Norit que en Tetrahedron, mientras que los valores de ΔS° , muestran que el adsorbato se encuentra desordenado en ambos carbonos activados.

4.3.3 Efecto de la presencia de grupos carboxilos en el sustrato

Sin embargo, si se limita a la información primaria de ambos carbonos activados, es decir si se consideran las superficies específicas, de acuerdo a la Tabla 4.1, tenemos para Norit $680.23 \text{ m}^2/\text{g}$ mientras que para Tetrahedron es $545.32 \text{ m}^2/\text{g}$, y la misma tendencia muestran sus características microporosas, ya que el volumen de microporo para Norit es 204 ml/g , y para Tetrahedron 140 ml/g . Sin embargo, de acuerdo a lo observado en 5.3.1 cabe preguntarse ¿por qué cuando se mide la adsorción de fenol desde una solución acuosa Norit no tiene mayor capacidad de adsorción que Tetrahedron?

Como se señaló en las secciones 4.2.2 y 4.2.3, los grupos carboxilos aumentan la afinidad por el solvente (agua) disminuyendo la adsorción de fenol. Es decir la presencia de grupos oxígenos ácidos (ej. carboxilos), podría llegar a inhibir la adsorción

de fenol en muchos sitios de la superficie de Norit, es decir la superficie activa de Norit se vería altamente reducida.

Para poder comprobar esto se efectuó un análisis mediante el método de Boehm, descrito en la sección 3.1.5.4. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9. Determinación de grupos superficiales ácidos por el método de Boehm (mmoles consumidos)

	Fenoles	Lactonas	Carbonilos	Carboxilos
Norit	0.40	0.19	0.59	0.25
Tetrahedron	0.65	0.00	0.98	0.00

La química de la superficie del carbón Tetrahedron solo da cuenta de la presencia de grupos fenoles y carbonilos, mientras que el carbón Norit muestra todos los grupos explorados, es decir se pudieron detectar fenoles, lactonas, carboxilos y carbonilos, y su abundancia en orden decreciente fue el de carbonilos, fenoles, carboxilos y lactonas.

En la Tabla 4.9 se observa la presencia de grupos carboxilos solo en el carbón Norit, mientras que está ausente en el carbón Tetrahedron.

La pregunta que surge es ¿Cuál es la causa de la presencia de grupos carboxilos en Norit y no en Tetrahedron? Consideramos que no se debe ni al tamaño de su superficie específica, ni al volumen de los microporos, pues sino el efecto sería inverso, sino a las heterogeneidades que presenta Norit, a diferencia de Tetrahedron. Estas heterogeneidades se pueden observar al estudiar las isotermas de gases adsorbidos sobre ambos carbones, como se vio en la sección 4.1.2, sobre todo mas allá de la región microporosa: cuando los ajustes del modelo BET (asociado a superficies suaves) fallan en Norit, se debe emplear el modelo de Aranovich que precisamente las tiene en cuenta. En otras palabras las heterogeneidades en la superficie de Norit, que inducen, en el caso de gases, adsorción no uniforme, generación de vacancias, etc., modificando todo el proceso de adsorción; en el caso de soluciones, tales heterogeneidades se convierten en centros de captación de grupos superficiales, los cuales a su vez se transforman en sitios de retención de solvente, que finalmente terminan inhibiendo la adsorción de fenol.

Este grado de heterogeneidad en la superficie de Norit probablemente fue generado durante el proceso de activación química a la que fue sometido dicho carbón activado en su producción.

4.3.4 Adsorción a muy bajas concentraciones

Cuando se comparan las isothermas de los carbones Norit y Tetrahedron, se observa que para muy bajas concentraciones ($C_{eq} < 0.1 \text{ mol L}^{-1}$), independiente de la temperatura, la adsorción de fenol es mayor en Norit que en Tetrahedron, pero a concentraciones mas altas esta tendencia se invierte. Debemos tener en cuenta que la presencia de heterogeneidades en el carbón activado Norit es parcial, es decir, una fracción de la superficie de este sustrato estará libre de grupos superficiales, que son los que inhiben la adsorción de fenol. Por lo tanto, si las concentraciones de fenol son muy bajas, la adsorción del mismo debería ser mayor en Norit que en Tetrahedron. Para poder comprobar esto limitamos las isothermas a la región de muy bajas concentraciones ($C_{eq} < 0.1 \text{ mol L}^{-1}$), donde la adsorción se podría producir en los microporos. Acá se debe tener en cuenta que existen pocos resultados experimentales, sumado a que para este análisis, hay limitaciones técnicas e instrumentales cuando la concentración se vuelve cada vez más pequeña, por la metodología empleada en la medición (límite de cuantificación $\cong 1.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$).

Tabla 4.10. Valores de K_F y $1/n_F$ de Freundlich para muy bajas concentraciones

Norit	K_F	$1/n_F$	Tetrahedron	K_F	$1/n_F$
$T = 293 \text{ K}$	0.0057	0.22	$T = 293 \text{ K}$	0.0058	0.26
$T = 303 \text{ K}$	0.0045	0.19	$T = 303 \text{ K}$	0.0042	0.20
$T = 313 \text{ K}$	0.0033	0.15	$T = 313 \text{ K}$	0.0038	0.16

En la Tabla 4.10 se muestran los valores de K_F y $1/n_F$, correspondientes al rango de concentraciones $0 < C_{eq} < 0.15 \text{ mol L}^{-1}$, donde se observan pequeñas diferencias, respecto a los obtenidos a concentraciones bajas ($0 < C_{eq} < 0.25 \text{ mol L}^{-1}$) en la Tabla 4.7, en particular se ve que en el caso de Norit para las temperaturas de 293 K y 303 K, ambos valores son mas altos, mientras que en Tetrahedron son mas bajos a todas las temperaturas. Estas diferencias se reflejan en el cambio de tendencias mostradas en las Figuras 4.19, 4.20 y 4.21. La cantidad de fenol adsorbido en Tetrahedron es aproximadamente 80% de lo adsorbido en Norit para las concentraciones de equilibrio muy bajas (por ejemplo $C_{eq} \cong 3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), igual a la relación entre las superficies específicas de dichos carbones ($545.32 \text{ m}^2/\text{g}$ y $680.23 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente).

Las tres figuras muestran que los microporos de Norit tienen mayor capacidad de adsorción que los de Tetrahedron. Desde luego a mayores concentraciones, agotados los microporos, se destacan las otras regiones, que de acuerdo al tipo de sustrato pueden o no tener grupos superficiales presentes.

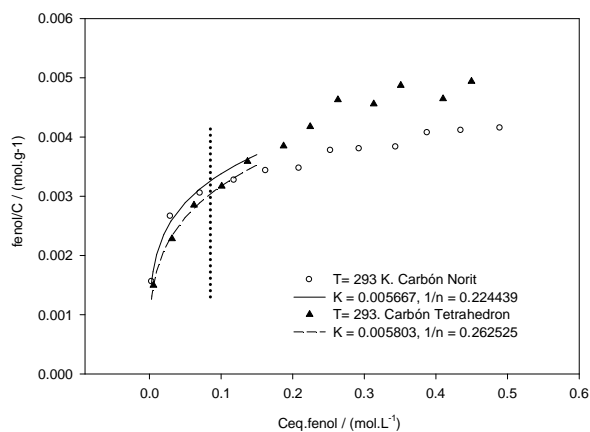


Figura 4.19. Ajuste de Freundlich de la isoterma de adsorción de fenol en ambos carbonos activados a temperatura $T = 293 \text{ K}$ (región de muy bajas concentraciones $C_{eq} < 0.10 \text{ mol L}^{-1}$)

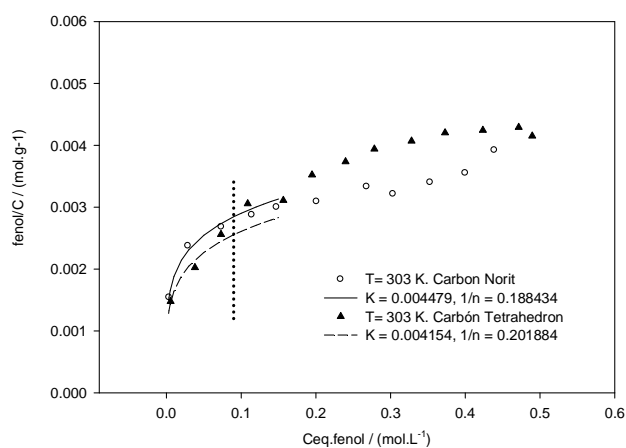


Figura 4.20. Ajuste de Freundlich de la isoterma de adsorción de fenol en ambos carbonos activados a temperatura $T = 303 \text{ K}$ (región de muy bajas concentraciones $C_{eq} < 0.10 \text{ mol L}^{-1}$)

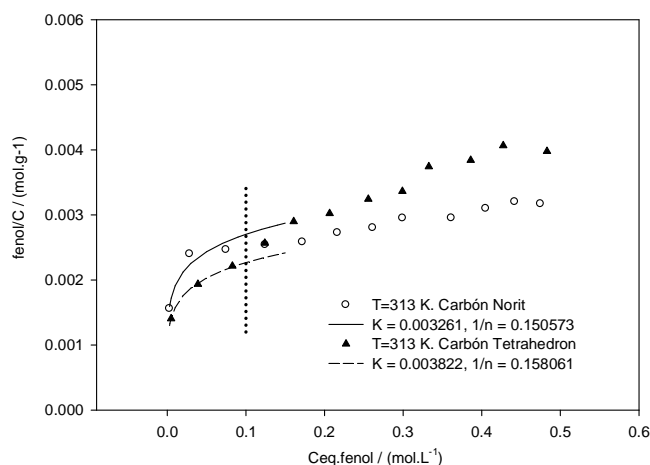


Figura 4.21. Ajuste de Freundlich de la isoterma de adsorción de fenol en ambos carbones activados a temperatura $T = 313 \text{ K}$ (región de muy bajas concentraciones $C_{eq} < 0.10 \text{ mol L}^{-1}$)

Respecto a las energías de adsorción, vemos que si se compara la Tabla 4.11 con la Tabla 4.8, se puede notar que tanto la variación de entalpía, ΔH° , como la de entropía, ΔS° , prácticamente no se modifican. Mientras que aumentan los valores ΔG° de para Norit, y disminuyen los mismos para Tetrahedron.

