

Capítulo 2

Adsorción

El término *adsorción*, propuesto por Bois-Reymond, llega a la bibliografía en 1881 de la mano de Kayser [37, 38]. En esta época aparecen también los términos “isoterma” y “curva isoterma”, para definir los resultados de las medidas de adsorción a temperatura constante. En 1909 McBain [45] introduce el término *absorción* para describir lo observado al estudiar la adsorción de hidrógeno por carbón. Este mismo investigador propuso el término *sorción* para incluir la adsorción y la absorción, procesos que en muchos casos no se pueden diferenciar de manera precisa. Por esto mismo, en casos dudosos se suelen utilizar los términos *sorción*, *sorbible*, *sorbente* y *sorbido*. La adsorción implica la concentración de uno o más componentes de un gas o un líquido en la superficie de un sólido. El sólido se denomina *adsorbente* y las moléculas adsorbidas en la superficie del sólido, con mayor concentración que en la fase fluida, se conocen como *adsorbato*. La adsorción se establece debido a las fuerzas de atracción entre las moléculas de fluido y la superficie sólida. Si las fuerzas son de tipo van der Waals, conllevan una *fisisorción* sobre la superficie del adsorbente, resultado de interacciones intermoleculares débiles entre el sólido y el fluido. La *adsorción activada* o *quimisorción* ocurre cuando se forman enlaces químicos entre las moléculas de fluido y la superficie adsorbente. Normalmente, la *quimisorción* provoca la adsorción de una monocapa sobre la superficie adsorbente. La energía de adsorción en *fisisorción* es muy inferior a la que se implica en un enlace químico, y por tanto la reversibilidad del proceso se obtiene, bien sometiendo al sistema a un calentamiento o bien a vacío, de forma que se disminuya la presión del adsorbato. La *fisisorción* es un fenómeno exotérmico, aunque la energía puesta en juego es siempre superior a la correspondiente al fenómeno de condensación. Cuando la adsorción se produce en poros de pequeño tamaño, la energía implicada aumenta considerablemente. En este trabajo se utilizará el término de adsorción para designar la *fisisorción*.

