



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

ADSORCIÓN

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

ILMO. SR. D.
CRISTÓBAL VALENZUELA CALAHORRO

GRANADA, 2005



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

ADSORCIÓN

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

ILMO. SR. D.
CRISTÓBAL VALENZUELA CALAHORRO

GRANADA, 2005

ADSORCIÓN

ADSORCIÓN

CRISTÓBAL VALENZUELA CALAHORRO

Excelentísimo Señor Presidente de la Academia de Ciencias Matemáticas, Físico-Químicas y Naturales de Granada. Excelentísimos e Ilustrísimos Académicos. Queridos amigos y compañeros.

En las publicaciones y comunicaciones científicas, lo habitual es expresar los agradecimientos al final. Sin embargo, permítanme ustedes que yo los exprese en primer lugar.

Son muchas las personas a las que debo agradecimiento, entre ellas a todas las que de alguna manera han contribuido a que hoy me encuentre aquí, a punto de iniciar mi discurso de ingreso en la Academia de Ciencias Matemáticas, Físico-Químicas y Naturales de Granada. Desde el Maestro Nacional que convenció a mi madre de que yo debía estudiar, a los amigos, académicos varios de ellos, que me han animado a solicitar el ingreso, y a la propia Academia como institución por haber aceptado mi solicitud. A todos deseo manifestarles aquí mi más profundo agradecimiento, especialmente a mi maestro, Profesor López González, que hoy también ha asumido la labor de contestarme en este acto.

Hoy es un día importante para mí no sólo por lo que el ingreso en la Academia supone de aceptación, por parte de los académicos, de la labor científica que he desarrollado a lo largo de mi ya dilatada vida profesional,

sino también porque al ingresar en la Academia me integro en una institución prestigiosa a la que espero poder servir en todo aquello que contribuya a la consecución de sus objetivos. Y además porque, de alguna manera, el ingreso en la Academia me reintegra a la Facultad de Ciencias, en la que estudié y me formé, donde desarrollé una parte muy importante de mi trabajo docente e investigador y en la que conservo muchos buenos amigos.

Cuando recibí la aceptación de la Academia me planteé el tema de la conferencia científica que obligatoriamente debería dictar, y tuve muy claro que sería sobre un área de la Ciencia que conociera de primera mano, por haber trabajado en ella; lo que me llevó inevitablemente a dos: una relacionada con la Química de la Superficie y la otra con la Química de la Coordinación. Tras meditarlo me decidí por la primera opción, porque en ese campo me inicié en la investigación científica, nunca lo dejé del todo y a él he retornado de manera prioritaria a mi vuelta a Granada, investigando sistemas relacionados con la Farmacia. Se trata de un tema de contenido fisicoquímico, extenso, complejo y árido, especialmente en sus aspectos teóricos donde las ecuaciones son las protagonistas, aunque en mi discurso escrito he procurado reducirlas al mínimo. A pesar de que aquí omitiré todas esas ecuaciones, y cualquier figura, inevitablemente lo anterior pesará en la exposición que haré a continuación, la cual he procurado suavizar en lo posible.

Y con su venia, paso a exponer algunas consideraciones sobre la adsorción.

1.- INTRODUCCIÓN.

El término “adsorción”, propuesto por Bois-Reymond, llega a la bibliografía en 1881 de la mano de Kayser [1, 2]. 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 [3] introduce el término “absorción” para describir lo observado al estudiar la adsorción de hidrógeno por carbón. Este mismo investigador propuso el término “sorciión” 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 “sorciión”, “sorrible”, “sorbente” y “sorbido”.

Actualmente se entiende por adsorción el proceso por el que una determinada especie química (“adsorbible”, generalmente moléculas) presente inicialmente en una fase fluida en contacto con otra de igual o superior grado de condensación (“adsorbente”: líquido o más frecuentemente sólido) se concentra en una interfase situada en las proximidades de la fase más condensada. Dicha interfase puede tener espesor variable (monomolecular o polimolecular) y su interacción con la superficie de la fase más condensada puede ser energética y topográficamente homogénea (generalmente ocurre en el caso en que la fase “más condensada” es un líquido o un sólido no-poroso) o heterogénea (especialmente si la mencionada fase “más condensada” es un sólido poroso).

La homogeneidad de la interfase (o fase adsorbida) viene condicionada por la superficie del adsorbente. Si éste es un líquido o un sólido no-poroso todas las mo-

léculas de la primera capa adsorbida estarán en contacto con centros activos energéticamente equivalentes de la superficie de dicho adsorbente. Pero si es un sólido poroso se producen situaciones diversas en las que la molécula adsorbida se encuentra en el interior de un poro de diámetro:

- Igual al diámetro molecular. En cuyo caso todo el perímetro de la molécula está en contacto con la superficie del adsorbente.
- Mucho mayor que el diámetro molecular. Situación en la que se ha distinguir entre:
 - o Molécula de la primera monocapa. Unida directamente a la superficie del sólido.
 - o Molécula de segunda y sucesivas monocapas. No está unida a la superficie del sólido.

Estas dos situaciones se pueden dar también en la interfase constituida por multicapa adsorbida en sólidos no-porosos. Sobre las moléculas de la primera monocapa se sitúan sucesivas capas monomoleculares, cuya energía de adsorción y concentración de adsorbido disminuyen progresivamente, hasta hacerse iguales a las de la fase fluida en equilibrio con ella.

En cualquiera de los casos, la energía de las uniones adsorbido-adsorbente puede ser de tipo físico o químico. En el primer caso la energía de adsorción liberada es del orden de la energía de licuefacción del gas (o de disolución del soluto-adsorbible) a la que puede sobrepasar hasta en un 50% y hasta en un 100%. Mucho mayor

es la energía de quimisorción de un mol de adsorbible, que puede llegar a ser de unos 40-400 kJ o incluso más. Por ejemplo, en la adsorción de nitrógeno por catalizadores de hierro utilizados en la síntesis de amoníaco, si ésta tiene lugar a baja temperatura se produce fisisorción [4] y la energía de adsorción varía desde unos 17 kJ/mol hasta unos 5,7 kJ/mol, decreciendo a medida que aumenta la fracción de cubrimiento de la superficie del sólido; pero a temperaturas elevadas (quimisorción) dicha energía es del orden de 150 kJ/mol [5].

A diferencia de lo que ocurre con los intercambios de energía, la cinética del proceso no es necesariamente una característica específica de los procesos de adsorción física o química. La adsorción física de gases es muy rápida en sólidos no-porosos o macroporosos, y sumamente lenta en sólidos microporosos y especialmente en los ultramicroporosos. La adsorción química puede ser rápida o lenta, si bien en gran número de procesos es lenta y muy sensible a la temperatura. En cualquiera de los casos, la velocidad de adsorción de solutos en disolución es mucho más lenta que la de gases debido a la menor movilidad de la especie adsorbible y a su más difícil difusión [5].

2.- ASPECTOS TECNOLÓGICOS DE LA ADSORCIÓN Y SUS APLICACIONES.

La historia de la adsorción, en sus aspectos prácticos, tiene su origen en tiempos muy remotos y está llena de descubrimientos significativos; tanto que gran parte de los procesos de adsorción actualmente en uso, y posiblemente muchos de los futuros, pueden tener su origen en descubrimientos pretéritos.

2.1.- HISTORIA.

Uno de los primeros adsorbentes utilizados por el hombre fue el carbón vegetal, material usado por egipcios y sumerios como reductor de menas metálicas desde unos 3750 años antes de J. C. Su empleo como adsorbente, en el antiguo Egipto, aparece documentado en un papiro de 1550 a de J. C. [6].

Sin remontarnos a tiempos tan lejanos, se sabe que en 460 a. J. C. Hipócrates y Plinio empleaban carbón vegetal para tratar una amplia variedad de afecciones, incluyendo epilepsia, clorosis y ántrax [7]. Y que en esa misma época los fenicios utilizaban filtros de carbón vegetal para la purificación de aguas destinadas al consumo humano.

El 157 después de J. C. Claudius Galen introduce el uso de carbones de origen vegetal y animal en el tratamiento de una amplia variedad de padecimientos. Y se sabe que ya en el siglo XV se utilizaba carbón vegetal como adsorbente para decolorar disoluciones [8], aunque la primera publicación al respecto no aparece hasta tres siglos después. Concretamente, las primeras observaciones de tipo cuantitativo en el campo de la adsorción fueron realizadas por Carl Wilhelm Scheele [9] en 1773 y por Fontana [10] en 1777, quienes en sus respectivas publicaciones dan cuenta de algunos experimentos de adsorción de gases por carbón vegetal y por materiales arcillosos de origen diverso. Y en 1786, otra de Lowitz, en la que expone los resultados obtenidos al decolorar disoluciones de ácido tartárico con carbón vegetal [11]. Este adsorbente se continuó utilizando profusamente hasta que en 1811 Figuiet descubrió que el carbón de huesos

era un decolorante más eficaz que el carbón vegetal [5]. Con el transcurso de los años, y el desarrollo de la industria, aumentó el uso del carbón (especialmente carbón de huesos y carbón de sangre) y se introdujeron otros adsorbentes tales como tierra de batán, tierra de diatomeas (diatomita o kieselgur), gel de sílice, arcillas activadas, alúmina activada y carbones activos, de los que, probablemente, son estos últimos los más versátiles y empleados en la actualidad [5].

En 1793, Kehl [12] plantea la utilidad del carbón vegetal para la eliminación de los malos olores de las úlceras gangrenosas y emplea carbones de origen animal para eliminar el color del azúcar. Al año siguiente (1794) la industria inglesa del azúcar empieza a utilizar el carbón vegetal como decolorante de las melazas.