Tabla 4.11. Energías de adsorción con el modelo Freundlich (muy bajas concentraciones $C_{eq} < 0.10 \text{ mol/L}$)

FREUNDLICH $n = K_F C_{eq}^{1/nF}$		
	Norit	Tetrahedron
$-\Delta H^\circ (\text{KJ.mol}^{-1})$	13.1	9.2
$\Delta S^\circ (\text{KJ.mol}^{-1})$	0.1	0.1
$-\Delta G^\circ (\text{KJ.mol}^{-1}), T = 293 \text{ K}$	39.2	30.7
$-\Delta G^\circ (\text{KJ.mol}^{-1}), T = 303 \text{ K}$	40.1	31.5
$-\Delta G^\circ (\text{KJ.mol}^{-1}), T = 313 \text{ K}$	41.0	32.2

4.3.5 Adsorción a concentraciones más elevadas y en todo el rango analizado

Si se observa el comportamiento de las isothermas en todo el rango de concentraciones (Figuras 4.12, 4.13 y 4.14), vemos que para concentraciones mas elevadas la cantidad de fenol adsorbido parece acercarse a una meseta, característico de una isoterma de Langmuir, mas que una de Freundlich.

Muchas veces ocurre que las isothermas presentan, inicialmente, un crecimiento acorde al ajuste de Freundlich, pero a medida que la concentración aumenta, la cantidad de masa adsorbida deja de crecer de esta forma y parece alcanzar un plateau, típico de los modelos de Langmuir. Para estas situaciones Sips introdujo una aproximación que no es más que la combinación de ambos modelos, y que también se lo conoce como modelo de Langmuir- Freundlich. De esta forma se toma en cuenta los diferentes comportamientos que ocurren a bajas concentraciones ($C_{eq} < 0.3 \text{ mol L}^{-1}$) y altas concentraciones ($C_{eq} > 0.3 \text{ mol L}^{-1}$).

La ecuación propuesta por Sips es:

$$q = n_{mLF} \frac{(K_{LF} C_{eq})^{1/n_{LF}}}{1 + (K_{LF} C_{eq})^{1/n_{LF}}} \quad (4.12)$$

Las Figuras 4.22 y 4.23 muestran como el ajuste de Sips evita la limitación a concentraciones de adsorbato elevadas, asociada con el modelo de isoterma de Freundlich.

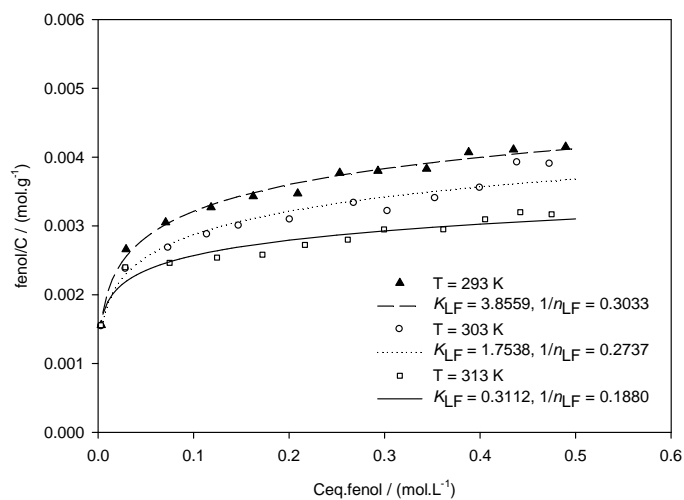


Figura 4.22. Ajuste de Sips de la isoterma de adsorción de fenol en carbón activado Norit.

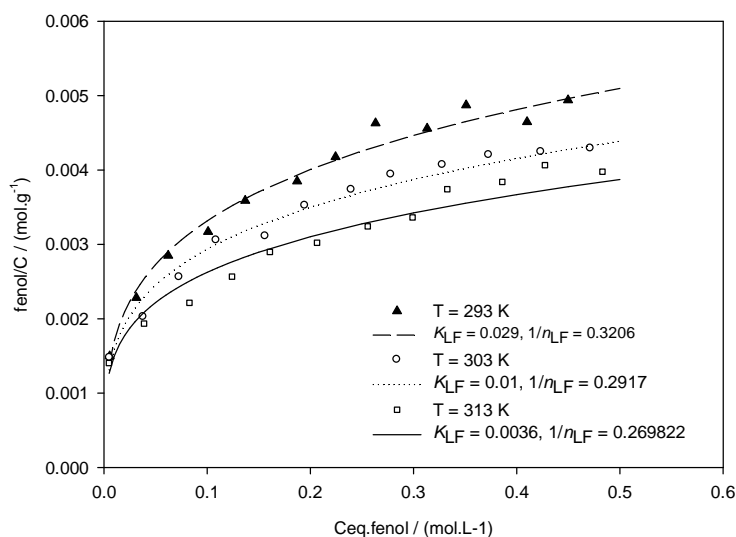


Figura 4.23. Ajuste de Sips de la isoterma de adsorción de fenol en carbón activado Tetrahedron.

Tabla 4.12. Valores de K_{LF} y $1/n_{LF}$ de Sips para todo el rango de concentraciones

Norit	K_{LF}	$1/n_{LF}$	Tetrahedron	K_{LF}	$1/n_{LF}$
$T = 293 K$	3.8559	0.30	$T = 293 K$	0.029	0.32
$T = 303 K$	1.7538	0.27	$T = 303 K$	0.0100	0.29
$T = 313 K$	0.3112	0.19	$T = 313 K$	0.0036	0.27

Los valores de la capacidad máxima de adsorción (n_{mLF}) son 0.0075 mol/g y 0.0250 mol/g para Norit y Tetrahedron, respectivamente. Si bien la superficie específica de Tetrahedron ($545.32 m^2/g$) es solo un 80% de la de Norit ($680.23 m^2/g$), el efecto del bloqueo de sitios por la presencia de grupos superficiales señalados en 4.3.3 (fundamentalmente carboxilos), hace que la capacidad de adsorción de Norit se reduzca hasta un 25% del valor que tendría en ausencia de estos. Como se dijo, el modelo de Sips evita la limitación que tiene el ajuste de Freundlich a mayores concentraciones del adsorbato. En la Tabla 4.12, de acuerdo al modelo de Sips, podemos observar que el parámetro K_{LF} , presenta valores mayores para el carbón activado Norit para todo el rango de concentraciones de equilibrio de fenol. Para el ajuste de Freundlich los mayores valores de K_F se observan para el carbón Tetrahedron (ver Tablas 4.6 y 4.7). Aquí lo que se debe tener en cuenta en la interpretación de este parámetro, es que para el cálculo se emplea todo el rango de concentraciones de equilibrio y de acuerdo con el comportamiento de ambos carbonos en la isoterma, el carbón activado Tetrahedron

presenta mayor adsorción a concentraciones $C_{eq} > 0.3 \text{ mol L}^{-1}$, obteniéndose un K_F promedio para todo el rango de concentraciones mayor que para el carbón Norit. Además para la interpretación de las constantes, si bien ambas dan cuenta de la intensidad de la interacción del adsorbato con la superficie, no es algo tan simple su análisis, como en la adsorción de gases, porque la presencia de otros factores, como los grupos superficiales y el solvente, afecta su valor.

Los parámetros n_F se encuentra en el rango de 2-10 (ver Tablas 4.6 y 4.7) y n_{LF} son mayores que la unidad. Para los tres valores de temperatura (293 K, 303 K y 313 K), la adsorción disminuye al aumentar la temperatura en ambos carbones. Este hallazgo se correlaciona con la evolución de los K_F (Tablas 4.6 y 4.7) y K_{LF} (Tabla 4.12) al aumentar la temperatura, estos valores disminuyen, lo que indica una menor capacidad de adsorción de ambos carbones.