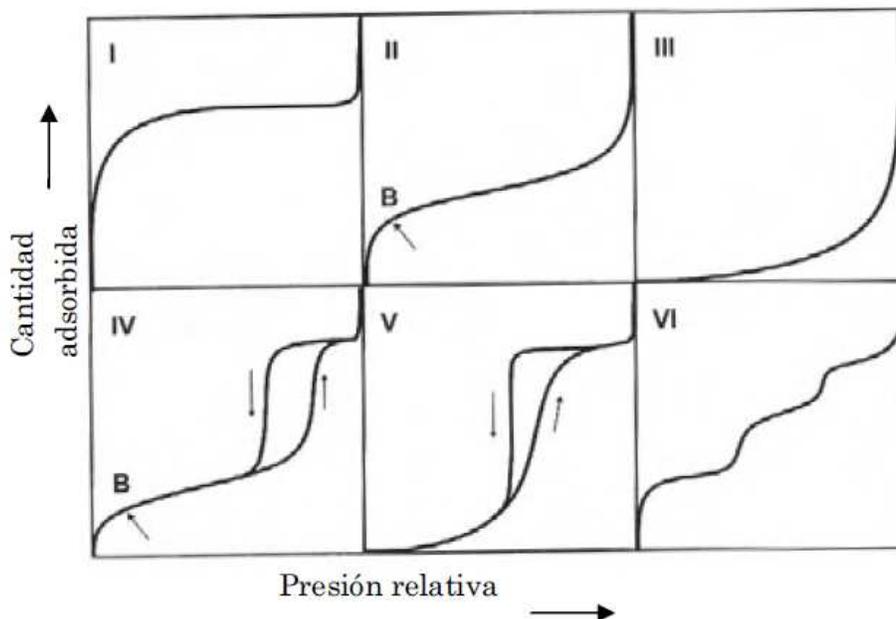


Figura 2.1: Clasificación de las isotermas según la IUPAC

La adsorción en ingeniería química se considera como una operación de separación gas-sólido o líquido-sólido. A escala industrial se lleva a cabo en lechos adsorbentes, normalmente en lechos fijos. Además de su aplicación en la separación de compuestos de una mezcla, la adsorción se utiliza para el almacenamiento de gases. Esto resulta de especial interés en el desarrollo de aplicaciones de almacenamiento y estabilización de gases de uso en automoción, como pueden ser, actualmente, el gas natural y, en un futuro, el hidrógeno. En cualquiera que sea la forma de aplicación de la adsorción como operación de separación o almacenamiento, resulta fundamental el conocimiento de las características del adsorbente y del equilibrio de adsorción que se establece entre éste y los compuestos de la corriente que se va a tratar. El conocimiento del equilibrio de adsorción para un determinado sistema adsorbato-adsorbente posibilita el diseño de las condiciones de operación, presión y temperatura de trabajo. Además, a través de la información que se obtiene de los datos de equilibrio de adsorción, es posible establecer las características del adsorbente; por tanto, en ocasiones el equilibrio de adsorción se utiliza para caracterizar materiales para su posterior uso como adsorbente o catalizador.

2.1. Equilibrio de adsorción

Una de las formas más habituales de representación del equilibrio de adsorción es mediante la relación entre la cantidad adsorbida y la presión, en el caso de gases o vapores, o la concentración en la fase líquida, en el caso de adsorción de líquidos, para una temperatura determinada. Esta relación se conoce como isoterma de adsorción para un determinado sistema adsorbato-adsorbente. Las isotermas de adsorción, se pueden clasificar atendiendo a seis tipos (Figura 2.1). Esta clasificación fue propuesta por Brunauer y sus colaboradores en el año 1938 y en la actualidad es la recomendada por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Cuando el equilibrio de adsorción se utiliza para caracterizar la estructura porosa de los materiales, se suele utilizar la adsorción de gases a su temperatura de ebullición a presión atmosférica (nitrógeno a 77 K, argón a 87 K o CO_2 a 273 K). De esta forma, el grado de condensación del gas en la fase adsorbato hace que se refleje de una forma muy directa la estructura del sólido. Utilizando la clasificación de *Brunauer*, se pueden inferir las características de los materiales porosos atendiendo a la forma de la isoterma, según los seis tipos antes mencionados:

1. La isoterma de tipo I es cóncava hacia el eje de abscisas, en el que se representa la presión relativa, y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor constante al aumentar la presión relativa. Las isotermas de este tipo corresponden a sólidos microporosos. El límite de adsorción está determinado, en mayor extensión, por el volumen accesible frente al tamaño de poro.
2. La isoterma de tipo II es la forma normal de isoterma que se obtiene con un sólido no poroso o macroporoso. Representa una adsorción en monocapa y multicapa sin restricciones. Se admite frecuentemente que el punto B, señalado en la Figura 2.1, indica el valor de presión relativa para el cual el recubrimiento de la monocapa se ha completado, indicando así el principio de adsorción por multicapa.
3. La isoterma de tipo III es convexa hacia el eje de abscisas para todo el intervalo de presión relativa. Este tipo de isoterma se presenta en materiales macroporosos o no porosos cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Por tanto, al ser las interacciones adsorbato-adsorbente menores, no se observa el efecto de un campo de fuerzas a bajas presiones relativas.
4. La isoterma de tipo IV presenta un ciclo de histéresis, el cual se asocia

con la condensación capilar propia de la adsorción/desorción en mesoporos, y un valor límite en la cantidad adsorbida para el intervalo superior de presión relativa. La parte inicial de la isoterma se atribuye a la adsorción en monocapa, puesto que coincide con la primera región de la isoterma de tipo II. Este tipo de isoterma se presenta en los materiales adsorbentes mesoporosos.

5. La isoterma de tipo V se obtiene para materiales mesoporosos, pues presenta un ciclo de histéresis, cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Es muy poco frecuente.
6. La isoterma de tipo VI representa la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. Cada uno de los escalones que presenta corresponde a una capa adsorbida. Suele presentarse por ejemplo, en la adsorción de argón a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) sobre negro de humo grafitizado.

Existen diversas teorías implicadas en el análisis del equilibrio de adsorción. En los siguientes párrafos se destacan las características principales de aquéllas que tienen mayor relevancia histórica o uso habitual. Las expresiones de cada una de estas isotermas se muestran en el Cuadro 2.1. La forma más sencilla de representar el equilibrio de adsorción es suponer que para concentraciones muy bajas de adsorbato en la superficie del adsorbente, las moléculas de adsorbato son independientes unas de otras. De esta forma, se puede asumir que la fase adsorbida, que se presenta diluida, se comporta como un gas ideal bidimensional, pudiéndole ser aplicada la ley de los gases ideales para el caso particular de un sistema no volumétrico. En este caso, se puede establecer la proporcionalidad entre la extensión de la adsorción y la concentración o la presión parcial del adsorbato en el límite de llenado cero, lo que al final se reduce a la *ley de Henry*.