Ya en el siglo XIX, concretamente en 1814, Saussure [13, 14] realiza por vez primera estudios sistemáticos de adsorción, llegando a la conclusión de que todos los gases son retenidos por materiales porosos (esponjas marinas, corcho, carbón vegetal o asbesto), que los procesos que tienen lugar son exotérmicos y que en la mayoría de los casos se produce condensación del gas adsorbido.

De las escasas publicaciones efectuadas en el siglo XIX merecen ser mencionadas las de Chappuis [15, 16], Joulian [17] y Kayser [1, 2]. Chappuis utilizó carbón vegetal como adsorbente de amoníaco, dióxido de azufre, dióxido de carbono y aire, encontrando que la cantidad de gas adsorbido depende de la presión del gas. Este mismo investigador hizo las primeras medidas calorimétricas durante el proceso de inmersión de adsorbentes en líquidos; proceso que fue estudiado también por Pouillet

[18], Junck [19], Fitzgerald [20], Lagergren [21], Gaudechon [22] y Dewar [23, 24].

En 1901, Von Ostreyko sienta las bases para la preparación industrial de carbones activados, tanto por activación directa durante la carbonización, con cloruros metálicos, como activando con dióxido de carbono o con vapor de agua, a temperaturas elevadas, materiales previamente carbonizados [25].

En 1903, Tswett utiliza columnas rellenas de materiales silíceos para la separación de clorofila y otros pigmentos de las plantas; durante ese proceso descubre la adsorción selectiva e introduce el término “cromatografía de adsorción en columna sólido-líquido”. Este descubrimiento no fue sólo el principio de una nueva técnica analítica sino también el origen de un nuevo campo de las ciencias de la superficie [26]. En la actualidad, la cromatografía es un campo de conocimiento, independiente y bien desarrollado, derivado de la adsorción [27] y uno de los métodos analíticos más importantes [28, 29].

En 1904, Dewar estudiando la adsorción de aire por carbón vegetal observó que se producía una adsorción selectiva del oxígeno [23, 24].

En 1911 se funda en Amsterdam la factoría NO-RIT, que en la actualidad continúa siendo una de las más importantes del mundo en la preparación de carbones activados. En ese mismo año se construye en Hajnowka (Este de Polonia) una planta de destilación de madera que producía inicialmente carbones activados a partir de madera.

El proceso de activación química a escala industrial de serrín, con cloruro de zinc, se realizó por vez primera en Austria, en la factoría de Aussing en 1914, y

un año después en la planta de tintes de Bayer. Los carbones activados pulverulentos obtenidos por este método se usaron principalmente para la decoloración de disoluciones en las industrias química y alimentaria.

La Primera Guerra Mundial planteó la necesidad de proteger el aparato respiratorio humano de los gases tóxicos vertidos intencionadamente en el aire, pues en 1915 (en abril en Francia y en mayo en países del Este de Europa) el ejército alemán usó por vez primera este tipo de gases contra los soldados enemigos (británicos, franceses y rusos) causándoles numerosas bajas. Este hecho originó una búsqueda apresurada de medios de protección contra los gases de guerra. En 1915 el Profesor Zelinsky de la universidad de Moscú [30] fue el primero en sugerir, como medio de protección contra esos gases, el uso de máscaras equipadas con filtros rellenos de carbones activados; para cuya preparación se utilizarían las cáscaras de cocos. Tales máscaras son la base de las que aun hoy se utilizan en todo el mundo para proteger el tracto respiratorio en atmósferas contaminadas por gases tóxicos.

Las experiencias de la Primera Guerra Mundial, y las investigaciones realizadas desde entonces, llevaron en la década de 1930 al desarrollo de nuevas tecnologías para obtener carbón activo granulado de los tipos denominados supersorbón y benzosorbón, que pronto encontraron numerosas aplicaciones comerciales para la adsorción de gases y vapores, entre ellas la purificación del gas de hulla, del que adsorben el benceno que contiene [31].

En 1941, Martín y Synge introducen en la práctica del laboratorio la partición por cromatografía sólido-líquido, tanto en columna como en capa fina [32].

En 1956, Barrer y Breck desarrollaron un método de síntesis de unos nuevos y potentes adsorbentes, las zeolitas; y ese mismo año la North-American Linde Company inició la producción de zeolitas sintéticas a escala industrial [33, 34].

A medida que se desarrollaba la industria química se ponía de manifiesto la gran importancia que tienen para la misma los procesos de adsorción [35, 36]. Tanto fue así que el estudio de estos procesos llegó incluso a los libros de texto de la época, libros que, a pesar de su carácter eminentemente empírico, fueron considerados entonces como innovadores. Entre esos libros cabe citar los escritos por Freundlich [37], Adam [38], Schwab [39], Rideal [40] y McBain [41]. Menos conocido, pero no menos importante que los anteriores, fue en su época el de Ledoux [42], que representa el primer intento de agrupar y sistematizar lo que se podría llamar "conocimientos y tecnología de la adsorción". A estos libros, editados en la década de 1940, se les concede gran importancia en el campo de la adsorción, pues recopilan todos los aspectos fundamentales de la adsorción entonces conocidos. Hoy no sería posible hacer algo semejante, debido fundamentalmente a la enorme extensión de los conocimientos teóricos y prácticos de esta ciencia y de su tecnología; que aparecen dispersos en cientos de libros, miles de artículos publicados en diferentes revistas especializadas [43-50], patentes, informes no publicados y otros muchos estudios de naturaleza diversa. De la revisión de muchas de las publicaciones aludidas se

deduce que en la actualidad los procesos de adsorción encuentran aplicación en muy diversos campos, a algunos de los cuales me referiré a continuación.

2.2.- *APLICACIONES DE LA ADSORCIÓN.*

2.2.1.- *Aplicaciones industriales.*

Hasta finales de la década de 1950, la utilización industrial de la adsorción se limitaba a la purificación del aire y de gases industriales [7], al tratamiento de aguas y otros procesos de adsorción en fase líquida. Desde entonces se ha producido un importante progreso debido, fundamentalmente, a dos hechos altamente significativos: la aparición de las zeolitas sintéticas y el desarrollo de procesos para la recuperación de los adsorbentes ya utilizados. A esto último han contribuido de manera decisiva los métodos de regeneración a baja presión, (método PSA) propuesto por Skarstrom [51] y por Guerin de Montgareuil y Domine [52], y de regeneración por calentamiento (método TSA). Ambos métodos, y otros derivados de ellos [53, 54], han contribuido a extender el uso de los procesos de separación de especies moleculares por adsorción, debido a su menor coste respecto a la destilación [55].

Unas herramientas importantes para el diseño de los procesos industriales de adsorción de gases son las isotermas de adsorción individuales de los componentes de la disolución de partida, y los métodos de modelización molecular. Las isotermas de equilibrio deben ser interpretadas mediante modelos teóricos adecuados, tales como el de Myers y Prausnitz [56] conocido como “teoría ideal de la adsorción”, y otras aproximaciones teóricas posteriores [44, 48]. Los métodos de modelización

molecular, cuya utilización sistemática se ha iniciado la pasada década, contribuyen al entendimiento de las bases microscópicas de los procesos de adsorción, y ayudan a resolver relevantes problemas industriales [57-59].

En el ámbito industrial la adsorción se encuentra presente en procesos de naturaleza diversa, en especial en los de separación y purificación de especies químicas, y en otros que se suelen incluir bajo la denominación genérica de catálisis heterogénea [60].

2.2.1.1.- *Procesos de separación de especies químicas.*

Los procesos de separación de especies químicas por adsorción son de enorme interés en las industrias química y petroquímica [58, 59] y se basan en la retención selectiva de ciertos componentes de una disolución por un adsorbente que posee un sistema poroso bien desarrollado y lo suficientemente abierto para que permitir una difusión rápida de la especie adsorbida. En la separación de los adsorbibles intervienen tanto condicionamientos estéricos como cinéticos [44].

El mecanismo estérico (separación por tamaño molecular) es característico de los adsorbentes microporosos, como las zeolitas. Este es el mecanismo predominante en procesos tales como el cracking del petróleo con zeolitas 3A, el denominado “proceso sorbex” [55] (empleado en la preparación industrial de metaxileno, la separación de *n*-parafinas y de hidrocarburos cíclicos mediante zeolitas 5A [61]), el secado de gas natural, de parafinas líquidas y de disolventes, así como en la eliminación del dióxido de carbono presente en el gas natural [44].

El mecanismo cinético (separación por diferencia entre las velocidades de difusión de las moléculas) es tí-

pico de los tamices moleculares, utilizados en procesos tales como la separación de los componentes del aire [61, 62] mediante tamices de zeolitas con adsorción preferente por el nitrógeno, que permiten la obtención de oxígeno [63, 64]. Si, por el contrario, se desea obtener nitrógeno (de hasta el 99,9% de pureza) se puede utilizar un tamiz molecular de carbón [62]. Incluso en el método tradicional de licuación y posterior destilación del aire líquido se emplean materiales zeolíticos de alta capacidad adsorbente para el secado previo del aire [65].

También la industria petroquímica emplea métodos de separación por adsorción como alternativa a los de destilación. Y a menudo métodos híbridos que combinan la destilación y la adsorción, consiguiendo ahorros energéticos del 30-50 por ciento [66] respecto la utilización exclusiva de la destilación. Así ocurre, por ejemplo en la separación de mezclas de parafinas y olefinas [67], combinando la destilación extractiva con la adsorción química y física y la separación a través de membranas.

Otra aplicación importante de la adsorción es la recuperación de especies químicas volátiles utilizadas como disolventes en un gran número de procesos industriales (fabricación de pinturas, polímeros, rayón, adhesivos y explosivos, extracción de aceites de semillas, limpieza en seco y otros). El vertido a la atmósfera de esas sustancias entraña problemas para la salud y peligros de incendio y de explosión; problemas se evitan reteniéndolas en un adsorbente adecuado (carbones activados o zeolitas) y recuperándolas posteriormente [68].