Tabla 4.13. Energías de adsorción obtenidas a partir del modelo de Sips

SIPS ($n = n_{mLF} \cdot (K_{LF} \cdot C_{eq})^{n_{LF}} / I + (K_{LF} \cdot C_{eq})^{n_{LF}}$)		
	Norit	Tetrahedron
$-\Delta H^\circ (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	71.1	78.9
$\Delta S^\circ (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	0.3	0.3
$-\Delta G^\circ (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}), T = 293 \text{ K}$	161.9	166.8
$-\Delta G^\circ (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}), T = 303 \text{ K}$	165.0	169.8
$-\Delta G^\circ (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}), T = 313 \text{ K}$	168.1	172.8

Se observa que los valores de ΔH° para ambos carbones, son mayores que los calculados empleando Freundlich (Tablas 4.8 y 4.11), y además presentan menor variación entre ellos (aproximadamente 4.0 KJ/mol en relación al valor medio de 75.0 KJ/mol). Podemos decir que estas energías no presentan amplias variaciones, considerando además que los ajustes tienen asociado un error. Al considerar todo el rango de concentraciones podemos observar que la adsorción deja de ser débil (fisisorción) y pasa a ser más intensa (procesos de fisiquimisorción), es decir el proceso se vuelve irreversible a concentraciones más altas de $C_{eq} \cong 0.2 \text{ mol L}^{-1}$.

4.3.6. Isotermas de desorción.

Para los dos carbones activados, Norit y Tetrahedron, se determinaron las isotermas de desorción de fenol, diluido en solución acuosa, a las temperaturas de 293 K, 303 K y 313 K, asegurándose la reproducibilidad mediante la repetición de las mismas al menos dos veces. Independientemente de la temperatura estudiada, en ambos carbones se observó la imposibilidad de desorber fenol en agua, de acuerdo al ensayo propuesto en métodos pag. 160. Además la sensibilidad del método espectrofotométrico, no permitía detectar cantidades extremadamente bajas del posible fenol desorbido.

4.3.7. Discusión

Los resultados experimentales obtenidos para la adsorción de compuestos fenólicos desde soluciones acuosas, utilizando dos carbones activados comerciales anteriormente mencionados (Norit y Tetrahedron), mostraron comportamientos diferentes, que pueden atribuirse tanto al llenado de microporos como a la adsorción en meso y macroporos.

En estos casos, las heterogeneidades de la superficie favorecen la presencia de grupos químicos superficiales (carboxilos), como ocurre en uno de los carbones empleados (Norit), mientras que la naturaleza más suave de la superficie del otro carbón (Tetrahedron) no muestra tales grupos. Esto pudo detectarse mediante el análisis de Boehm sobre ambos carbones, y se lo asoció al hecho que, en su producción, el carbón Norit solo se activó químicamente, mientras que el carbón Tetrahedron, luego fue sometido a un tratamiento térmico. La presencia de estos grupos, asociados a las moléculas del solvente (agua), inhibe la adsorción de fenol en muchos sitios de la superficie del carbón Norit. Sin embargo en la primer parte de la isoterma, región de bajas concentraciones, el carbón Norit es mejor adsorbente dado que el grado de cubrimiento, para esas concentraciones, es tan bajo que los grupos superficiales no hacen notar su efecto. De manera que la presencia de moléculas de fenol es tan baja, que las mismas pueden adsorberse lejos de los grupos superficiales, en otras palabras no hay muchas moléculas de fenol que compitan por los sitios libres de grupos carboxilos.

Las isotermas de adsorción constituyen un elemento importante en la descripción de las interacciones entre diferentes adsorbatos y carbones activados, y se vuelven cruciales a la hora de optimizar el uso de este último como un adsorbente.

El hecho que el modelo de Sips da mejores ajustes muestra que el mismo brinda un enfoque útil para tomar en cuenta la heterogeneidad de la superficie del sustrato y para

analizar el comportamiento del fenol sobre la superficie en todo el rango de concentraciones de equilibrio consideradas.

Respecto al modelo de Freundlich, si bien resulta muy adecuado para describir la región de bajas concentraciones, deja de ser válido cuando se consideran concentraciones más elevadas, debido a que en esa región las interacciones de las moléculas de fenol en la solución tienen un papel más importante, reduciendo la afinidad de fenol hacia la superficie.

Los parámetros termodinámicos calculados indican que el proceso es exotérmico y espontáneo para ambos carbones, principalmente en el caso de Norit. Esto puede deberse a que las regiones activadas químicamente sobre la superficie de este carbón, originen mecanismos combinados de fisisorción y quimisorción.

5. CONCLUSIONES

Del análisis realizado sobre las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77.4 K, observamos que el carbón activado Norit presenta una mayor activación que el carbón activado Tetrahedron, favorecida por la presencia de grupos superficiales químicos. De manera sencilla, esto se puede interpretar cuando observamos que la isoterma de adsorción-desorción experimental de N_2 a 77.4 K en el carbón Norit, pasa por encima de la del carbón Tetrahedron. Esto se corrobora con el cálculo de la superficie específica BET, donde es mayor en el carbón activado Norit. A muy bajas presiones se observan las características de la región microporosa, y de acuerdo al análisis de los parámetros Dubinin-Astakhov (DA), discutidos en el apartado anterior, se beneficia en promedio al carbón activado Norit, para ser el mejor adsorbente del fenol en solución, cuando este es retenido en la estructura de los microporos.

De la descripción de la adsorción a través de múltiples etapas, podemos concluir que podrían existir distintos puntos de partida para nuevos estudios, a saber: (1) El buen ajuste del carbón activado químicamente (Norit) para altas presiones empleando el modelo de Aranovich, ¿Es el resultado de no haberse realizado tratamientos térmicos luego de la activación química? (2) ¿Cómo cambiaría la isoterma a altas presiones si el carbón activado químicamente (Norit) se lo tratara térmicamente? (3) Después del tratamiento térmico ¿la curva de Aranovich sigue ajustando los datos experimentales (modificando los parámetros)? Y si la respuesta es afirmativa ¿es necesario cambiar los parámetros de Aranovich? ¿Cuáles? ¿Cómo? (4) Los cambios mencionados ¿también se reflejarían en las isotermas de adsorción de compuestos aromáticos desde soluciones acuosas? ¿De qué forma? Conocer todas estas respuestas podría llegar a clarificar no solo aspectos de la adsorción en las superficies de carbones activados, sino que también tendría importantes consecuencias sobre los diferentes tratamientos que se realicen durante y después de la activación.

Las posibles correlaciones obtenidas de la adsorción de gases y los procesos en solución acuosa, aplicando el modelo de BET, deben interpretarse con precaución, ya que estos datos se obtienen de considerar que un conjunto de moléculas del gas son adsorbidas en una superficie “aséptica”. Este no es el caso de la solución, ya que además de la superficie debemos considerar que se incorporan nuevos factores como el solvente, el pH, la química

superficial, oxígeno disuelto, entre otros. La conclusión de esto es que la superficie BET no nos da información que podamos correlacionar directamente con el comportamiento del fenol cuando se adsorbe a partir de la solución, ya que por ejemplo, la superficie en contacto con esta puede disminuir, si existen grupos carboxilos que retienen al solvente e impiden la adsorción del fenol. Por ello, cuando analizamos la adsorción en solución, esta información puede ser útil para el análisis y establecer correlaciones, pero muchas veces la adsorción (como pasa con la interpretación de los datos experimentales de la presente Tesis), no puede explicarse en términos de las propiedades físicas de la superficie únicamente, puesto que las propiedades químicas pueden no solo modificarlas, sino hasta llegar a invertirlas (a bajas concentraciones en solución acuosa adsorbe más el carbón Norit y a altas concentraciones el carbón Tetrahedron).

De lo dicho anteriormente, podemos resumir las observaciones anteriores diciendo que en la presente Tesis hemos tratado de responder a los siguientes interrogantes: a) ¿Cuáles son las propiedades químicas de las superficies estudiadas?, b) ¿Cuál es la influencia del solvente?, y c) ¿Qué vínculo existe entre esas propiedades y la información aportada desde la adsorción de gases? En contraposición a lo expresado por algunos autores, en relación con el uso de modelos como BET y DA en que pueden no ser útil para establecer correlaciones con la adsorción de fenol en solución acuosa, podemos plantear que ambos fenómenos puedan presentar algún vínculo: los microporos de mayor volumen (parámetro $C_{1,1}$), más anchos (parámetro $C_{1,2}$) y más distribuidos (parámetro $C_{1,3}$) del carbón activado Norit, influyen en la primera región de la isoterma de fenol en solución, pero en la región de mayor concentración de equilibrio de adsorción, la superficie BET del Norit puede resultar engañosa, porque en esa "gran" superficie pueden alojarse muchos grupos carboxilos que facilitan la entrada del solvente, bloqueando de esta forma la retención de fenol. De esta manera la mayor superficie específica del carbón activado Norit, calculada a partir de la isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77.4 K, se ve altamente reducida cuando se trata de interpretar el fenómeno en solución. Esto nos lleva a plantear la pregunta básica: ¿Será útil tener un carbón activado como el Norit, de mayor superficie específica BET que el carbón activado Tetrahedron, para emplearlo para eliminar contaminantes fenólicos en agua, si en su superficie están presentes los grupos carboxilos? En tal caso, podría ser mucho más importante el estudio de la rugosidad o distribución de tamaños de

poros, en la región de la superficie correspondiente a la caracterización a las altas presiones, puesto que esta información puede dar indicios de la existencia de regiones favorables para el anclaje de ciertos grupos químicos superficiales.