La *ecuación de Langmuir* [39] representa adecuadamente ciertos casos de quimisorción y ha sido de especial relevancia para el desarrollo de posteriores modelos de fisorción. Los fundamentos de esta teoría se basan en la teoría cinética de los gases. Así, se supone que el adsorbente dispone de un número finito de sitios de adsorción, estando parte de ellos ocupados por moléculas de adsorbato y otra parte libres. La velocidad de adsorción depende de la presión y del número de sitios libres, mientras que la velocidad de desorción es dependiente del número de sitios ocupados. El estado de equilibrio se obtiene cuando ambas velocidades de adsorción y desorción se igualan, para cierto valor de presión y proporción de sitios libres. No se consideran las interacciones laterales entre las moléculas de adsorbato, por tanto se puede establecer el valor de la energía del proceso de forma independiente al grado

Nombre	Ecuación	Observaciones
Ley de Henry	$n = K_H \cdot p$	K_H , constante de Henry
Langmuir	$n = \frac{K_L \cdot n^m \cdot p}{1 + K_L \cdot p}$	n^m , llenado de monocapa
BET	$\frac{p}{n(p_0 - p)} = \frac{1}{n^m \cdot C} + \frac{C-1}{n^m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0}$	$C \propto \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$ E_1 , energía adsorción E_L , energía condensación
n-BET	$\frac{n}{n^m} = \frac{C \cdot (p/p_0)}{1 - p/p_0} \cdot \frac{1 - (L+1) \cdot (p/p_0)^L + L \cdot (p/p_0)^{L+1}}{1 + (C+1) \cdot (p/p_0)^L + C \cdot (p/p_0)^{L+1}}$	L : número de capas
Fowler-Guggenheim	$n/n^m = \frac{K \cdot p \cdot \exp(c \cdot \varepsilon_{aa} \cdot (n/n^m)/k_B \cdot T)}{1 + K \cdot p \cdot \exp(c \cdot \varepsilon_{aa} \cdot (n/n^m)/k_B \cdot T)}$	ε_{aa} , energía interacciones laterales c , nº de interacciones $K = K^0 \cdot \exp(-U/k_B T)$
Freundlich	$n = D \cdot p^b$	D , b , parámetros empíricos
Sips	$n/n_L = \frac{(k \cdot p)^{1/m}}{1 + (k \cdot p)^{1/m}}$	n_L , capacidad de adsorción límite m , parámetro empírico
Toth	$n/n_L = \frac{p}{(b + p^m)^{1/m}}$	n_L , capacidad de adsorción límite m , parámetro empírico b , parámetro empírico

Cuadro 2.1: Ecuaciones representativas de modelos para el equilibrio de adsorción

de llenado del adsorbente. En *la ecuación de Langmuir*, K es la constante del equilibrio de este proceso (Cuadro 2.1). Cuando el adsorbente se ha saturado de adsorbato, la cantidad que recubre su superficie corresponde al llenado de la monocapa, n^m (Cuadro 2.1).

La isoterma de *Brunauer, Emmett y Teller* (BET) [9], considera el llenado de los poros por adsorción en múltiples capas de adsorbato. En el trabajo original de estos autores se ampliaba la teoría cinética de Langmuir a la formación de un número infinito de capas adsorbidas en una superficie, generando una isoterma tipo II. De forma análoga a la teoría de Langmuir, se consideró que las moléculas adsorbidas en la primera capa (monocapa), actuaban como sitios de adsorción para las moléculas de la segunda capa y así sucesivamente, de forma que se aplica la teoría cinética de los gases para cada una de las capas adsorbidas, alcanzándose en cada caso el equilibrio para ciertos valores de presión y grado de recubrimiento de la capa anterior. Se hicieron dos aproximaciones relevantes: considerar que la energía implicada en la adsorción en la segunda y sucesivas capas era igual a la de condensación de un vapor, y que el espesor de la multicapa para una presión relativa igual a la unidad era infinito. En la expresión final de la isoterma BET se incluye un parámetro, C (Cuadro 2.1), relacionado con la energía molar de adsorción. Al ser consideradas las propiedades de las capas siguientes a la primera como si se tratara de una fase líquida, y suponerse igual la energía asociada a cada una de ellas, la estimación que se puede hacer de la energía de adsorción a partir de la variación del valor del parámetro C , no resulta realista [56].