Aparte los métodos de separación antes aludidos, en la industria se emplean también otros que implican adsorción, tales como:

- Difusión a través de membranas [69, 70, 71].
- Cromatografía [27, 72, 73].
- Intercambio iónico [72, 74, 75].

Los procesos de difusión a través de sólidos y membranas constituyen un método eficaz de separación de sustancias químicas, fundamentalmente de especies moleculares. En cuanto a la cromatografía se refiere, es bien conocida su utilización, tanto en el laboratorio como en la industria, para la separación cuantitativa y la determinación de numerosas sustancias; especialmente por cromatografía de gases y de líquidos a presión elevada. Por último, el cambio iónico desempeña un papel muy importante de la recuperación efectiva del medio líquido de impurezas iónicas, incluyendo metales pesados y materiales radiactivos.

En términos generales, se puede decir que la resolución de numerosos problemas científicos está asociada con la adsorción de especies cargadas en la interfase sólido-líquido. Proceso que da lugar a la formación de una doble capa eléctrica que condiciona el comportamiento y el uso de diversos sistemas sólido/líquido. Esa doble capa eléctrica es sumamente importante en distintos procesos que transcurren en el medio ambiente y en el suelo [72, 76-79], así como en otros muchos de interés económico y tecnológico, tales como la inhibición de la corrosión [71, 80-82], la estabilización de dispersiones coloidales, la solubilización de sustancias, la adhesión de especies químicas a las superficies sólidas (de gran interés en los procesos de tintado y de lavado), la catálisis, diversos métodos de diagnóstico médico, de análisis [83], de electroanálisis [84], en cosmética, en la preparación de pigmentos, etc. [71, 81, 82].

Mediante la adsorción se puede modificar la superficie de los sólidos y así influir en procesos tales como el crecimiento de cristales [85], la adsorción de surfactantes [86, 87], cosméticos, pinturas y suspensiones en general [88], en la consecución de nuevos adsorbentes de elevada capacidad y especificidad de adsorción, catalizadores selectivos, extendedores de polímeros, espesantes de medios dispersivos y eficientes empaquetadores cromatográficos, [89].

En los últimos años se han estudiado interfases más complejas que la doble capa, como son las constituidas por varias monocapas autoensambladas (self-assembled monolayers, SAMs) estables, constituidas por moléculas de cadenas largas, con grupos funcionales terminales, que se orientan hacia el exterior de la interfase (hacia el aire o el líquido). Estas SAMs, que son estables en aire y resisten la acción de disolventes durante meses (aunque se pueden destruir en condiciones extremas) presentan propiedades específicas que dependen de la naturaleza de los grupos funcionales terminales, por lo que han encontrado aplicaciones en la resolución de numerosos problemas [90], como por ejemplo en la adsorción de proteínas y en otros relacionados con la protección del medio ambiente. Los procesos de adsorción de proteínas se han usado durante mucho tiempo en la producción de alimentos, pero en la actualidad han encontrado nuevas aplicaciones en los campos de la biotecnología, de la farmacología y de la medicina, en aspectos tales como el diseño de nuevos materiales sintéticos biocompatibles para prótesis, el desarrollo de nuevos medicamentos y el control de administración de los mismos.

Actualmente también han adquirido importancia los sistemas constituidos por enzimas adsorbidas en la superficie de un sólido, los cuales empiezan a ser utilizados como catalizadores específicos, abriendo así nuevos caminos en la moderna química aplicada [91, 92].

2.2.1.2.- Procesos de secado y de creación de alto vacío.

Los procesos de secado tienen un fundamento semejante a los de separación anteriormente mencionados, y están encaminados a retener en un adsorbente trazas de agua presentes en una fase gaseosa o líquida y, menos frecuentemente, sólida.

Muchos procesos industriales de interés económico requieren el empleo de gases o líquidos anhidros, por lo que es necesario eliminar las trazas de agua presentes en los mismos. A tales fines se suelen usar como adsorbentes alúminas activadas [93-96] y materiales zeolíticos de alta capacidad adsorbente. El proceso de secado consiste en la adsorción selectiva del agua operando a una presión del gas relativamente elevada [97-99]; y la recuperación del adsorbente se hace por desorción a baja presión. Las atmósferas secas son imprescindibles para la conservación de ciertos materiales y evitar su corrosión, así como en la preparación de muchos catalizadores.

Los sólidos de alta capacidad adsorbente e inespecífica de gases resultan de gran utilidad en la creación y mantenimiento de alto vacío, permitiendo conseguir vacío estable durante un tiempo prolongado. Este método es barato y se ha demostrado efectivo en la conservación de equipos y maquinarias de gran tamaño, de refrigeradores por semiconducción y de otros equipos.

2.2.1.3.- Catálisis.

Los catalizadores heterogéneos, al igual que los adsorbentes sólidos, son tanto más eficaces cuanto más desarrollada tienen su porosidad y mayor es la superficie (por unidad de masa) que ponen en contacto con los reactivos adsorbibles que intervienen en el proceso.

En ocasiones el propio adsorbente actúa como catalizador; este es el caso de las zeolitas 3A en los procesos de cracking. En otros casos sobre la superficie del adsorbente se deposita el catalizador a fin de conseguir una superficie de contacto elevada.

Actualmente los catalizadores se usan en casi todos campos de la ciencia y de la tecnología. Y se puede decir que los que se utilizan en, aproximadamente, el 90 % de los procesos industriales son adsorbentes o están soportados sobre ellos. Los catalizadores se emplean en los procesos de producción de fertilizantes, combustibles, polímeros, pasta para modelar, pinturas y barnices, fibras sintéticas, detergentes, y otros muchos.

2.2.1.4.- Bomba de calor de adsorción.

La adsorción de gases y de vapores ha encontrado aplicaciones también en la fabricación de equipos de calefacción y de refrigeración, que constituyen una buena alternativa a las bombas de calor por compresión de vapores que utilizan energía eléctrica (de coste elevado) y fluidos criogénicos contaminantes, como los CFCs que son sumamente activos en el proceso de destrucción de la capa de ozono [100, 101]. Las máquinas térmicas basadas en la adsorción de vapores permiten una fácil regulación de su potencia en función de la demanda de calor o frío [102], no tienen piezas móviles y pueden usar fluidos

no perjudiciales para el medio ambiente y de fácil recuperación.

2.2.2. Aplicaciones medioambientales.

En el momento actual no se puede hablar de adsorción sin mencionar expresamente su utilidad en la protección del medio ambiente [49, 103, 104].

El desarrollo tecnológico alcanzado proporciona al hombre una enorme capacidad para producir artículos útiles, que le han permitido elevar su nivel de vida. Pero este desarrollo ha generado también un efecto secundario no deseado, la contaminación del medio ambiente, que está causando, inevitablemente, un progresivo deterioro del mismo y una progresiva degradación de la calidad de vida de la humanidad. El mantenimiento de un equilibrio adecuado entre el desarrollo y la estabilidad de los componentes principales del medio ambiente humano exige la utilización de recursos y medios encaminados a mejorar calidad del aire, de las aguas superficiales y subterráneas, y del suelo, para así conseguir una mejor calidad de vida para todos los seres vivos que habitan el planeta Tierra.

En cuanto a la atmósfera se refiere, su composición ha variado a lo largo de los procesos de formación y evolución de la Tierra, por causas ajenas al hombre. Pero, en especial en el último siglo, la actividad humana ha dado lugar a modificaciones significativas en el contenido de algunos de sus componentes “normales” y a la aparición en la misma de sustancias o materiales extraños que se denominan “contaminantes”. El conjunto de contaminantes recibe el nombre (quizás impropio) de “aerosol” atmosférico [105]. Se puede decir que los principales contaminantes atmosféricos actuales son [105].

- Ozono troposférico. En la Estratosfera el ozono es absolutamente beneficioso, de tal manera que la destrucción de la denominada “capa de ozono” constituye un peligro importante para la salud, e incluso para la supervivencia de los seres vivos en la Tierra. Los principales contaminantes que intervienen en la destrucción de la capa de ozono son: clorofluorocarbonos (CFCs) [106-108], cloro, monóxido de nitrógeno y radical HO· [105].
- Radicales HO·. Contaminante tanto de la Estratosfera como de la Troposfera.
- Óxidos de carbono. Especialmente el dióxido, como principal agente causante del efecto invernadero [109].
- Óxidos de azufre. El SO₂ emitido se oxida a SO₃, principal causante de la lluvia ácida [105].
- Óxidos de nitrógeno. Fundamentales en la génesis del “smog fotoquímico” [105].
- Hidrocarburos. Al igual que los óxidos de nitrógeno son imprescindibles en la formación del “smog fotoquímico” [105].
Actualmente los vehículos automóviles constituyen una de las fuentes más importantes de la contaminación atmosférica por hidrocarburos, por lo que se está potenciando la utilización de filtros adsorbentes para los gases de escape [110, 111].
- Metales y óxidos metálicos coloidales, que por su elevada superficie específica se com-

portan como adsorbentes y catalizadores [110].

- Microorganismos [112].