La inversión del comportamiento en la isoterma de adsorción del fenol en solución, empleando carbón activado Norit, parece indicar la presencia de tales grupos. El análisis de Boehm de ambos carbones permitió detectar la presencia de grupos carboxilos en Norit, pero no en Tetrahedron, y esto se debe posiblemente a la forma en que fueron tratados químicamente cuando se los activó comercialmente. La presencia de estos grupos inhibiría la adsorción de fenol en muchos sitios de la superficie del carbón Norit. De todos modos queda por responder: ¿Por qué en la primer parte de la isoterma de fenol en solución acuosa ($C_{eq} < 0.1 \text{ mol/L}$) el carbón Norit es mejor adsorbente? Como ya fuera mencionado, esto puede explicarse teniendo en cuenta que, a bajas concentraciones, el grado de cubrimiento es tan bajo que los grupos superficiales no hacen notar su efecto. Las moléculas de fenol, entonces, pueden adsorberse lejos de los grupos superficiales, cuando existe un bajo grado de cubrimiento y hay muchos sitios libres de grupos carboxilos. La presencia de grupos químicos superficiales sin duda aumentará el grado de complejidad y heterogeneidad, que también es coherente con que el proceso de llenado de microporos se ve favorecido en el carbón Norit sobre Tetrahedron en la región de bajas concentraciones y no así en la zona de altas concentraciones donde la mayor heterogeneidad del Norit en su química superficial provoca, debido a la presencia de los grupos carboxilos, que disminuya la adsorción; mientras que la ausencia de estos grupos oxigenados ácidos en Tetrahedron, favorece el proceso.

En resumen, si bien ambos carbones tienen microporos, el tamaño de ambos permitiría la adsorción de fenol, pero en promedio, el carbón Norit es ligeramente superior a Tetrahedron (por las características de los microporos). Sin embargo los carbones no son solo microporosos sino que tienen una estructura más compleja. Sabemos que la adsorción de fenol no se restringe solo a los microporos y tenemos adsorción también en el resto de la superficie. El fenol a baja concentración se adsorbe inicialmente en los sitios más energéticos, los microporos. A mayores concentraciones hay que tomar en cuenta el resto de la superficie, donde la presencia de los grupos químicos superficiales cobra relevancia.

Teniendo en cuenta lo antes descrito, para poder analizar entonces la adsorción de compuestos orgánicos desde soluciones acuosas sobre superficies sólidas, es importante no solo estudiar el tipo de molécula orgánica y el sólido, sino también todo el entorno que acompaña dicho proceso. Se sabe que la presencia de oxígeno molecular tiene gran influencia en la capacidad de adsorción de sustancias orgánicas sobre carbones activados, debido a la aparición de grupos funcionales ácidos, que por supuesto, ocurre en condiciones aeróbicas y es la forma en que se llevan a cabo la mayor parte de los procedimientos experimentales.

Basándonos en los cálculos de la mecánica cuántica aplicados en esta tesis, concluimos que ni la oxidación de la superficie, ni la presencia de un solvente polarizable, son compatibles con la suposición que las interacciones π - π juegan un papel dominante en la adsorción de compuestos fenólicos sobre grafito. Consideramos además que la posibilidad de nuevas investigaciones que permitan confirmar aún más estos resultados, pudiendo transformarse en nuevos e interesantes desafíos, tanto desde el punto de vista experimental como teórico. Para ello se deberían obtener más datos sobre sustratos bien caracterizados que permitan analizar con más detalle el papel del solvente, la temperatura y el pH. Por el lado teórico, se requerirán nuevos y más detallados modelos.

6. RESUMEN

Esta tesis forma parte de un programa de investigación y desarrollo sobre fisicoquímica de superficies, que se realiza en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) de la Facultad de Ciencias Exactas (UNLP) y el Departamento de Química General e Inorgánica de la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas (UNL). En el marco del mismo, se desarrollan estudios vinculados con la adsorción en fase gaseosa y en solución de distintos compuestos sobre carbones sometidos a distintos procesos de activación. Para ello se emplean simultáneamente isotermas obtenidas experimentalmente y simulaciones y cálculos numéricos que hacen uso de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y dinámica molecular.

En este trabajo, en particular, se busca proponer nuevos puntos de vista sobre algunos de los problemas que surgen para tratar de describir el proceso de adsorción de adsorbatos orgánicos, en general, y de fenol, en particular, desde fase principalmente acuosa, cuando se emplean como adsorbentes carbones activados de los más empleados comercialmente.

Los numerosos estudios, realizados sobre el proceso de adsorción de fenol y sus derivados, han generado una serie de interrogantes que permanecen sin responder. Si bien se logró enumerar los factores más relevantes que afectan el proceso, no se ha podido cuantificar el peso relativo de uno frente a otro y, más aún, se desconoce como influye cada factor, y como compiten entre sí, en el proceso de adsorción, de manera que permitan vincular los fenómenos que se manifiestan macroscópicamente, con los que ocurren a escalas microscópicas.

Una de las herramientas empleadas, tanto para describir los carbones activados como para estudiar los distintos procesos de adsorción, fueron las isotermas obtenidas experimentalmente. Se seleccionaron dos carbones activados que, de acuerdo a sus fabricantes se los denominó “Norit” y “Tetrahedron”, y que presentaban una estructura que evidenciaba no solo una importante presencia de “microporos” (poros cuyos diámetros son inferiores a 2 nm), sino además poros de mayores dimensiones en su superficie.

En primer lugar se caracterizaron ambos carbones en forma estándar, empleando adsorción y desorción de gases simples (N_2 a 77 K y CO_2 a 273.2 K).

En segundo lugar se desarrolló una metodología que permitió estudiar ambos carbones activados, en particular, y otros tipos de adsorbentes en general, basada en la descomposición de cada isoterma en una superposición de diversos mecanismos que se

producen a medida que la presión aumenta (se comienza a bajas presiones completando capas (Langmuir) si la superficie es suave, o el llenado de poros (Dubinin) si la superficie es heterogénea o porosa; luego sigue el llenado capa por capa (layer-by-layer) en las homogéneas, y en las heterogéneas dependerá de la característica de los poros y la interacción entre las moléculas adsorbidas (BET m-capas o Aranovich).

En tercer lugar se determinaron y analizaron en forma estándar las isothermas de adsorción de fenol en fase acuosa a tres temperaturas 293 K, 303 K y 313 K. En este caso, al igual que se hizo en forma equivalente con la fase gaseosa, se consideró primero solo el rango de bajas concentraciones (por debajo de $0.2 C_{eq}$ fenol/ (mol L⁻¹)) y luego concentraciones mayores. Para este análisis, se aplicaron isothermas como Freundlich y Sips (Langmuir–Freundlich), según los distintos rangos de concentraciones considerados.

En cuarto lugar se analizaron los mecanismos se ponen en juego, mayoritariamente, cuando se considera la adsorción de fenol en solución acuosa, tomando en cuenta el entorno implicado en tal proceso. Para esto se discutieron los resultados de la literatura, frente a las simulaciones numéricas y cálculos computacionales basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y dinámica molecular, que realizamos con estos sistemas. Se compararon los distintos grupos superficiales oxigenados ácidos y el efecto de cada uno de ellos en la adsorción, determinando la presencia o no de tales grupos mediante titulación selectiva de Boehm. Los resultados permitieron correlacionar perfectamente lo postulado, basado en lo realizado en las etapas anteriores, con esta determinación experimental.

6. ABSTRACT

This thesis is part of a research and development programme in surface physics and chemistry, which is carried out at the Institute for Theoretical and Applied Physicochemical Research (INIFTA) of the School of Exact Sciences (Universidad Nacional de la Plata) and at the Department of General and Inorganic Chemistry, which is part of the School of Biochemistry and Biological Sciences (Universidad Nacional del Litoral). Within this programme, several studies are conducted into the gas and liquid-phase adsorption of different compounds on carbons under several activation processes. To that purpose, experimentally obtained isotherms are used simultaneously with numerical simulation and calculation, based on Density Functional Theory (DFT) and molecular dynamics.

In this paper, in particular, we intend to provide new insights into some of the problems emerging when trying to describe the process of adsorption of organic adsorbates in general, and more specifically, of phenol, mainly from an aqueous phase, when the most commercially employed activated carbons are used as adsorbents.

The several studies examining the adsorption of phenol and its derivatives have raised some questions which remain unanswered. Even when the most relevant factors affecting the process have been enumerated, it has not been possible to quantify the relative weight of each one in comparison with the others and mainly, to determine how each factor affects adsorption and how they compete against each other in this process so as to be able to link the phenomena which manifest macroscopically with the ones occurring on microscopic scales.