Una extensión del modelo BET es la *isoterma BDDT* [10], que incluye un parámetro que contabiliza el número de capas adsorbidas y en la que se asigna directamente el calor de adsorción; pero la ecuación resultante es un modelo complicado que apenas se utiliza [26]. Si el número de capas en la adsorción se presenta limitado, la ecuación de BET se puede modificar para que tenga en cuenta esto último, obteniéndose la ecuación n-BET [26].

Una modificación de la ecuación de Langmuir, que tiene en cuenta las interacciones laterales entre las moléculas de adsorbato, fue propuesta por Fowler y Guggenheim en 1939. Estas interacciones se contabilizan a partir de un parámetro para la energía de interacción y del número de moléculas más próximas con las que se permite la interacción. Este modelo se ha utilizado para la obtención de la distribución de la energía de adsorción [28]. Los resultados de modelización de la adsorción no mejoran mucho respecto de los obtenidos a partir de la isoterma de Langmuir [53].

Existen además una serie de ecuaciones empíricas para el ajuste de datos de adsorción. La primera de ellas fue el modelo de Freundlich [21], que tiene en cuenta aquellos comportamientos no lineales entre la cantidad adsorbida y la concentración o presión parcial de la fase fluida; por tanto, propone una

relación lineal entre las funciones logarítmicas de n y p . Además, no establece un valor límite de la cantidad adsorbida según aumenta la presión. Este modelo no reproduce correctamente los datos de sistemas confinados a baja temperatura o a presión elevada. Para aumentar el grado de ajuste de los datos experimentales que presentan un valor límite de la cantidad adsorbida, se propuso un modelo híbrido entre la isoterma de Langmuir y la de Freundlich, conocido como la isoterma de Sips (1948), o modelo de Freundlich generalizado. Este modelo, al igual que el modelo de Freundlich, no se reduce a la ley de Henry para el límite de presión cero [53]. Una variante empírica de la isoterma de Sips es la ecuación de Toth, que sí reproduce el límite de presión cero al tiempo que establece un valor asintótico de la cantidad adsorbida para valores de presión próximos a la saturación. De las analogías entre el proceso de adsorción y el de condensación se infirió la relación entre el potencial de adsorción y la presión relativa a través de la energía libre de Gibbs (teoría de Polanyi [49]). Esta relación se basa en considerar el comportamiento termodinámico de la fase adsorbida idéntico al de una fase condensada, por lo que se conoce también como aproximación de condensación:

$$\Delta G = -RT \ln \frac{f}{f^*} = -RT \ln \frac{p}{p_0} = A \quad (2.1)$$

donde f es la fugacidad, f^* la fugacidad en el equilibrio, $\frac{p}{p_0}$ la presión relativa, A el potencial de adsorción, que está relacionado con la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, y ΔG es el incremento en el valor de la energía de Gibbs.

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 [16], se expuso que para un determinado adsorbente y diferentes compuestos, un mismo valor de potencial de adsorción A 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. La representación gráfica del volumen adsorbido frente al potencial de adsorción se conoce como curva característica de adsorción de un adsorbente determinado, representada por la ecuación:

$$\frac{W}{W_0} = e^{-(A/E)^2} \quad \frac{W}{W_0} = e^{[-RT \ln(p_0/p)]^2 / (\beta E_0)^2} \quad (2.2)$$

donde $\frac{W}{W_0}$ es la fracción de volumen de microporos (W volumen de microporos y W_0 es el volumen total de poros), E_0 la energía característica de adsorción y β es un factor de escala. Esta ecuación prevé una relación lineal entre $\log \frac{W}{W_0}$ y $\log^2(p_0/p)$, que se cumple en la región de los microporos en muchos carbones activos [26].