Muchos de estos contaminantes tienen su origen en fenómenos naturales o en las emisiones de fuentes biogénicas que, obviamente, no pueden ser controladas. Pero sí son controlables las emisiones de origen antropogénico, bien evitando la formación de contaminantes (lo preferible) o bien impidiendo su vertido a la atmósfera. En gran parte, la producción de contaminantes se evita si se mejoran los rendimientos de los procesos industriales y de combustión, y si se utilizan combustibles más limpios. Cuando se producen contaminantes se debe evitar su vertido, o al menos su emisión incontrolada. Para evitar la contaminación atmosférica, los vertidos deben ser depurados previamente por métodos físicos (separadores por gravedad, ciclónicos, húmedos, electrostáticos, filtración, etc.), físico-químicos (adsorción y/o quimisorción) o químicos (transformación en otros productos inocuos), de manera que aquí la adsorción desempeña un papel importante [113]. Los procesos de adsorción tienen especial importancia en la depuración de determinadas atmósferas, tales como las de los submarinos y las cabinas de los vehículos espaciales. Asimismo se utilizan en el control de emisiones gaseosas de procesos químicos, como por ejemplo la desulfurización [114], y biológicos, como las que se producen en algunos sistemas de almacenaje, incluidos los de basuras.

La contaminación de la hidrosfera es la de las aguas subterráneas y superficiales.

El agua es uno de los componentes más importante de nuestro medio ambiente, pues es imprescindible para la

vida. El agua potable está empezando a ser un bien cada vez más escaso, lo que amenaza a la propia supervivencia de al menos parte de la humanidad [115, 116]. Causas de ello son la distribución irregular de las aguas de calidad, la superpoblación, el abuso del consumo en los países más ricos e industrializados y la contaminación a causa de las actividades industriales y agrícolas y de la vida ordinaria del hombre [117]. A fin de paliar el déficit de agua y conseguir agua de calidad para el consumo humano e industrial es necesario recurrir a la purificación de aguas superficiales más o menos blandas e incluso de aguas residuales [105, 118], para lo cual son de gran utilidad los métodos de adsorción [109, 113, 119], los de intercambio iónico [120] y determinados procesos biotecnológicos. En ocasiones se pueden utilizar como adsorbentes productos de bajo coste, bien por su origen mineral o por ser residuos industriales, como ocurre con las escorias de las acerías, que se comportan como adsorbentes eficaces de los iones fosfato y de otros compuestos de fósforo [121].

La posible depuración de los suelos contaminados es sumamente difícil. En la actualidad se pretende resolver el problema insolubilizando los contaminantes, reteniéndolos en cambiadores inorgánicos de iones y por otros métodos [118], todos los cuales suelen ser reversibles y no muy eficaces.

La adsorción de contaminantes, normalmente metales, en el interior de las células, vivas o muertas, se ha denominado biosorción. La biosorción por bacterias marinas juega un papel importante en la depuración de sistemas acuosos contaminados con metales pesados, proceso en el que el microorganismo parece actuar favoreciendo

la formación de cristales insolubles que contienen el elemento metálico [85].

2.2.3.- *Ciencias biomédicas.*

En los últimos años los adsorbentes se utilizan en diferentes procesos relacionados con las ciencias biomédicas.

Desde hace muchísimos años se han utilizado en Medicina adsorbentes (especialmente carbón activo) para retener gases fétidos procedentes de heridas infectadas y del tracto gastrointestinal, así como para retirar de la fase líquida de este último productos tóxicos que habían sido ingeridos. En la actualidad se emplean adsorbentes en procesos de purificación de la sangre para retener (por quimisorción) sustancias nocivas presentes en la misma.

En la preparación de proteínas sintéticas se utilizan como materias primas hidrocarburos pesados obtenidos del petróleo; la extracción y la purificación de dichos hidrocarburos se realizan por adsorción.

La adsorción de proteínas en la interfase sólido-líquido tiene gran interés en los estudios de biocompatibilidad de materiales sintéticos (metálicos, poliméricos y cerámicos), utilizados en la fabricación de implantes (prótesis, bombas de insulina, catéteres, lentes de contacto, etc.), con los tejidos y con la propia sangre [91]. Al parecer estos problemas de biocompatibilidad se originan como consecuencia de las diferencias entre la energía libre de los sistemas proteína/biomaterial natural y proteína/material implantado [122, 123]. En este mismo campo se pueden incluir determinados inmunoensayos que implican la adsorción de inmunoglobulinas.

La industria farmacéutica, como industria química, utiliza adsorbentes con los mismos fines ya indicados con anterioridad; pero quizá no esté de más remarcar aquí la utilización de estos materiales en la eliminación de la humedad a lo largo de los procesos de preparación de fármacos y en la conservación de formas farmacéuticas a fin de prevenir cambios de las propiedades mecánicas y físicas y/o cambios de cristalinidad que pueden afectar a la velocidad de disolución y, por consiguiente, a la velocidad de absorción del principio activo [124], y sobre todo reacciones no deseadas.

En la industria farmacéutica los adsorbentes se utilizan para la purificación de anestésicos, extracción y purificación de vitaminas, antibióticos y otros medicamentos y, hasta hace unos años, los carbones activados se usaron para la despirogenación del agua para inyectables. En la actualidad, más de la mitad de todos los fármacos contienen enantiómeros. A menudo dichos enantiómeros no se pueden obtener por síntesis estereoselectiva. Por lo tanto, la única solución al problema es la separación de los enantiómeros mediante los llamados adsorbentes quirales. El desarrollo de esta técnica se encuentra aun en sus primeros pasos.

En la práctica farmacéutica a escala industrial se utilizan adsorbentes como excipientes y modificadores de las propiedades reológicas de formas farmacéuticas de administración oral o para vía tópica. Entre los adsorbentes utilizados a tales fines cabe citar distintas sustancias inorgánicas, tales como gel de sílice y sus derivados orgánicos, óxidos (de aluminio, de magnesio, de titanio y de zinc; los dos últimos en formas de uso tópico), silicatos (esmectitas, talco, caolín, arcillas fibrosas), zeolitas, y

carbonatos (magnésico y cálcico) [125]. En la actualidad, en este campo tienen un papel muy importante determinados adsorbentes orgánicos, en especial polímeros, entre los que cabe señalar:

- Polímeros hidrofílicos. Polivinilpirrolidona, polivinilacetato, carboximetilcelulosa y poliacrilatos [126].
- Resinas de intercambio iónico. Polímeros de estireno con grupos funcionales dadores o aceptores de electrones [127].
- Polímeros hidrofóbicos [128].

Esos adsorbentes y/o intercambiadores de iones han permitido diseñar sistemas transdérmicos, formas farmacéuticas de liberación lugar-específico, de uso tópico, nasal, coadyuvantes para enmascarar sabores desagradables, así como medios adecuados para aumentar la velocidad de disolución del principio activo, y sobre todo, sistemas capaces de controlar la liberación de esos principios activos [129]. En estos últimos (“sistemas de liberación controlada”) el fármaco adsorbido es liberado a una velocidad conveniente para que se mantenga la concentración plasmática adecuada; a lo largo del proceso de liberación de fármaco el adsorbente se degrada o se excreta [130]. Dentro de las formas farmacéuticas de liberación controlada conviene mencionar de manera explícita las formas orales de liberación de fármacos controlada por el pH del medio, en cuya fabricación se vienen utilizando polimetacrilatos (Eudragit®).

En la actualidad se observa un aumento creciente del interés de la industria farmacéutica en la fabricación de formas sólidas de administración parenteral (“implantes”) que permiten mantener de manera prolongada el

suministro de cantidades controladas de un fármaco que se encuentra retenido en un sólido adsorbente, normalmente un polímero biodegradable que tiene adsorbidas en su superficie determinadas proteínas a fin de mejorar la biocompatibilidad [131].

2.3.- ADSORBENTES.

Naturalmente, las aplicaciones de la adsorción que acabo de mencionar, y otras muchas, han originado una importante demanda de adsorbentes, que se ha podido atender porque el desarrollo de los mismos ha evolucionado de manera paralela a la demanda.

Dado que desde hace unos 5000 años parece que se viene aprovechando la adsorción con fines prácticos, es obvio que a lo largo de la historia se han debido usar adsorbentes muy diferentes, entre los que siempre han tenido especial importancia los materiales de carbono [47, 132, 133]. Intentando resumir se puede decir que:

- En una etapa inicial, que llega hasta el inicio de la Primera Guerra Mundial, el adsorbente más utilizado fue el carbón vegetal, aunque también se emplearon algunos otros materiales inorgánicos tales como gel de sílice, silicatos naturales y alúmina y se iniciara el uso de los carbones activados.
- En el periodo comprendido entre la Primera y la Segunda Guerra Mundial los carbones activados adquieren un papel preponderante como adsorbentes, y continúa el uso de gel de sílice, silicatos naturales y alúmina.
- A partir de la terminación de la Segunda Guerra Mundial se inicia un importante y progre-

sivo desarrollo de los métodos de adsorción y de preparación de nuevos adsorbentes, así como su utilización en muy diversos procesos de interés tecnológico. Sucesivos pasos en este desarrollo lo constituyen la aparición de sólidos adsorbentes tales como que se indican a continuación:

- *Adsorbentes inorgánicos “nuevos”*.
Nuevos en cuanto a tratamientos y propiedades; como los de gel de sílice [134, 135], alúmina [136, 137], óxidos e hidróxidos metálicos [138, 139] y mineral de arcilla [140-142].
- *Carbones activados de gran superficie y estructura porosa controlada*.
Nuevos métodos de preparación han permitido obtener materiales de carbón tales como tamices moleculares, carbones microporosos-mesoporosos (como los del tipo MAXSORB) que pretenden llegar a un valor de área superficial igual al límite teórico suponiendo que las paredes de los poros tienen espesor monoatómico, o las fibras de carbón activadas con área superficial próxima a los 4000 m²/g [143, 144].
- *Zeolitas sintéticas* [33, 34].
Pronto adquieren gran importancia como adsorbentes y catalizadores. Actualmente, además de las zeolitas naturales [45], se conocen más de 200 sin-

téticas [145], unas 120 de las cuales están bien identificadas cristalográficamente.