One of the tools used to describe the activated carbons and to study the different adsorption processes were experimentally obtained isotherms. Two activated carbons were selected, named “Norit” and “Tetrahedron” after their manufacturers. These carbons presented a surface structure that showed not only an important presence of “micropores” (pores whose diameters are below 2 nm) but also pores of bigger dimensions.

First, both carbons were described according to standard procedures, using adsorption and desorption of simple gases (N_2 at 77 K and CO_2 at 273.2 K).

Second, a methodology was developed in order to study specifically both activated carbons and in general, other types of adsorbents. Each isotherm was analysed in terms of the superposition of different mechanisms which operate as pressure increases (beginning at low pressures by building up layers [Langmuir] if the surface is smooth,

or filling pores [Dubinin] if there is a heterogeneous or porous surface; followed by layer-by-layer filling on homogeneous surfaces and in the case of heterogeneous surfaces, the model is determined according to the characteristics of the pores and the interaction among the adsorbed molecules [BET multilayers or Aranovich]).

Third, adsorption isotherms of phenol in the liquid phase were determined and analysed in the standard way at three temperatures 293 K, 303 K and 313 K. As with the gas phase, only the range of low concentrations was considered first (below 0.2 Ceq fenol/ (mol.L⁻¹)), and higher concentrations were examined later. For this analysis, Freundlich and Sips isotherms (Langmuir-Freundlich) were used, depending on the different concentration ranges that were studied.

Fourth, we analysed the mechanisms that play a part, mostly when phenol adsorption in aqueous solution is considered, taking into account the environment involved in such a process. To this end, the results of the literature review were considered together with the numerical simulations and computer calculations based on DFT and molecular dynamics that were carried out with these systems. Boehm titration was used to determine the presence of acidic oxygen surface groups. These different groups were compared and their effect on adsorption studied. The results allowed us to perfectly correlate the theoretical analysis and this experimental determination.

7. BIBLIOGRAFÍA

Aranovich, G. L. and Donouhe, M. D., J. Colloid Interface Sci. (1995) "A New Approach to Analysis of Multilayer Adsorption" 173, 515.

Ayappa, K.G. (1998) "Influence of temperature on mixture adsorption in carbon nanotubes: a grand canonical Monte Carlo study" Chem. Phys. Lett . 282, 59

Azizian, S. and Bashiri, H. (2009) "A New Isotherm for Multisite Occupancy Adsorption of Binary Gaseous Mixtures" Langmuir 25, 2309.

Albesa A.G., Rafti, M., Rawat, D.S., Vicente, J.L. and Migone, A.D. (2012) "Ethane/Ethylene Adsorption on Carbon Nanotubes: Temperature and Size Effects on Separation Capacity" Langmuir 28, 1824.

Albesa, A.G. (2010) „Computer Simulation of Nitrogen Adsorption on a Molecular Model of Activated Carbon And Its Comparison With Experiment“ Av. Cienc. Ing. 1, 47.

Albesa, A.G., Vicente, J.L (2008) "Theoretical study of methane adsorption on graphite" J. Argent. Chem. Soc. 95 10-22.

Albesa, A.G.; Llanos, J.L.; Vicente, J.L. (2008); Comparative study of methane adsorption on graphite. Langmuir: 24(8), 3836-3840

Bandosz TJ. Effect of pore structure and surface chemistry on virgin activated carbons on removal of hydrogen sulphide. Carbon 1999;36(3):483-491.

Babarao, R., Hu, Z.Q., Jiang, J.W., Chempath, S. and Sandler, S. I. (2007) "Storage and Separation of CO₂ and CH₄ in Silicalite, C₁₆₈Schwarzite, and IRMOF-1: A Comparative Study from Monte Carlo Simulation" Langmuir 23, 659.

Barron Monica A., Lynne Haber, Andrew Maier, Jay Zhao, Michael Dourson. (2000). "Phenol". Toxicological Review of Environmental Protection Agency. 94.

Bercic, Gorazd; Pintar, Albin; Levec, Janez. (1996). "Desorption of phenol from Activated Carbon by Hot Water Regeneration. Desorption Isotherms". Ind. Eng. Chem. Res. 35 (12), 4619-4625.

Berendsen, H.J.C., Postma, J.P.M., van Gunsteren, W.F., DiNola, A. and Haak, J.R.J. (1984) "Molecular-Dynamics with Coupling to an External Bath" Chem. Phys.81, 3684.

Bladwin, D. A. and Debowski, J. K. (1988) "Determination of phenols by HPLC to PPT levels" Chromatographia 26, 186-190.

Bertoncini, C.; Odetti, H.; Bottani, E.J. (2002) "Computer Simulation of Phenol Physisorption on Graphite" Langmuir 16 7457-7463.

Boehm, H.P. (2002) "Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment" Carbon, 40, 145-149

Bottani E.J. (1999) "Computer Simulation of Ethylene Physisorption on Graphite" Langmuir 15(17), 5574-5577.

Braunaur S., Deming L. S., Deming W. Z. and Teller E. J., (1940) J. Am. Chem. Soc. 62, 1723.

Brunauer S. et al. (1938)."Adsorption of gases in Multimolecular Layer". J. Am. Chem. Soc. 60. 309-319.

Butler, J.A.V. y Ockert, C. J. (1930). "Studies in electrocapillarity. Part III". J. Phys. Chem. 34. 2841-2859.

Carrott, P.J.M. and Carrott-Ribeiro, M.M. (1999) "Evaluation of the Stoeckli method for the estimation of micropore size distributions of activated charcoal cloths" *Carbon*, 37, 647.

Caturla, F.; Molina-Sabio M.; Rodríguez-Reinoso F. (1991), "Preparation of activated carbon by chemical activation with $ZnCl_2$ ", *Carbon*, 29, 999-1007.

Chen XS, McEnaney B, Mays TJ, Alcaniz-Monge J, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A. Theoretical and experimental studies of methane adsorption on microporous carbon. *Carbon* 1997;35(9):1251-1258.

Chen, X., Farber, M., Gao, Y., et al. (2003). "Mechanisms of surfactant adsorption on non-polar, air-oxidized and ozone-treated carbon surfaces" *Carbon*, 41, 1489–500.

Chung-hai Yang (1998) "Statistical Mechanical Study on the Freundlich Isotherm Equation" *J. Colloid Interface Sci.*, 208, 379–387.

J. B. Condon, (2005) "Mesopore Measurement by Physical Adsorption Utilizing Chi Theory" *Micropor. Mesopor. Mater.* 84, 105.

Coughlin, R. and Ezra, F.S. (1968). "Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon" *Environ. Sci. Technol.*, 2, 291–7.

Coughlin, R.W. and Tan, R.N. (1968). "Role of functional groups in adsorption of organic pollutants on carbon". *AIChE J.*, 14, 207–14.

Czerny, A.M.; Bénard, P.; Chahine, R. (2005) "Adsorption of Nitrogen on Granular Activated Carbon: Experiment and Modeling" *Adsorption of nitrogen on granular activated carbon: Experiment and modeling. Langmuir*: 21(7), 2871-2875.

Dąbrowski, A., Podkościelny, P.; Hubicki, Z.; Barczak, M. (2005) "Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review" *Chemosphere* 58, 1049–1070.

Derylo-Marczewska, A; Goworek, J.; Swiatkowski, A. and Buczek, B. (2004) "Influence of differences in porous structure within granules of activated carbon on adsorption of aromatics from aqueous solutions" *Carbon* 42, 301.

Derylo-Marczewska, A. and Jaroniec, M. (1987) *Surface and Colloid Science*, Vol. 28, Plenum Press, New York.

Do, H. D. and Do, D. D. (1995) "A Description of Adsorption in Activated Carbon Using a Hybrid Isotherm Equation" *Langmuir* 11, 2639.

de Oliveira, J.C.A, Rios, R.B., López, R.H., Peixoto, H.R., Cornette, V., Torres, A.E.B., Cavalcante Jr., C.L., Azevedo, D.C.S. and Zgrablich, G. (2011) "Monte Carlo Simulation Strategies for Predicting CO₂/CH₄ Adsorption onto Activated Carbons from Pure Gas Isotherms" *Adsorpt. Sci. Technol.* 29, 651.

Dubinin, M. M. (1989) "Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures" *Pure and Appl. Chem.* 61, 1841

Enfremenko, I. and Sheintuch, M. (2006) "Predicting Solute Adsorption on Activated Carbon: Phenol" *Langmuir* 33, 3614.

Ferro-García, M.A., Utrera-Hidalgo, E., Rivera-Utrilla, J., et al. (1993). "Regeneration of activated carbons exhausted with chlorophenols". *Carbon*, 31, 857–63.

Foo, K.Y.; Hameed, B.H. (2010) "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems" *Chem. Eng. J.*, 156, 2–10

Franz, M., Arafat, H.A., and Pinto, N.G. (2000). "Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon" *Carbon*, 38, 1807–19.