Para ampliar el ámbito de aplicación de la curva característica de adsorción, Dubinin y Astakhov [17] propusieron una forma más general de la ecuación (4.1)

$$\frac{W}{W_0} = e^{-(A/E)^N} \quad (2.3)$$

donde, en un principio, se consideraron valores de N enteros ($N = 3$ para ciertos tamices moleculares de carbón y algunas zeolitas [53]), aunque el ajuste de la ecuación suele implicar valores no enteros del parámetro empírico N , de forma especial para los adsorbentes heterogéneos. Para adsorbentes que se caractericen por presentar un sistema no homogéneo de poros, con N no entero, se propuso una forma generalizada de la ecuación (4.1), que tiene en cuenta la contribución de los diferentes grupos de poros. Cuando se extiende este planteamiento a un sistema en el que se considera cada sitio de adsorción, o poro, de forma diferente, la ecuación de Dubinin-Radushkevich se aplica a un sistema continuo, dando lugar a una forma integral de la misma [58]:

$$\frac{W}{W_0} = \int_0^\infty f(B) e^{-B(T/\beta)^2 \log^2(p/p_0)} dB \quad (2.4)$$

donde B es un parámetro estructural relacionado con la dimensión de los diferentes grupos de microporos y $f(B)$ la distribución del volumen de microporos respecto de B [53, 64].

2.2. Materiales adsorbentes

Al ser la acumulación de adsorbato por unidad de superficie muy pequeña, la adsorción se suele llevar a cabo en materiales porosos, de elevada superficie específica y volumen de poros, disponiendo así de una elevada capacidad de adsorción. La superficie específica a_s de un material poroso se define como la superficie de la estructura porosa del material sumada con la superficie externa de las partículas de adsorbente, por unidad de masa del mismo. El volumen de poros V_p de un adsorbente es el volumen de adsorbato que puede retener por unidad de masa. Ambos parámetros están relacionados con el tamaño de poro d_p que posea el material. Se pueden fabricar adsorbentes con un área superficial interna (superficie específica) desde los $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, hasta valores de este parámetro $3000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, aunque los materiales que suelen aplicarse en la práctica en adsorción tienen una superficie específica entre 300 y $1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. La IUPAC distingue materiales micro-, meso- y macroporosos, atendiendo al tamaño de poro: microporos ($d_p < 2 \text{ nm}$), mesoporos ($2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$) y macroporos ($d_p > 50 \text{ nm}$), en los que se distinguen

diferentes mecanismos de adsorción: interacción muy favorecida en el caso de microporos, condensación capilar en los mesoporos y condensación de vapores en los macroporos. Las características principales de un material que son evaluables en su uso como adsorbente son: la capacidad de adsorción, la selectividad hacia determinados adsorbatos, su facilidad de regeneración, la cinética de adsorción, la compatibilidad con la totalidad de los componentes de la corriente, sus propiedades mecánicas y su coste.

1. *La capacidad de adsorción* es una de las características más importantes de un adsorbente. Se define como la cantidad de adsorbato que puede retenerse en el adsorbente por unidad de masa o volumen. La capacidad de adsorción se relaciona directamente con la superficie específica del material y con su volumen de poros, así como con el tamaño de poro promedio del material. Este parámetro establece el coste de la operación de adsorción, pues determina tanto la cantidad de adsorbente necesaria, y por tanto su coste, como el volumen del equipo o dispositivo de adsorción (columna o tanque).
2. *La selectividad* es el cociente entre la capacidad de adsorción de un componente y la correspondiente a otro en una mezcla dada. De esta forma, la selectividad representa la manera más simple de descripción de un equilibrio multicomponente. Desde un punto de vista práctico, la selectividad relativa de un compuesto i respecto de otro j , S_{ij} , se define como el cociente de sus relaciones molares en las fases adsorbida y fluida:

$$S_{ij} = \frac{x_i/x_j}{y_i/y_j} \quad (2.5)$$

donde x es la fracción molar en la fase adsorbida e y es la fracción molar en la fase fluida.

Otra forma de evaluar la selectividad consiste en la relación de las pendientes de las isotermas individuales para valores bajos de concentración o presión parcial, es decir se expresa mediante el cociente de las constantes de Henry para el equilibrio gas o líquido-sólido:

$$S_{ij} = \frac{K_i}{K_j} \quad (2.6)$$

3. *La regenerabilidad* de un adsorbente es la capacidad de mantener sus propiedades texturales y adsorbentes después de un número finito de ciclos de utilización. La regeneración de un adsorbente se puede llevar a cabo mediante la elución de un disolvente que tenga mayor afinidad

que el adsorbente por el adsorbato; este proceso se conoce como regeneración química. También puede hacerse por calefacción mediante un gas inerte o haciendo vacío. Es frecuente el uso de ciclos de presión y temperatura, integrando en un sistema continuo las etapas de adsorción y desorción.