Las zeolitas son el único material cristalino existente con una estructura microporosa bien definida, que puede ser modificada por quimisorción de determinados adsorbibles, tales como silano o diborano. Los átomos de aluminio, presentes en las estructuras de muchas zeolitas, constituyen centros ácidos fuertes, lo que las hace especialmente útiles como catalizadores de cracking.

- *Tamices moleculares. Adsorbentes microporosos de tipo zeolítico (principalmente) o de carbón.*

De acuerdo con las recomendaciones de la Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas, el término “zeolita” hace referencia al tipo de estructura (en la que el oxígeno tiene coordinación tetraédrica) por lo que se consideran zeolitas algunos materiales diferentes que no son aluminosilicatos, como por ejemplo aluminofosfatos.

Se utilizan fundamentalmente como adsorbentes (reversibles) para la separación y purificación de los componentes de sistemas fluidos, en la reten-

ción y encapsulación de sustancias peligrosas y, sobre todo, como catalizadores en procesos de química fina, petroquímica, síntesis estereoselectivas, etc. Los tamices moleculares con poros grandes ($\phi \sim 1$ nm), pueden ser de gran utilidad en el procesado de las fracciones pesadas del petróleo así como en la separación y purificación de productos bioquímicos.

- *Compuestos organometálicos.*
En los últimos años se han sintetizado algunos compuestos organometálicos microporosos y mesoporosos, con diámetros de poros $0,3 \leq \phi \leq 2$ nm, que se están usando como adsorbentes selectivos y como catalizadores [146].

- *Fullerenos, heterofullerenos, nanotubos y otros materiales de carbón.*
Los fullerenos, heterofullerenos [147, 148] y los nanotubos de carbono [149] son materiales nanoporosos que han resultado muy eficaces en diversos procesos catalíticos [47] así como en otros de separación y purificación de sustancias por adsorción selectiva [150, 151], especialmente en el caso de los nanotubos [152, 153].

Los denominados “collares moleculares” son adsorbentes constituidos por nanotubos moleculares poliméricos

con diámetro del orden de 0,45 nm (notablemente inferior al de los nanotubos convencionales $1 \leq \phi \leq 30$ nm), que se pueden utilizar como hospedadores catalíticos o en la construcción de equipos de filtración o de cromatografía. A estos mismos fines son de gran utilidad los materiales de carbón Dowex MSC-1 y Ambesorb, obtenidos por pirolisis y que presentan en sus superficies grupos funcionales distintos, que condicionan sus comportamientos como adsorbentes [154, 155].

Aparte los materiales citados, la Mobil Oil Corporation ha desarrollado nuevos materiales mesoporosos de carbón con una porosidad absolutamente uniforme [156, 157], denominados Mobil Composition of Matter (MCM); entre ellos han destacado en sus aplicaciones los conocidos como MCM-41 y MCM-48 [157, 158].

- *Arcillas apilaradas (PILCs) y arcillas porosas heteroestructuradas (PCHs).* Para aumentar la porosidad de las arcillas [140, 141, 159] se intercalan entre sus láminas pilares no-porosos estables, catiónicos (de elementos tales como Mg, Mn, Fe, Al., Zr, etc.) o de óxidos mixtos [160, 161] obteniendo así las denominadas “arcillas apilara-

das” [162-164], que son buenos materiales adsorbentes y potenciales catalizadores [142, 159, 164].

Las arcillas porosas heteroestructuradas [165], que se sintetizan por métodos que en cierta manera representan una simbiosis entre las tecnologías MCM y PIL, tienen un área superficial elevada y una estructura bien desarrollada de microporos y de mesoporos.

- *Vidrios microporosos y fibras ópticas de vidrio.*

Los denominados vidrios microporosos (como el Vycors) son materiales semicristalinos [166] preparados por tecnología sol-gel [167, 168] al igual que las fibras ópticas de vidrio [168, 169].

Estos vidrios microporosos se pueden usar como membranas para la separación de mezclas líquidas y gaseosas así como en bioquímica (conservación de enzimas, de proteínas, en la captura de conformaciones anómalas y en técnicas de diagnóstico clínico), en la industria nuclear (para guardar residuos radiactivos de alta energía) y en la preservación del medio ambiente (para confinar toxinas) [170].

El desarrollo de los nuevos adsorbentes ha sido posible gracias a disponer de métodos de síntesis y de

caracterización adecuados. Estos últimos permiten determinar de manera precisa su composición química, su estructura, su área superficial así como el volumen y la distribución del tamaño de sus poros. Todos estos datos, junto a otros complementarios como los obtenidos por métodos de microscopía electrónica de transmisión y de barrido, de difracción, espectroscópicos y calorimétricos (estáticos y dinámicos) permiten establecer correlaciones entre la naturaleza y energía de los centros activos del adsorbente con su comportamiento físico-químico [171]. La importancia de estas técnicas aumenta constantemente pero, sin embargo, las isothermas resultantes de los experimentos de adsorción-desorción se continúan usando ampliamente porque suministran información sobre el comportamiento de un determinado sólido frente a un adsorbible concreto. Por esta razón, las isothermas experimentales de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K se utilizan como estándares para medir el área de la superficie específica y la distribución de los tamaños de los poros, que son propiedades muy importantes de los adsorbentes. Para la interpretación y estudio de esas isothermas, la IUPAC recomienda la utilización de la ecuación de BET [172, 173]. El tramo de bajas presiones de la isoterma (correspondiente al cubrimiento de la primera monocapa) permite calcular el área superficial del adsorbente, suponiendo para ello que el tamaño de la molécula N_2 es de $0,162 \text{ nm}^2$, así como la distribución del tamaño de microporos. Por otro lado, a partir del tramo de altas presiones de esas mismas isothermas, mediante la ecuación de Kelvin, se puede calcular la distribución de tamaños de poros de mayor tamaño, la cual se puede evaluar también por porosimetría de mercurio [174]. Un método al-

ternativo, muy valioso, para evaluar la porosidad de los sólidos adsorbentes lo constituye la desorción térmica programada de líquidos que mojan perfectamente al sólido poroso [174].

Por último, se debe señalar que en los últimos años la producción de nuevos adsorbentes, catalizadores y cambiadores de iones está relacionada con el desarrollo de los métodos de modelización molecular de materiales asistida por ordenador, la cual se puede considerar como una tecnología estratégica para el siglo XXI [175-177], ya que estos métodos teóricos permiten calcular un gran número de propiedades de los materiales antes de su síntesis, lo que repercute directamente en un menor coste real de los mismos. Actualmente se dispone incluso de paquetes comerciales de software [178, 179] de gran utilidad para el diseño de nuevos adsorbentes microporosos y de catalizadores; programas que están siendo utilizados con profusión por industrias diversas, en especial por la petroquímica. Entre los métodos de cálculo utilizados por los programas aludidos se deben mencionar el denominado "Método Monte Carlo" (para la identificación de centros de adsorción preferentes y para el cálculo de los calores de adsorción) y el "Método de Dinámica Molecular" (especialmente útil para obtener información sobre los coeficientes de difusión en sistemas con múltiples moléculas adsorbidas).

Aun sin llegar a los métodos computacionales que acabo de nombrar, es obvio que, como también he dicho ya, el desarrollo de la tecnología de la adsorción no hubiera sido posible sin disponer de los necesarios métodos teóricos para estudiar los adsorbentes, sus características y su comportamiento (especialmente de las isoter-

mas de adsorción), a fin de obtener información de utilidad para decidir acerca de las aplicaciones de un adsorbente concreto, así como para el diseño de nuevos materiales adsorbentes.

3.- ASPECTOS TEÓRICOS DE LA ADSORCIÓN.

Como en otras ramas de la ciencia y de la técnica, muchas de las aplicaciones tecnológicas han precedido al conocimiento de los aspectos científicos fundamentales de la adsorción. Los estudios encaminados a determinar las causas y los principios que condicionan y rigen estos procesos son relativamente recientes, especialmente en lo que se refiere a los sistemas sólido/líquido. En el momento actual se desarrolla una notable actividad investigadora que pretende resolver esos problemas, partiendo de los resultados del equilibrio y la cinética de adsorción-desorción.

3.1.- EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN.

El objetivo inicial de los estudios teóricos fue el conocimiento de las características más importantes de los adsorbentes industriales: área superficial, volumen de poros y distribución de tamaño de los mismos. Para lo cual se parte de los resultados del equilibrio que definen las isotermas, cuya interpretación correcta se puede realizar a partir de ecuaciones matemáticas que definen el comportamiento de un sistema ideal que se postula como hipótesis de trabajo a partir de los resultados de observaciones experimentales previas.

La primera ecuación de una isoterma digna de mención es la denominada ecuación de Freundlich. Según McBain [41] esa ecuación empírica fue propuesta

por Bemmelen en 1888 [178] y a su difusión y amplia utilización contribuyeron investigadores tales como Boedocker y especialmente Freundlich, quien consiguió popularizarla [180, 181], lo que posiblemente se vio favorecido por el hecho de que antes de 1914 no existieran otros modelos capaces de interpretar las isotermas de adsorción.

Durante la Primera Guerra Mundial, 1914-1918, surgieron dos propuestas independientes para describir la adsorción de gases en sólidos adsorbentes, las cuales se materializaron en la ecuación de Langmuir [182] y Eucken [183] y en la de Polanyi [184, 185].

La ecuación de Langmuir es el resultado de un planteamiento cinético general de las reacciones de superficie suponiendo que la superficie de los sólidos adsorbentes es energéticamente homogénea [99, 182] y que en ella hay un número definido de centros de adsorción energéticamente equivalentes, cada uno de los cuales puede adsorber una molécula de un gas perfecto mediante un enlace (correspondiente a fuerzas de tipo físico o químico) suficientemente fuerte para impedir su desplazamiento, hasta llegar a formar una sola monocapa localizada de moléculas adsorbidas entre las que no hay interacciones laterales.