Fritz, W. y Schlünder, E. V. (1974). "Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon". *Chem. Eng. Sci.* 29, 5. 1279-1282.

Fritz, W. y Schlünder, E.V. (1981). "Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon-II. Adsorption kinetics in batch reactors". *Chem. Eng. Sci.* 36, 4. 743-757.

Gauden, P. A.; Terzyk, A. P.; Rychliki, G.; Kowalczyk, P.; Cwiertnia, M. S. and Garbacz, J. K. (2004) "Estimating the pore size distribution of activated carbons from adsorption data of different adsorbates by various methods" *J. Colloid Interface Sci.* 273, 39.

Giles, C.H.; MacEwan, T.H.; Nakhwa, S.N.; Smith, D. (1960). "Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids". *J. Chem. Soc.* 111, 3973-3993.

Grabowski, K., Patrykiewicz, A. and Sokolowski, S. (2000) "Monte Carlo simulation of mixed multilayer adsorption: layering transitions and wetting phenomena in non-ideal mixtures" *Thin Solid Films* 379, 297.

Grant, T.M. and King, C.J. (1990). "Mechanism of irreversible adsorption of phenolic compounds by activated carbons" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 264-71.

Groszek, A. J. (1997). "Irreversible and reversible adsorption of some heavy transition metals on graphitic carbons from dilute aqueous solutions". *Carbon* 35, 0 1329-1337.

Hamdaoui, O.; Naffrechoux, E. (2007) "Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters" *J. Hazard. Mater.* 147, 401-411.

Hamdaoui, O.; Naffrechoux, E. (2007) "Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters" J. Hazard. Mater. 147, 381–394.

Harris, P.J.F.; Liu, Z.; Suenaga K. (2008); Imaging the atomic structure of activated carbon. J. Phys. Condens. Matter: 20, 362201-362206.

Hart, P.J. Vastola, F.J. and Walker, P.L. Jr. (1967). "Oxygen chemisorption on well cleaned carbon surface". Carbon. 5, 4. 363-371.

Huang, L.L, Zhang, L.Z., Shao, Q., Lu, L.H., Lu, X.H., Jiang, S.Y. and Shen, W.F. (2007) "Simulations of binary mixture adsorption of carbon dioxide and methane in carbon nanotubes: temperature, pressure, and pore size effects." J. Phys. Chem. C 111, 11912.

Huber, U., Stoeckli, F., and Houriet, J. (1978). "A generalization of the DR equation for the filling of heterogeneous micropore systems in strongly activated carbon" J. Colloid Interface Sci., 67, 195–203.

Hugi-Cleary, D. and Stoeckli, F. (2000) "On the use of standard DRK isotherms in Dubinin's t/F method" Carbon38, 1309.

Jaroniec, M and Derylo, A. (1981). "Simple relationships for predicting multi-solute adsorption from dilute aqueous solutions". Chem Eng. Sci. 36, 6. 1017-1019.

Jaroniec, M. (1983) "Physical adsorption on heterogeneous solids" Adv. Colloid Interface Sci. 18, 149

Jossens, L and Prausnitz. Fritz, W. and Schünder E.U. Myers, A. L. (1978). "Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute aqueous solutions". Chem. Eng. Sci. 33, 8. 1097-1106.

Karavias, F. and Myers, A.L. (1991) "Isosteric heats of multicomponent adsorption: thermodynamics and computer simulations" *Langmuir* 7, 3118.

Khan AR, Ataullah R, Al-Haddad A., (1997) "Equilibrium Adsorption Studies of Some Aromatic Pollutants from Dilute Aqueous Solutions on Activated Carbon at Different Temperatures" *J. Colloid Interface Sci.*, 194, 154.

Kowalczyk, P., Gauden, P.A, Terzyk, A.P., Furmaniak, S. and Harris, P.J.F (2012) "Displacement of methane by coadsorbed carbon dioxide is facilitated in narrow carbon nanopores." *J. Phys. Chem. C*, 116, 13640.

Kruk, M., Patrykiewicz, A. and Sokolowski, S. "Multilayer adsorption of binary mixtures: mean-field theory and Monte Carlo simulation" (1995) *Surf. Sci.* 340, 179.

Kyotani T. (2000) "Control of pore structure in carbon". *Carbon*; 38(2):269-286.

Langmuir, I. (1918). "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum". *J. Am. Chem.* 40, 1361-1402

László, K; Bóta, A; Nagy, L.G; Cabasso, I. (1999) "Porous carbon from polymer waste materials". *Colloids and Surface. A: Physicochemical and Engineering Aspects* 151. 311-320.

László, K; Szűcs, A. (2001) "Surface characterization of polyethyleneterphthalate (PET) based activated carbon and the effect of pH on its adsorption capacity from aqueous phenol and 2,3,4-trichlorophenol solutions". *Carbons* 39, 1945-1953.

Lee, C.S and O'Connell, J.P. (1974) "Equilibrium Properties for Gas Mixtures on Homogeneous Solid Surfaces from a Statistical Mechanical Model for Partially Mobile Adsorption" *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 13, 165.

Leng, C.C. and Pinto, N.G. (1997). "Effects of surface properties of activated carbons on adsorption behavior of selected aromatics" *Carbon*, 35, 1375-85.

Lillo-Rodenas MA, Cazorla-Amoros D, Linares-Solanao A. Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations. *Carbon* 2005;43(8): 1758-1767.

López-Ramón, M.V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C., et al. (1999). “On the characterization of acidic and basic surface sites on carbon by various techniques” *Carbon*, 37, 1215–21.

Lozano-Castelló D, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A, Quinn DF. (2002) “Micropore size distributions of activated carbons and carbon molecular sieves assessed by high-pressure methane and carbon dioxide adsorption isotherms.” *J Phys Chem B* 106,9372–9.

Lozano-Castelló D., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. (2004) “ Usefulness of CO₂ adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons” *Carbon*, 42,231–1236.

Mac Donald J.A.F.; M.J.B. Evans.(2001) “Adsorption and enthalpy of phenol on BPL carbon”, *Carbons* 40, 703-707.

Magne, P. and Walker, P.L., Jr (1986). “Phenol adsorption on activated carbons: application to the regeneration of activated carbons polluted with phenol” *Carbon*, 24, 101–7.

Mahajan, O.P., Moreno-Castilla, C., and Walker, P.L., Jr (1980). “Surface-treated activated carbon for removal of phenol from water”. *Sep. Sci. Technol.*, 15, 1733–52.

Manes, M and Hofer L.J.E. (1969). “Application of the Polanyi Adsorption Potential Theory to Adsorption from Solution on Activated Carbon”. *J. Phys. Chem.* 73, 584-590.

Manes, M and Wohleber David. (1971). “Application of the Polanyi Adsorption Potential Theory to Adsorption from Solution on Activated Carbon. III. Adsorption of Miscible Organic Liquids from Water Solution”. *J. Phys. Chem.* 75, 3270-3279

Manes, M and Wohleber David.(1971). “Application of the Polanyi Adsorption Potential Theory to Adsorption from Solution on Activated Carbon. II. Adsorption of Partially Miscible Organic Liquids from Water Solution”. J. Phys. Chem. 75, 61-70

Manes, M and Greenbank Mick.(1981). “Application of the Polanyi Adsorption Potential Theory to Adsorption from Solution on Activated Carbon. 11. Adsorption of Organic Liquid Mixtures from Water Solution”. J. Phys. Chem. 85, 3050-3059.

Mattson, J.; Mark, H.; Lee, L. (1970). “Surface oxides of activated carbon internal reflectance spectroscopic examination of activated sugar carbons”. Journal Colloid and Interface Science, 33, 284-293.

Mattson, J.; Mark, H.; Malbin, M. (1969). “Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols”. Journal Colloid and Interface Science, 31, 116-130.

Mazet, M. Farkhani, B., and Baudu, M. (1994). “Influence of heat or chemical treatment of activated carbon onto the adsorption of organic compounds” Water Res., 28, 1609–17.

McEnaney; B. Chen; X.S. Mays; Alcaniz-Monge T. J; Cazorla-Amoros, D. and Linares-Solano, A. (1997). “Theoretical and experimented studies of methane adsorption on micro porous carbons”. Carbon 35, 9.1251-1258.

Menon VC, Komameni S. Porous adsorbents for vehicular natural gas storage: a review. J Porous Mater 1998;5:43-48.

Meeyoo V, Lee JH, Trimm DL, Cant NW Hydrogen sulphide emission control by combined adsorption and catalytic combustion. Catal Today 1998;44(1[^]):67-72.

R. S. H. Mikhail, S. Brunauer E. E. Bodor,J. Colloid Interface Sci. (1968) “Investigations of a complete pore structure analysis: I. Analysis of micropores ”26, 45.

Moon, H y Lee, W.K. (1983). "Interparticle diffusion in liquid-phase adsorption of phenol with activated carbon in finite batch adsorber". J. Coll. And Interf. Sci. 96, 1. 162-171.

Moreno-Castilla, C. (2004). "Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials". Carbon, 42, 83-94.

Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., Joly, J.P., et al. (1995). "Thermal regeneration of an activated carbon exhausted with different substituted phenols" Carbon, 33, 1417-23.

Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., López-Ramón, M.V., et al. (1995). "Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal" Carbon, 33, 845-51.

Mourão, P.A.M.; Carrott, P.J.M.; Ribeiro Carrott, M.M.L. (2006) "Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared from cork" Carbon 44, 2422-2429.

Muraki, M., Y. Iwashima, and T. Hayakawa, (1982). "Rate of Liquid-Phase. Adsorption on Activated Carbon in the Stirred Tank," J. Chem. Eng. Jpn., 15, 34

Müller, G., Radke, C.J., and Prausnitz, J.M. (1985). "Adsorption of weak electrolytes from dilute aqueous solution onto activated carbon" Part I. Single-solute systems. J. Colloid Interface Sci., 103, 466-83.

Müller, G., Radke, C.J., Prausnitz, J.M. (1985). "Adsorption of weak electrolytes from dilute aqueous solution onto activated carbon. Part II. Multisolute systems" J. Colloid Interface Sci., 103, 483-92.

Myers, A.L. y Prausnitz, J.M.(1965). "Thermodynamics of mixed-gas adsorption". A. I. Ch. E. J, 11 (1). 121-127

Nevskaia, D.M., Santianes, A., Muñoz, V., et al. (1999). "Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study". *Carbon*, 37, 1065–74.

Nieszporek, K. (2006) "Application of the Vacancy Solution Theory to Describe the Enthalpic Effects Accompanying Mixed-Gas Adsorption" *Langmuir* 22, 9623.

Oberlin, A. Villey, M, and Combaz, A. (1980) "Influence of elemental composition on carbonization". *Carbon*, 18, 5. 347-353.

Oliveira Pimenta, A. C.; Kilduff, J. E. (2006) "Oxidative coupling and the irreversible adsorption of phenol by graphite" *J. Colloid Interface Sci.*, 293, 278–289

Pikunic, J.; Clinard, C.; Cohaut, N.; Gubbins, K.E; Guet J-M; Pellenq, R-M; Rannou, I.; Rouzaud, J-N. (2003a); Structural Modeling of Porous Carbons: Constrained Reverse Monte Carlo Method. *Langmuir*: 19(20), 8565–8582.

Podkoscielny, P. (2008) "The cooperative effect of the surface heterogeneity and of the lateral interactions between adsorbed molecules on adsorption of simple aromatic compounds from dilute aqueous solutions on activated carbons" *Colloids Surf. A.* 318, 227–237

Qing-Song, L.; Tong, Z.; Peng, W.; Ji-Ping, J.; Nan, L., (2010) "Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers" *Chem. Eng. J.*, 157, 348.

Radke, C. J. y Prausnitz, J.M. (1972). "Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute liquid solutions". *A. I. Ch. E. J.* 18 (4). 761-768.

Radovic, L.R., Silva, I.F., Ume, J.I., et al. (1997). "An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons" *Carbon*, 35, 1339–48.

Ravikovitch, P., Vishnyakov, A. and Neimark, A. (2001) "Density functional theories and molecular simulations of adsorption and phase transitions in nanopores" *Phys. Rev. B.* 64, 11602.

Realini, P.A. (1981) "Determination of priority pollutant phenols in water by HPLC" *J. chromatogr. Sci.*, 19: 124-129.

Redlich O. and DL Peterson (1959). "A Useful Adsorption Isotherm", *J. Phys. Chem* 63, 1024

Rychlicki, G.; Terzyk, A.P.; Lukaszewicz, J.P. (1995) "Determination of carbon porosity from low-temperature nitrogen adsorption data. A comparison of the most frequently used methods". *Colloids Surf. A.* 96, 105.

Ruey-Shin Juang; Ru-ling Tseng; Feng-chin Wu. (2001) "Role of microporosity of activated carbons on their adsorption abilities for phenols and dyes". *Adsorption* 7, 65-72.

Salame, I.I. and Bandosz, T.J. (2003). "Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons" *J. Colloid Interface Sci.*, 264, 307-12.

Seaton, N.A.; Friedman, S.P.; MacElroy, J.M.D.; Murphy, B.J. (1997) "The molecular sieving mechanism in carbon molecular sieves: A molecular dynamics and critical path analysis" *Langmuir*: 13(5), 1199-1204.

Seidel Andreas, Tzscheutschler Erika, Karl-Heinz Radeke and David Gelbin (1984). "Adsorption equilibria of aqueous phenol and indol solutions on activated carbons". *Chemistry Eng. Sci.* 40 (2). 215-222.

Seidel, A and Carl, P.S. (1989). "The concentration dependence of surface diffusion for adsorption on energetically heterogeneous adsorbents. *Chem Eng. Sci.* 44, 1. 189-194.

Segarra, E.I.; Glandt, E.D. (1994) "Model microporous carbons: microstructure, surface polarity and gas adsorption" *Chemical Engineering Science* 49 (17), 2953-2965.

Sheindorf, Ch. Rebhum, M y Sheintuch, M. (1981). “A Freundlich-type multicomponent isotherm”. *J. Coll. And Interface Scie.*79, 1. 136-142.

Sing, K. S. W. (1994) “Physisorption of gases by carbon blacks” *Carbon* 32, 1311.

Singh KP., Malik A, Sinha S, Ojha P., *J. Hazard. Mater.* (2008) “Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material” 150, 626.

Sips, R. J. (1948) “On the structure of a catalyst surface” *J. Chem. Phys.* 16, 490–495.

Sircar, S (2006) “Basic Research Needs for Design of Adsorptive Gas Separation Processes” *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 5435.

Srihari V, Das A. (2008) “The kinetic and thermodynamic studies of phenol-sorption onto three agro-based carbons” *Desalination*, 225, 220.

Smith, M.A.; Foley, H.C.; Lobo, R.F. (2004) A simple model describes the PDF of a non-graphitizing carbon, *Carbon*: 42(10), 2041-2048.

Stoeckli, F., López-Ramón, M.V., and Moreno-Castilla, C. (2001) “The adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions by activated carbons described by the Dubinin–Astakhov equation” *Langmuir*, 17, 3301–6.

Stoeckli, H.F. (1977) “A generalization of the DR equation for the filling of heterogeneous micropore systems” *J. Colloid Interface Sci.*, 59, 184–5.

Studebaker, M. L. (1957) “The Chemistry of Carbon Black and Reinforcement” *Rubber Chem Technol* 30, 1400-1484.

Susuki, M.y Sudo, Y. (1978). “Concentration dependence of effective surface diffusion coefficient in aqueous phase adsorption on activated carbon”. *Chem. Eng. Sci.* 33 (9). 1287-1290.

Suwanayen, S. y Danner, R. P. **(1980)**. “Vacancy solution theory of adsorption from gas mixtures”. *A. I. Ch. E. J.* 26 (1). 76-83.

Takaba, H.; Matsuda, E.; Nair, B.N.; Nakao, S. **(2002)** “Molecular modeling of gas permeation through an amorphous microporous silica membrane” *J. Chem. Eng. Jpn.*: 35, 1312-1321.

Tamamushi, B. **(1983)** *Symposium of adsorption from Solution*, Academic, Press. London.

Tamon, H. and Okazaki, M. **(1996)** “Desorption Characteristics of Aromatic Compounds in Aqueous Solution on Solid Adsorbents” *J. Colloid Interface Sci.* 179, 181 – 187.

Teng Hsisheng and Chien –to Hsieh. **(1999)**. “Liquid-phase adsorption of phenol by activated carbons prepared from bituminous coals with different oxygen contents”. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 74. 123-130

Teng Hsisheng and Chien-To Hsieh. **(2000)**. “Liquid-Phase adsorption of Phenol onto Activated Carbons Prepared with Different Activation Levels”. *Journal of colloid and Interface Science* 230, 171-175.

Terzyk, A.; Gauden, P.; Furmaniak, S.; Wesolowski, P. and Harris, P.; **(2010)** “Molecular dynamics simulation insight into the mechanism of phenol adsorption at low coverages from aqueous solutions on microporous carbons” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 812–817.

Terzyk, A.P. **(2003)**. “Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption” *J. Colloid Interface Sci.*, 268, 301–29.

Toles, C.A; Marshall, W.E and Johns, M.M. **(1997)**. “Granular activated carbons from nutshells for the uptake of metals and organic compounds”. *Carbon* 35, 9. 1407-1414.

Thomson, K.T.; Gubbins, K.E. (2000) "Modeling structural morphology of microporous carbons by reverse Monte Carlo" *Langmuir*: 16(13), 5761-5773.

R. Tsunoda and J. Ando, J. (1995) "Further Insight into Surface Fractal Dimension of Micropore Walls of Active Carbon Using a Simplified Parallel Plate Model" *Colloid Interface Sci.* 171, 528.

Urano, Kohei. Koichi, Y and Yamamoto, E. (1982). "Equilibria for adsorption of organic compounds on activated carbons in aqueous solutions. Generalization and prediction method of adsorption isotherms". *J. Coll. and Interface Sci.* 86, 1. 43-50.