4. *La cinética* de transferencia de materia se relaciona directamente con la resistencia al transporte en las zonas interparticulares. Resulta muy relevante, pues controla el tiempo de un ciclo en los procesos de adsorción en lecho fijo. En general, la velocidad del proceso de adsorción queda determinada por la difusión interna. Para solventar problemas difusionales se puede hacer uso de un tamaño de partícula inferior, pero este tipo de soluciones suele conllevar un aumento de la pérdida de carga del sistema, lo que en última instancia afecta notablemente al coste de operación. A veces, suele ser más efectivo aumentar la cantidad de adsorbente y mantener el tamaño de partícula.
5. Respecto de las propiedades mecánicas, un buen material adsorbente debe presentar una adecuada resistencia mecánica, si éste se va a utilizar en un lecho fijo, y una buena resistencia a la abrasión, en el caso de adsorbentes para lechos móviles, fluidizados o tanques agitados.

Para ciertos adsorbentes resulta determinante el uso de un agente aglomerante que confiera estas propiedades a las partículas del adsorbente. Los adsorbentes se pueden fabricar a partir de materiales naturales y artificiales, y se pueden destacar: los tamices moleculares de tipo zeolítico, la alúmina activada, el gel de sílice, los adsorbentes poliméricos, las arcillas, el carbón activado, los tamices moleculares de carbono y, más recientemente, los adsorbentes mesoporosos silíceos y carbonosos, los nanotubos de carbono y otros adsorbentes de nueva generación, como son los *Metal Organic Frameworks (MOF)* [43] o las *Periodic Mesoporous Silicas (PMO)* [32].

2.2.1. Materiales adsorbentes inorgánicos

1. *Las zeolitas* son sólidos microporosos de estructura microcristalina de aluminio y silicio de gran interés industrial, tanto en adsorción como en catálisis. Pueden ser naturales o sintéticas, aunque normalmente las sintéticas tienen mayor interés industrial. Desde el punto de vista químico, las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos hidratados, principalmente de los grupos Ia y IIa del Sistema Periódico (Na, K, Ca, Mg, Sr y Ba). Estructuralmente están constituidas por esqueletos formados por tetraedros de $(SiO_4)_-$ y $(AlO_4)_-$ unidos entre sí por puentes

de oxígeno. La electroneutralidad del material se consigue mediante la aportación de carga de los cationes móviles en la estructura. De esta manera, el esqueleto forma canales interconectados y en algunos casos cavidades, formando una red tridimensional regular. La naturaleza iónica de las zeolitas hace que sus aplicaciones como adsorbente sean la retención de agua y de otras sustancias con cierto carácter polar como son el dióxido de carbono o el sulfuro de hidrógeno. Aún así, a medida que se aumenta la relación Si/Al de una zeolita, ésta se vuelve más hidrofóbica y es por tanto aplicable para la retención de compuestos apolares, como son los compuestos orgánicos volátiles procedentes de combustibles fósiles.

2. *El gel de sílice* es una forma parcialmente deshidratada del ácido silícico coloidal. Es un material amorfo compuesto por partículas esféricas de tamaños entre 2 y 20 nm que se agregan formando un material adsorbente con tamaños de poro entre 6 y 25 nm. Su superficie se compone principalmente de grupos SiOH y Si-O-Si, por tanto su naturaleza es polar y se utiliza en la adsorción de agua a bajas temperaturas; en estas condiciones su capacidad de adsorción de agua es superior a la de otros adsorbentes como las zeolitas o la alúmina activada.
3. *La alúmina activada* es una forma porosa con elevada área superficial del óxido de aluminio. Su superficie es más polar que la del gel de sílice a elevadas temperaturas, por tanto se utiliza para el secado de corrientes gaseosas en estas condiciones, aunque recientemente se va sustituyendo por las zeolitas. Se prepara a partir del óxido de aluminio hidratado o de la bauxita por deshidratación total o parcial mediante tratamientos térmicos. El producto de esta deshidratación es un sólido poroso con superficie específica entre 250 y 350 m^2g^{-1} .