La ecuación de Langmuir incluye dos parámetros o constantes que tienen un significado físico perfectamente definido, según pudieron ratificar Volmer [186] (que llegó a la misma ecuación mediante la termodinámica fenomenológica) y Fowler [187] (mediante la termodinámica estadística). Dicha ecuación describe razonablemente bien los resultados de la adsorción en mono-

capa localizada sobre superficies sólidas homogéneas; pero no los correspondientes a la adsorción en monocapa localizada sobre superficies energéticamente heterogéneas y/o en multicapa; situaciones mucho más numerosas en la práctica [182].

A pesar de sus limitaciones, la ecuación de Langmuir se considera un punto de partida importante en la búsqueda de una descripción del comportamiento de los sistemas experimentales de adsorción [188, 189]. A partir de ella se propusieron otras más generales que consideran la existencia de multicapa, de interacciones laterales de las moléculas adsorbidas, su movilidad y la heterogeneidad energética de la superficie del sólido.

Langmuir no se limitó a establecer la ecuación de la isoterma de adsorción anteriormente aludida, sino que también realizó importantes investigaciones en el campo de la catálisis, llegando a establecer la relación entre quimisorción y catálisis heterogénea. Por todo ello, en 1932, le fue otorgado el Premio Nobel de Química por “sus descubrimientos e investigaciones en el área de la química de superficies” [190].

Entre los intentos de encontrar un modelo adecuado para describir las isotermas resultantes de los procesos de adsorción en multicapa en superficies homogéneas se deben señalar las contribuciones de Brunauer y Emmett en 1935 [191] y 1937 [192], que les llevaron a proponer en 1938 la denominada ecuación de BET [193], de base cinética; y el “método del punto B” de la isoterma experimental para determinar la cantidad adsorbida en la monocapa [191, 192]. Por su génesis, la ecuación de BET se puede considerar una generalización de la de Langmuir [193], que incluye la formación de un número

finito de capas monomoleculares [194, 195] sobre la primera (unida directamente a la superficie del sólido). A esa misma ecuación llegaría más tarde Cassie [191] utilizando los principios de la termodinámica estadística.

Para deducir la ecuación de BET sus autores suponen que el calor de adsorción es igual al calor de evaporación del gas (lo que limita su aplicabilidad a las isotermas de temperatura inferior a la temperatura crítica del gas adsorbible [196]) y que en todas las monocapas el valor de la relación entre las velocidades específicas de adsorción y de desorción es el mismo; suposiciones que más tarde fueron puestas en tela de juicio por otros investigadores [197, 198]. En mi opinión, esas suposiciones, y también la de considerar (igual que Langmuir) que el orden parcial respecto de la presión del gas ha de ser siempre igual a la unidad, se deben tomar con reservas importantes.

El modelo de BET resultó útil para ajustar isotermas de sistemas concretos, muy especialmente en la zona de bajas presiones relativas; pero en general se desvía negativamente en la zona de presiones muy bajas y positivamente en la de altas presiones (debido al llenado de los microporos). Con el objeto de corregir estas desviaciones, especialmente de aquellos resultados experimentales que previsiblemente corresponden a la multicapa, pronto surgieron nuevas ecuaciones derivadas de aquella; tales como las de Hill y Fowler [199, 200, 201], la de Guggenheim [201], la propuesta por Frenkel, Halsey y Hill [202, 203, 204] (conocida como ecuación FHH) y otras [205-207] que no encontraron suficiente aceptación para el estudio de los procesos de adsorción de gases y vapores [97]. Con el mismo objetivo, en 1940,

Brunauer y otros [207] extendieron la teoría de BET introduciendo una contribución adicional de la energía de adsorción que resulta de las fuerzas de condensación capilar, obteniendo así la ecuación conocida como de BDDT, la cual contiene cuatro parámetros que no pueden ser evaluados independientemente [206, 207], y que ajusta los resultados experimentales en un intervalo de valores de presiones relativas más amplio que la ecuación de BET.

A pesar de sus múltiples e importantes limitaciones se considera que la teoría de BET constituye el primer intento de crear una teoría universal de la adsorción física [207], pues pretende describir la forma completa la isoterma incluyendo las etapas de adsorción monomolecular, adsorción polimolecular y condensación capilar, aunque en realidad para esta última no resulta satisfactoria, especialmente cuando el sólido adsorbente tiene una estructura porosa heterogénea.

Aparte las ecuaciones de BET y de BDDT, Brunauer y otros [120] realizaron otra aportación significativa a la sistematización de los estudios de adsorción de gases y vapores, la clasificación de las isothermas de adsorción de gases en cinco tipos principales (en la actualidad se consideran seis) en lo que se conoce como clasificación de BDDT, que hasta ahora recomienda la IUPAC [172].

De lo que acabo de exponer se deduce que tanto la teoría de Langmuir como la de BET consideran que el sólido adsorbente tiene una superficie energéticamente homogénea sobre la que se deposita una monocapa o una multicapa de adsorbido; por lo que el valor de esa “área superficial” constituye un parámetro esencial en la carac-

terización macroscópica de los adsorbentes (especialmente de los macroporosos). Sin embargo, como ya había sugerido el propio Langmuir [182], en los sólidos con porosos de diámetro semejante al tamaño de las moléculas adsorbidas, se debería estimar que el parámetro esencial para su caracterización es el “volumen de poros” y no la “superficie”. Esta idea se puede considerar el punto de partida para llegar a la denominada “teoría del llenado del volumen de microporos” (theory of the volume filling of micropores, TVFM) propuesta en 1946 por Dubinin y Radushkievich [208-210], basándose para ello en la “teoría potencial de la adsorción” de Eucken [183] y Polanyi [184, 185]. Dubinin y Radushkievich suponen que la fase adsorbida constituye una multicapa, que posee un volumen definido, a la que le es aplicable la ecuación de Van der Waals. Esta suposición, subyacente en la teoría de Polanyi, tiene su origen en un trabajo anterior de Saussure [13, 14] quien considera que la capa adsorbida es una película multicapa “delgada” cuya densidad y potencial de adsorción ($A = -\Delta G$) varían con la distancia (x), existiendo asimismo una relación sencilla entre A y x . Las curvas $A = f(x)$ son características de cada sistema adsorbente/adsorbible. A partir de ellas se pueden calcular las isothermas de adsorción. Sin embargo hay que señalar que la teoría de Polanyi no conduce a una ecuación definida de la isoterma de adsorción que de alguna manera reemplace a la ecuación de adsorción característica [211, 212].

La condensación capilar fue descubierta por Zsigmondy [213] quien, investigando la adsorción de vapor de agua por gel de sílice observó que en el interior de los poros estrechos de los sólidos adsorbentes sometidos

dos a una presión de saturación se produce la condensación del gas. Y Polanyi supone que la condensación capilar del gas adsorbido se produce de manera tanto más fácil cuanto más baja es la temperatura.

La condensación capilar es característica de los sólidos mesoporosos [171] y está siempre precedida de adsorción en monocapa o en multicapa sobre las paredes del poro. El proceso de condensación en poros cilíndricos de diámetro $2 \leq \phi \leq 50$ nm se ha descrito de manera relativamente satisfactoria mediante la ecuación de Kelvin [97].

Una característica muy importante de las isotermas de adsorción de sistemas en los que se produce condensación capilar es el llamado ciclo de histéresis en el que, según Foster [214] y Cohan [215], la rama de adsorción se debe a la desorción polimolecular y a la condensación capilar mientras que la rama de desorción es sólo consecuencia de la condensación. Los ciclos de histéresis fueron clasificados en cinco tipos diferentes por De Boer [216], atendiendo fundamentalmente a la forma de su último tramo, la cual relaciona con la presencia de un determinado tipo de poros. En la práctica se considera que los ciclos de histéresis de las isotermas experimentales son una combinación de dos o más de los tipos descritos por De Boer. Pero fueron Everett y colaboradores [217, 218] quienes, más tarde, dieron una explicación razonable para justificar la forma de los ciclos de histéresis.

En la actualidad la teoría de Dubinin y Radushkevich [208, 210] tiene una considerable importancia en la caracterización de la mayoría de los adsorbentes indus-

triales, que tienen una estructura porosa compleja y bien desarrollada [219, 220].

A diferencia de las ecuaciones de Langmuir y de BET, la ecuación semiempírica de Dubinin-Radushkevich no está basada en un modelo físico definido sino en consideraciones relacionadas con la variación de las energías de adsorción. Las ecuaciones mencionadas también difieren en su ámbito de aplicación y en la información que pueden suministrar. Las ecuaciones de Langmuir y de BET se aplican a isotermas de sistemas relativamente sencillos y permiten calcular el área superficial de los sólidos que es accesible al adsorbido siempre y cuando el proceso de adsorción no se vea complicado por formación de multicapa o por condensación capilar. La ecuación de Dubinin-Radushkevich se utiliza para estudiar sólidos con una porosidad bien desarrollada en los que tiene lugar adsorción en el interior de los microporos y condensación capilar; casos en los que no es conveniente aplicar la ecuación de BET. En consecuencia, se puede considerar que las ecuaciones de BET y de Dubinin-Radushkevich son operativamente complementarias para el estudio de las isotermas de adsorción experimentales de los sistemas sólido/gas.