Vidic, R. D; Tessmer, C.H. and Uranowski, L.J. (1997) "Impact of surface properties of activated carbons on oxidative coupling of phenolic compounds". *Carbons* 35, 9. 1349-1359.

Villacañas, F., Pereira, M.F.R., Orfao, J.J. and Figueiredo, J.L. (2006) "Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons" *J. Colloid Interface Sci.* 293, 128.

Weber, W. J. Vliet, R. Hozumi, H. (1980). "Modeling and prediction of specific compound adsorption by activated carbon and synthetic adsorbents". *Water Research*, 14, 12. 1719-1728.

West, Carroll y Whitcomb. (1952). "The adsorption of sensitizing dyes in photographic emulsions. *J. Phys. Chem.* 56. 1054-1067.

Wood G. O. (2002) "Review and comparisons of D/R models of equilibrium adsorption of binary mixtures of organic vapors on activated carbons", *Carbon* 40, 231-239.

Woywod, D. and Schoen, M. (2003) "Phase behavior of confined symmetric binary mixtures" *Phys. Rev. E* 67, 026122

PRESENTACIONES A REUNIONES CIENTÍFICAS

Dubinin, M.M. (1977). New Results in investigations of Equilibrium and Kinetics of Adsorption of Gases on Zeolites. 4^a Conferencia Internacional sobre tamices moleculares. Universidad de Chicago.

Coasne, B.; Pikunic, J.P.; Pellenq, R.-M.; Gubbins, K.E. (2003) "Comparison between adsorption in pores of a simple geometry and realistic models of porous materials" Materials Research Society Symposium – Proceedings; 790, 53-58.

LIBROS O CAPÍTULOS DE LIBROS

Acharya, M.; Strano, M.S.; Mathews, J.P.; Billinge, S.J.L.; Petkov, V.; Subramoney, S.; Foley, H.C. (1999) Simulation of nanoporous carbons: A chemically constrained structure. Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties: 79(10), 1499-1518.

Bandosz, T.J.; Biggs, M.J.; Gubbins, K.E.; Hattori, Y.; Iiyama, T.; Kaneko, K. Pikunic, J.; Thomson, K. (2003) Molecular models of Porous Carbon, In Chemistry and physics of carbon, (Radovic L.R.) Dekker, New York, 28, 41-228

Bottani E. J. and Tascon, J. M. D. (2004) Chemistry and Physics of Carbon (Radovic, L. R.) Marcel Dekker, New York, 29.

Cook TL, Komodromos C, Quinn DF, Ragan S. (1999) Adsorbent storage for natural gas vehicles. In: Carbon Materials for Advanced Technologies, Ed. Burchell TD. Pergamon Press, Amsterdam, 269-302.

Davis, J. and Everett, D.H. (1983) Colloid Science (Specialist Periodical Report) Royal Society of Chemistry, London, 4

Dubinin, M.M. (1975). Progress in Surface and Membrane Science. Academic Press, New York, 9

Duong, D. Do (1998). Practical Approaches of Pure Component Adsorption Equilibria, in Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Imperial College Press, 50-64

Everett, D.H. (1973) Colloid Science (Specialist Periodical Report) Royal Society of Chemistry, London, 1

Everett, D.H. and Podoll, R.T. (1979) Colloid Science (Specialist Periodical Report) Royal Society of Chemistry, London, 3.

Freundlich, H. (1926). Colloid and Capillary Chemistry. Methuen, London (traducción del alemán al inglés) (Adamson A.W.) (1982), Physical chemistry surfaces, 4th ed. Wiley. New York. 398.

Gregg S. J. and Sing, K. S. W. (1982) Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, New York, 303

Handbook of chemistry and physics. (1979). 60th ed. CRC Press.

Jaroniec, M. and Madey, R. (1988) Physical Adsorption on Heterogeneous Solids, Elsevier, Amsterdam, 351

Lyklema, J. H. and Vliet, M. (1993). Fundamentals of Interface and Colloid Science: Fundamentals. Academic Press, London, 1, 1.3.

Lyklema, J. (1995). Fundamentals of Interface and Colloid Science: Solid-Liquid Interfaces. Academic Press, London, 2, 2.5.

Lowell, S. (1979). "Introduction to powder surface area". Chapter nine: Pore analysis by Adsorption. (John Wiley and Sons) New York. 60, 107 – 113.

Marsh, H. y Rodríguez-Reinoso, F. (2006). Activated Carbon. Chapter 8: Applicability of activated carbon. Elsevier, Amsterdam, 414-424.

Mattson, J.S. and Mark, H.B., Jr (1971). Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution. Marcel Dekker, New York, 237.

Menéndez Díaz, J.A. and Martín-Gullón, I. (2006) Types of carbons adsorbentes and their production. In: Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation (Bandosz, T. J.). Elsevier, Amsterdam, 9-11.

Moreno-Castilla, C. (2008) Adsorption of Organic Solutes from Dilute Aqueous Solutions, in Adsorption by Carbons (Bottani, E. J. and Diez-Tascon, J. M.). Elsevier, Amsterdam, 653-673.

Morrison R.T., & Boyd R.N. (1998). Química Orgánica. 5º Edición, México.

Molinera, J. S. (1990). “Cinética de adsorción de mezclas de compuestos fenólicos en disolución acuosa con carbón activado”. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Ingeniería Química. Madrid. 8 – 46.

Montgomery, J.M. (1985) Water treatment. Principles and Design. (John Wiley and Sons), New York, 696.

Newcombe, G. (2008) Adsorption from Aqueous Solutions: Water Purification, in Adsorption by Carbons (Bottani, E. J. and Diez-Tascon, J. M.). Elsevier, Amsterdam, 679-703.

Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., and Rivera-Utrilla, J. (2001). Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. In Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 27 (L.R. Radovic, ed.). Marcel Dekker, New York, 227–405.

Rodriguez-Reinoso, F. Heintz, E. Marsh, H. (1997). Introduction to Carbon Technologies. Chapter 2: Activated Carbon: Structure, characterization, preparation and applications. (Rodriguez-Reinoso, F. Heintz, E. Marsh, H). Universidad de Alicante. España. 37, 38, 40, 44, 48, 57.

Rouquerol, F. Rouquerol, J. and Sing, K. (1999) Adsorption by Powders and Porous Solids, Academic Press, London, 27-50.

Sontheimer, H., Crittenden, J., and Summers, S. (1988) Activated Carbon for Water Treatment. DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institute, 722.

Stellman Jeanne Mager, Debra Osinsky y Pia Markkanen_ (1998). “Propiedades de los fenoles y compuestos fenólicos”. Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo (edición española de la Oficina Internacional del Trabajo-Ginebra-). Volumen IV. Parte XVIII. Capitulo 104. 368-381.

Turnes Carou, Isabel. (1995). Nuevos Métodos de análisis para la determinación de fenol y clorofenoles en muestras de interés ambiental. Tesis doctoral. Universidad de Santiago de Compostela. Facultad de Química. Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología. España. 17, 18, 24.

MATERIALES OBTENIDOS A TRAVÉS DE INTERNET

Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (2013).
<http://www.atsdr.cdc.gov/es/>

Brunet Ernesto. (2003). “Alquilarenos, fenoles y anilinas”. Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Orgánica.
http://www.uam.es/departamentos/ciencias/qorg/docencia_red/qo/114/fenol0.html.

Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS). (1991).
“La Producción de Resinas y Plásticos”-Full Text-
<http://www.cepis.ops-oms.org/eswww/fulltext/repind59/pia/pia.html>

Chemical Safety Information from Intergovernmental Organizations. (1994a). “Phenol”
Environmental Health Criteria Monographs
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc161.htm>

Chemical Safety Information from Intergovernmental Organizations. **(1994b)**. “Phenol. Poisons Information Monographs”.
<http://www.inchem.org/documents/pims/chemical/pim412.htm>

Guía de protección ambiental. **(1996)**. “Material auxiliar para la identificación y evaluación de impactos ambientales”. Ed.: Ministerio Federal de Cooperación Económica y Desarrollo (BMZ).- [Trad.: A. Schwender / Servicios Lingüísticos de la GTZ] Tomo III: Catálogo de Estándares Ambientales
<http://144.16.93.203/energy/HC270799/HDL/ENV/envsp/Begin3.htm>.

Hyper Chem. Release 7.0 for Windows **(2002)**, “Hyper Cube” <http://www.hyper.com>.

Institute for Health and Consumer Protection (IHCP). **(2006)**. European Union Risk Assessment Report. PHENOL. CAS No: 108-95-2. EINECS No: 203-632-7. European Communities. Italy. <http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/>

Silva Vargas, M. E. **(2000)** “Preconcentración selectiva de fenoles contaminantes prioritarios y determinación por espectrofotometría ultravioleta-visible, cromatografía líquida de alta eficacia y cromatografía de gases /espectrometría de masas” Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Madrid.
<http://eprints.ucm.es/tesis/19972000/X/0/X0053101.pdf>.

World Health Organization. **(1994)**. International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 161. Phenol. Geneva.
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc161.htm>.