2.2.2. Materiales adsorbentes carbonosos

1. *Carbón activo convencional*. El carbón activo es una forma microcristalina y no grafitica de materiales basados en carbón amorfo, fabricado con el objeto de proporcionar un alto grado de porosidad y una elevada superficie específica. El uso de madera carbonizada con fines medicinales y como agente de purificación data de la época egipcia del año 1500 a.c. [4]. A principios del siglo XVIII se conocía el fenómeno de la adsorción de gases en carbón, que se utilizaba en la industria azucarera como agente clarificante y decolorante. A principios de siglo XX, se obtuvieron dos patentes para el desarrollo de carbón activo moderno,

	Microporos	Mesoporos	Macroporos
V_p (cm ³ g ⁻¹)	0,15-0,5	0,02-0,1	0,2-0,5
a_s (m ² g ⁻¹)	100-1000	10-100	0,5-2

Cuadro 2.2: Valores típicos de volumen de poros y superficie específica de los carbones activos

que se aplicó tanto en la industria azucarera, desplazando a los materiales anteriores, como en otro tipo de aplicaciones, por ejemplo filtros de gases para máscaras protectoras. En las últimas décadas del siglo XX y hasta la actualidad, la demanda de carbón activo se ha incrementado notablemente, debido a las aplicaciones que se le han dado como soporte para catalizadores heterogéneos.

La preparación del carbón activo consta de dos etapas: una primera de carbonización del material de partida seguida de otra de activación (apertura de poros) del material carbonizado. De forma general, cualquier material carbonoso es susceptible de ser el punto de partida para la preparación del carbón activo. Las propiedades del material de partida y las condiciones del proceso de activación determinarán en gran medida las propiedades del material adsorbente final. La etapa de carbonización del material de partida comienza con una granulación de la materia prima y secado de la misma a unos 200° C. La posterior carbonización implica la descomposición por pirólisis, en condiciones de vacío y a una temperatura de 800° C, del producto secado. El resultado de la pirólisis es un material compuesto por anillos hexagonales de átomos de carbono que forman estructuras planas, denominadas microcristales. Este material posee un área específica de tan sólo unos pocos m^2 por gramo. Tanto la temperatura de carbonización como la composición del material de partida influyen en el tamaño de los microcristales. La estructura porosa y la elevada área específica del carbón activo se producen en la etapa de activación, que convierte el coque procedente de la carbonización en un material que se constituye de un gran número de poros de diferentes formas y tamaños distribuidos al azar, sin

una orientación preferente. Los carbones activos presentan una gran variedad de valores de tamaño de poro, aunque algunos de ellos resultan inaccesibles a las moléculas de adsorbato, por estar aislados. La estructura porosa del carbón activo es el resultado de la conformación tridimensional de las láminas de grafeno. El control del tamaño de poro y de su distribución hace que los procesos de fabricación de carbón activo se hayan diversificado, ofreciendo productos muy específicos para aplicaciones concretas. Así, los carbones activos que se aplican en adsorción en fase gaseosa requieren de menores tamaños de poro que los que se utilizan en adsorción en fase líquida. Además, en estos últimos se han de adaptar las características superficiales para que presenten una adecuada mojabilidad. Normalmente la densidad de partícula del carbón activo está entre 0.6 y 0.9 gcm^{-3} y su porosidad entre 0.4 y 0.6 [55]. Los volúmenes de poro y el área específica que corresponde a cada uno de los grupos de poro de los carbones activos se recogen en el Cuadro 2.2. Existen dos métodos para llevar a cabo la activación del material carbonizado: *activación física* o *activación química*:

- *La activación química* suele utilizarse cuando el material de partida es de origen leñoso. En este tipo de activación se utiliza un agente deshidratante (ácido fosfórico, cloruro de cinc y ácido sulfúrico, entre otros) y se lleva a cabo a una temperatura entre 400 y 800° C, que queda determinada por el agente químico utilizado.
- *Los métodos de activación física* se realizan calentando el material carbonizado a temperaturas entre 800 y 1100° C en presencia de un gas oxidante tal como vapor de agua, dióxido de carbono o aire. En este caso los gases reaccionan con los átomos de carbono insaturados, formando grupos funcionales en la superficie de las paredes del poro. Al ser la temperatura de activación menor en el caso de la activación química, este método induce en el material una mejor estructura porosa.

La superficie de los carbones activos es fundamentalmente apolar, aunque presentan una ligera polaridad debido a la presencia de grupos oxigenados superficiales (-COOH, -OH, =O, entre otros), sobre todo en aquellos materiales cuyo proceso de activación haya sido por tratamiento físico. En general los carbones activos son de naturaleza organofílica y por tanto se utilizan para la adsorción de compuestos de baja polaridad en aplicaciones de tratamiento de aguas, decoloración, recuperación de disolventes y purificación de aire.