Hasta aquí me he referido a la capacidad de adsorción de los adsorbentes (expresada como área superficial o como volumen de microporos) pero no a otro aspecto fundamental de la adsorción, la energía de los enlaces adsorbente-adsorbido. Para obtener información a este respecto es necesario recurrir a las teorías enunciadas por London [221, 222], De Boer y Custers [223], Lennard-Jones [224] y De Boer [225, 226]; así como a los resultados de los estudios realizados por Lennard-Jones [227], que

le llevaron a proponer los denominados potenciales de atracción-repulsión de Lennard-Jones [77, 210, 228], y los obtenidos por métodos mecanocuánticos [229], que han contribuido a la comprensión del carácter de las mencionadas interacciones, tanto en la adsorción física como en la química [206, 230-232].

Las teorías de Langmuir y de BET no resultan útiles para describir los cambios de energía que experimenta el sistema durante el proceso de adsorción (pues conducen a valores demasiado pequeños de ΔH y excesivamente grandes ΔS) ya que los valores de energía libre calculados sólo se pueden considerar como orientativos desde un punto de vista cualitativo o, como mucho, semicuantitativo [206]. Si a esto se une el estrecho intervalo de valores de presiones relativas en los que ajustan satisfactoriamente las isotermas experimentales, se puede concluir que las teorías de Langmuir y de BET no son lo suficientemente adecuadas para describir dichas isotermas y, en consecuencia, tampoco el comportamiento del sistema adsorbente/adsorbible. Esto hace necesario la búsqueda de un modelo más adecuado, que quizá requiera la utilización de una ecuación compleja, la cual sólo sería de utilidad si las constantes que aparecen en ella se pueden determinar a partir de resultados experimentales. Pero no necesariamente hay que recurrir a un modelo complicado, a veces basta con un modelo relativamente sencillo y “con frecuencia ocurre que la simplicidad de una determinada teoría puede ser al mismo tiempo su mayor ventaja” [7].

Pero de momento se puede decir que, en la adsorción de gases, las ecuaciones de BET y de Dubinin-Radushkevich son las más utilizadas. Ecuaciones ambas

que suponen adsorción ideal localizada y sin interacciones laterales, en superficies energéticamente homogéneas. Esta situación constituye en la práctica un caso particular, pues en la mayoría de los casos la superficie del sólido no es, ni topográfica ni energéticamente, homogénea; pero aun cuando lo fuera, la adsorción puede ser localizada o móvil y el gas adsorbido puede tener un comportamiento ideal o no. Naturalmente el estudio de cada uno de los diferentes sistemas de adsorción/desorción requiere un tratamiento específico de los datos experimentales, mediante ecuaciones apropiadas cuya complejidad dependerá de la naturaleza del sistema objeto de estudio.

Para el estudio de los sistemas adsorbente sólido homogéneo/gas, se ha recurrido a la ecuación de estado de Gibbs [228] aplicada a la fase adsorbida considerada bidimensional [206, 233]; ecuación que se puede relacionar con la correspondiente isoterma de adsorción. La aplicación de la citada ecuación a casos particulares ha conducido a las ecuaciones de:

- Langmuir, para monocapa ideal localizada [204].
- Henry, para monocapa ideal no localizada [97].
- Fowler-Guggenheim [234], para monocapas no ideales localizadas.
- Hill-De Boer [226, 235], para monocapas no ideales no localizadas.

En la práctica, los sólidos homogéneos no dejan de ser una excepción ideal. La “normalidad” la constituyen los sólidos reales, cuya superficie es heterogénea tanto desde un punto de vista topológico como energético,

debido a causas tales como la presencia de impurezas, de defectos reticulares o simplemente a una estructura porosa más o menos compleja. Esa heterogeneidad hace que la energía de los centros activos varíe dentro de unos límites más o menos amplios; y que se encuentren agrupados de manera energéticamente selectiva formando “islotas” [182, 236], distribuidos “al azar” [237] o bien de otras maneras diferentes [238, 239]. Pero aparte de esa adsorción en la superficie se ha de considerar la adsorción en el interior de los microporos [240, 241]. Todo ello condicionará que las moléculas adsorbidas se distribuyan de una manera concreta sobre la superficie del sólido adsorbente. Si en una determinada área la energía de adsorción es constante, al proceso de adsorción que se produce en la misma le son aplicables las teorías elementales de la adsorción anteriormente aludidas. Si no es así, y la superficie es heterogénea, el proceso global se puede considerar el resultado de la suma de todos los procesos sencillos e independientes de adsorción que tienen lugar en áreas o centros activos diferenciados de la superficie [182]. En tal caso, la ecuación que rige el proceso global de adsorción sería igual a la suma de las ecuaciones que definen cada uno de los procesos sencillos multiplicadas (cada una de ellas) por un factor igual a la fracción de superficie del sólido que ocupa la fase resultante del proceso considerado. Si el número de conjuntos homogéneos con energías diferentes es muy grande, la suma se sustituye por una integral, obteniendo así la denominada *ecuación integral* de adsorción que combina una determinada función de distribución de energía (que informa de la heterogeneidad energética del adsorbente pero no de la distribución topográfica de los centros de adsor-

ción) con una isoterma local concreta. El concepto de ecuación integral fue introducido en 1934 por Zeldowitsch [242], quien desarrolló una de ellas tomando la ecuación de Freundlich como “isoterma local” de partida.

Se considera que la primera aplicación de una ecuación integral se debe a Schuchowitzky [243], pero quizá fueron Roginsky y colaboradores [244, 245] y Todes y Boundareva [246] quienes más contribuyeron al desarrollo de esta idea, la cual fue seguida también, en la década de 1940 y a principios de la de 1950, por otros muchos científicos [247, 248]. Asimismo, Temkin [249], Toth [250] y otros propusieron ecuaciones empíricas o semiempíricas para definir la isoterma global.

Aunque Zeldowitsch [242] tomara como isoterma local la de Freundlich [181], lo normal, al menos durante un periodo inicial, fue usar como isoterma local la de Langmuir [251, 252], y así se llegó, por ejemplo, a la ecuación de Dubinin-Radushkevich que, como ya se ha dicho, goza de una amplia aceptación, gracias a los trabajos de Hobson [253, 254] y de Cerofolini [255-257], entre otros. En la década de 1970 se aprecia lo que se podría llamar un “retorno a los orígenes”, estableciendo ecuaciones integrales a partir de la ecuación de Freundlich y teniendo en cuenta las interacciones entre las moléculas adsorbidas [236, 258].

Hasta aquí hemos considerado la existencia de procesos diferenciados a causa de la heterogeneidad superficial, pero dicha diferenciación también puede ser debida a la formación de multicapa, en cuyo caso cabe esperar que las energías de adsorción de las moléculas

constituyentes de la segunda y sucesivas capas sean menores que las de la primera, a la vez que hay que plantearse si la heterogeneidad energética de la superficie afecta sólo a la primera capa o trasciende a la segunda y sucesivas y a la posible existencia de interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas. Pero además hay que considerar si cada una de las moléculas de gas adsorbidas ocupan un solo centro de la superficie del sólido (como consideran Langmuir y BET) o más de uno (ocupación de “multicentros”). La consideración de todos estos aspectos ha llevado a ecuaciones tan diferentes como la de BET para n -capas [259, 260], y la de Jovanovic [261]. Entre los trabajos más significativos, y/o conocidos, en este campo se encuentran los de Cerofolini [262], Jaroniec y Rudzinski [259] y Hsu y colaboradores [263], todos los cuales consideran que cada molécula adsorbida ocupa un solo centro de la superficie del sólido. Las que consideran la adsorción por ocupación de multicentros son más complejas [264, 265]; y entre ellas cabe citar la propuesta por Everett, que usan Rudzinski y colaboradores [266, 267] para estudiar la adsorción de mezclas líquidas [268].

En las décadas de los años 1970 y 1980 se propusieron más de una docena de métodos numéricos encaminados a encontrar las funciones de distribución de energía a partir de las isothermas experimentales de adsorción. Dichos métodos difieren considerablemente entre sí, tanto en su fundamento como en su desarrollo [269, 270]. Y a partir de la función de distribución energética se resuelve la ecuación integral de adsorción por métodos analíticos o numéricos, incluso aproximados [257, 271, 272]. Asimismo se han propuestos diversos métodos para

evaluar la heterogeneidad superficial, entre ellos cabe citar la calorimetría [273-275], la desorción térmica programada [276, 277], las medidas cinéticas [278, 279], el denominado “formalismo del virial” [280-282] y los métodos de simulación computacional [283], como el de Monte Carlo (MC) o el de dinámica molecular (MD).

De cuanto acabo de exponer se puede deducir la enorme dificultad que implica conseguir una ecuación coherente, con sentido físico-químico, que describa un proceso global de adsorción de un gas por un sólido, aun en casos relativamente sencillos. Lógicamente, ese problema sufre una complicación adicional cuando la fase gaseosa contiene más de un componente; y más todavía si el adsorbible es uno de los componentes de una disolución líquida; situaciones ambas que se corresponden con procesos tecnológicos de gran importancia actual.

La separación de mezclas de gases es de enorme importancia, tanto a escala industrial como en el laboratorio [284]. Por esta causa son muchos los estudios experimentales y teóricos que se vienen realizando desde la década de 1970, los cuales han permitido establecer modelos tales como los basados en las teorías de la “adsorción esencial” [285], de la “disolución ideal adsorbida” de Myers y Prausnitz [56], la de Danner y Choi [286] y otras, incluida alguna de tipo termodinámico [287]. La elección del modelo más adecuado para el estudio de los resultados de la adsorción de mezclas (disoluciones) de gases requiere múltiples consideraciones previas [288, 289].

Mayor complejidad todavía implica el tratamiento teórico de los procesos de adsorción en la interfase

sólido/líquido, aun cuando la fase líquida tenga un único componente o sea una disolución diluida [290, 291] del único componente que se adsorbe [292, 293]; pero la situación se complica si se trabaja con disoluciones concentradas y/o se retienen simultáneamente más de uno de los componentes de la disolución líquida [294-297].