2. Tamices moleculares de carbono

Son materiales carbonosos con una estrecha distribución de tamaños de poro (0,4-0,9 nm) y por tanto presentan la ventaja de ser adsorbentes microporosos frente al carbón activo, que posee además meso y macroporosidad. Existen varios métodos para la obtención de este tipo de materiales. Uno de ellos consiste en la carbonización de polímeros, como el cloruro de polivinilideno, la celulosa o la cáscara de coco. En la actualidad no se suele utilizar por razones económicas. Normalmente, para su obtención, se utiliza un tratamiento del carbón activo que consiste en el revestimiento de la boca de los poros con un polímero carbonizado a altas temperaturas, o bien por craqueo de hidrocarburos sobre un carbón. Este método consigue una reducción en el tamaño de los poros por deposición de coque [65].

3. *Nanotubos de carbono*

Los nanotubos de carbono se pueden describir como una o varias láminas de grafito enrolladas sobre sí mismas, dando lugar a nanotubos de una pared (*Single Wall Carbon NanoTube* o SWCNT) o de pared múltiple (*MultiWall Carbon NanoTube* o MWCNT), como se muestran en la Figura 2.2. Según sea la dirección de este enrollamiento varían las propiedades eléctricas del material resultante. Fueron observados por primera vez en 1991 por el Dr. Sumio Ijima [31]. Existen principalmente tres técnicas de síntesis de nanotubos de carbono: descarga por arco, ablación láser y deposición química de vapor. La descarga por arco crea nanotubos mediante vaporización por arco de dos varillas de carbono enfrentadas por sus extremos y separadas una distancia de aproximadamente 1 mm, en una atmósfera de gas inerte (helio o argón) a baja presión (50-700 mbar) [12]. La síntesis por deposición química de vapor se lleva a cabo incorporando una fuente de carbono en la fase gaseosa y utilizando una fuente de energía, que puede ser un plasma, para transmitir energía a la molécula de carbono. Las fuentes habituales de carbono en este proceso son el metano, el monóxido de carbono y el acetileno. La fuente de energía se utiliza para romper la molécula fuente de carbono en átomos de carbono reactivos. Estos se difunden hacia un sustrato que se mantiene caliente y suele estar recubierto por un catalizador (que suele ser una varilla de un metal de transición como el Ni, Fe o Co). Sobre este sustrato se enlazan los átomos de carbono. La elección del metal de transición dirige la síntesis hacia estructuras de tipo SWCNT o MWCNT [57]. Debido a sus propiedades eléctricas y magnéticas, existen múltiples aplicaciones de los nanotubos de carbono en el ámbito de la nanotecnología. Desde el punto de vista de la adsorción, resultan relevantes por su potencial uso en el almacenamiento de

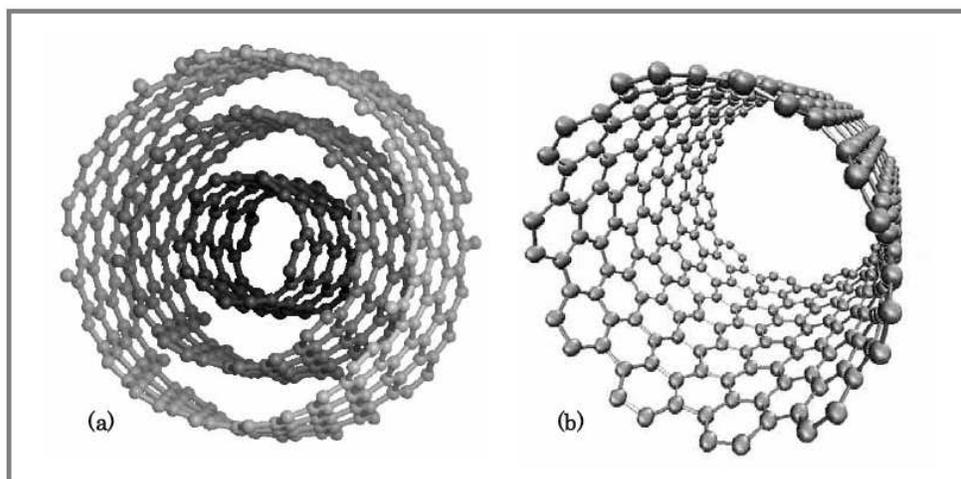


Figura 2.2: Esquema de nanotubos de carbono (a) MWCNT , (b) SWCNT.

hidrógeno con aplicaciones en automoción [13], aunque todavía existen importantes dudas sobre su viabilidad comercial. En el siguiente Capítulo analizaremos en más detalle la estructura de los SWCNT.