Para el tratamiento de los resultados de adsorción de solutos en la interfase sólido/líquido se han propuesto numerosos modelos y ecuaciones, incluyendo entre las mismas las anteriormente citadas para la adsorción de gases (convenientemente transformadas). Asimismo se ha intentado establecer ecuaciones capaces de describir los procesos de adsorción física por sólidos tanto de gases como de líquidos [298, 299]. La naturaleza y complejidad de esas ecuaciones varían grandemente dependiendo del tipo de superficie que se considere [290, 291, 296, 300, 301] y de la naturaleza [296, 300, 302] y número de adsorbibles que se adsorban [303-305], así como de si se considera o no la existencia de interacciones mutuas entre las especies adsorbidas [296, 306, 307]. Tales ecuaciones pueden suministrar información acerca de la capacidad de adsorción del sólido [301, 308-310], de las posibilidades de predicción de las isothermas individuales de los adsorbibles [288, 311-314], así como el cálculo de los coeficientes de actividad global de la especie adsorbida [315, 316].

En los últimos años se han hecho nuevos planteamientos para el tratamiento de los resultados de los experimentos de adsorción. Entre ellos cabe citar:

- *Método del análisis estadístico de los errores*. Aplicado a la determinación de la capacidad de retención del adsorbente y de

la función de distribución en la adsorción en los sistemas sólido/líquido [301, 308, 317] cuando se utilizan las ecuaciones de Langmuir-Freundlich y otras de tipo exponencial.

- *Método de Dekany* [318, 319] para el cálculo de los parámetros de adsorción característicos de la interfase sólido-líquido.
- *Método de la superficie fractal de adsorción*. Se basa en la teoría de “La geometría fractal de la naturaleza” [320] enunciada por Mandelbrot en la década de 1980. Considera como “superficie fractal” [319, 320] de adsorción aquella superficie “real” con irregularidades geométricas cuya extensión es similar al tamaño de las moléculas de adsorbido. La superficie fractal es la causa de numerosos efectos que condicionan el comportamiento del sólido como adsorbente y, en consecuencia, sustituye al concepto de área superficial. Se considera que, a corto plazo, el análisis fractal realizado a partir de las medidas de adsorción probablemente pueda contribuir de manera importante a la caracterización de la superficie de los sólidos adsorbentes.

3.2.- CINÉTICA DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN.

Muchas de las ecuaciones que describen el comportamiento en el equilibrio de los sistemas de adsorción se han obtenido a partir de consideraciones cinéticas (entre ellas las de Langmuir y BET), sin embargo hasta la

década de 1970 no aparecen en la bibliografía trabajos teóricos relevantes sobre los aspectos cinéticos de la adsorción; y ello a pesar de la gran importancia que tienen las teorías cinéticas de adsorción-desorción en procesos tecnológicos tan distintos como catálisis, metalurgia, microelectrónica, ciencia de los materiales y otros muchos. A partir de la fecha antes indicada, aparecen en la bibliografía múltiples trabajos acerca de los aspectos cinéticos de la adsorción en relación con la cinética de transferencia de masa [44, 48, 321], con los aspectos energéticos del proceso [322, 323] y con la heterogeneidad estructural del sólido adsorbente [324, 325].

Las teorías más sencillas, por sus propios condicionantes, no suelen ser aceptables para obtener información de tipo cinético; así ocurre, por ejemplo, con el modelo de Langmuir, que supone un proceso de orden parcial igual a la unidad respecto de la presión (o de la concentración) de adsorbible y que considera que la fase adsorbida está constituida por una sola monocapa ideal. Por ello es necesario recurrir a modelos más complejos.

En el caso de los adsorbentes microporosos, un condicionamiento importante de la cinética del proceso de adsorción-desorción lo constituye la difusión en el interior de los poros de las moléculas de adsorbido (que previamente han superado las “barreras de superficie” [326]), lo que se suele describir mediante soluciones específicas de la segunda ley de Fick [327]. Por otra parte, los procesos de adsorción-desorción en que intervienen estos adsorbentes se pueden describir mediante modelos multidispersos [328]; y hay que tener en cuenta la posible existencia de:

- Efecto de tamiz molecular. Si el diámetro de los poros es muy pequeño respecto de la molécula de adsorbido ésta no puede penetrar en el interior de aquellos.
- Difusión activada. Se produce cuando las moléculas adsorbidas no tienen la suficiente energía cinética para entrar en los poros, energía que pueden alcanzar con el aumento de la temperatura. Este efecto carece de significación práctica en los adsorbentes no-porosos y macroporosos.

Entre las numerosas teorías de tipo cinético que aparecen en la bibliografía [217, 238, 239, 258, 288, 329-334] cabe citar las de Elovich [335, 336] (popularizada por Cerofolini [337], para la adsorción de un solo adsorbible en superficies sólidas energéticamente heterogéneas), Jaroniec [338] (para la adsorción localizada de gases, incluidas mezclas, en superficies heterogéneas), Czarniecki y Jaroniec [339, 340] (adsorción localizada y móvil en superficies homogéneas y heterogéneas), Bulow y colaboradores [333, 334] (adsorción de mezclas multicomponente por materiales microporosos) y otras de modelización molecular propuestas para el estudio de la cinética de adsorción en sólidos porosos estructuralmente homogéneos y de superficie energéticamente heterogénea [341]. Todas estas teorías son de una considerable complejidad en sí mismas y, al igual que en las que concierne al equilibrio, su utilización práctica no está exenta de dificultades que, en cualquier caso, se incrementan cuando se trata de estudiar sistemas sólido/líquido.

De todo lo anterior se puede deducir que el estudio de los procesos de adsorción comprende el de sus

aspectos cinéticos, de equilibrio y energéticos (termodinámicos), estudios que, sobre todo en sus aspectos teóricos, entrañan considerable dificultad, especialmente en el caso de los sistemas sólido/líquido, debido fundamentalmente a que no se dispone de modelos realistas capaces de analizar y definir el proceso en su totalidad. Esta afirmación, que continúa siendo válida en la actualidad, lo era más aun cuando se empezó a trabajar en este campo en la Universidad de Granada.

Hace casi cincuenta años que el grupo de investigación que entonces empezaba a dirigir el Profesor López González, uno de los pioneros españoles en este campo, iniciaba en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada estudios de adsorción de gases por diferentes sólidos adsorbentes, varios de ellos con propiedades lubricantes (grafito y disulfuro de molibdeno). Unos diez años después dentro de ese grupo se iniciaban los de adsorción por sólidos de adsorbibles (moleculares e iónicos) en disolución, como consecuencia de la realización del proyecto "Study of the retention of some substances of insecticidal and weed-controlling potential by the principal specific clay constituents" concedido por el Departamento de Agricultura U.S.A., en el que me fueron asignados precisamente los trabajos relacionados con la adsorción y difusión de pesticidas en minerales de la arcillas constituyentes de los suelos. Este proyecto se inició en noviembre de 1963, época en la que la universidad no estaba precisamente bien dotada de medios y de equipos materiales de investigación; pero menos aun se disponía de modelos teóricos adecuados para el estudio de los sistemas que habíamos de investigar. Es obvio que desde entonces han mejorado muchísimo los medios ma-

teriales pero, a pesar de las numerosas publicaciones, no se ha avanzado tanto en lo que respecta a disponer de métodos teóricos suficientemente versátiles para el ajuste de las isothermas de adsorción y para la descripción de los sistemas de adsorción sólido/líquido; todos los publicados (muchos de ellos semiempíricos) tienen validez limitada y en el mejor de los casos ajustan sólo aquellas isothermas a partir de las cuales fueron deducidos.

Todos sabemos que un modelo aceptable ha de describir completa y adecuadamente los resultados del proceso o sistema para el que se ha propuesto, ha de tener justificación fisico-química y, la ecuación correspondiente, coherencia matemática; y si fuera posible, además, valor predictivo. Requisitos que no se cumplen en prácticamente ninguno de los modelos a los que he aludido antes. Por esta razón, durante los últimos cuarenta años, además de los modelos que aparecen en la bibliografía, hemos ensayado otros propuestos por nosotros, modelos que han ido evolucionando hacia el que venimos utilizando en la actualidad para el ajuste de las isothermas de adsorción [305, 342-344], así como para obtener información acerca de los aspectos energéticos del proceso. A la hora de desarrollar este modelo hemos tenido muy en cuenta que:

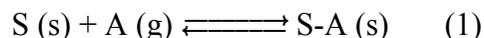
- El proceso global de adsorción-desorción puede estar constituido por un solo o (más frecuentemente) por más de un proceso individual sencillo, cada uno de los cuales se rige por las leyes de la cinética, del equilibrio y de la termodinámica.
- La ecuación propuesta para cada uno de los procesos sencillos:

- Ha de tener justificación fisico-química y coherencia matemática.
- Tiene que ajustar la isoterma completa.
- Las constantes que aparezcan en la misma se han de poder calcular a partir de resultados experimentales.

4.- ESTUDIO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN.

Dependiendo de la energía del enlace adsorbente-adsorbido, aun en el caso de la adsorción de un solo gas por un sólido con diferentes tipos de poros, se pueden distinguir varios tipos de moléculas adsorbidas (véase la introducción) y, por tanto, diferentes procesos individuales de adsorción, cada uno de los cuales dará lugar a una isoterma diferenciada cuya suma dará la isoterma del proceso global. Se conocen isotermas de adsorción de gases con diferentes tramos diferenciados; un ejemplo característico lo constituye la definida por Amberg, Spencer y Beebe [345] al estudiar, a 90 K, la adsorción de kriptón en un carbón grafitizado a 2700 °C (2973 K); isoterma en la que se distinguen cuatro tramos.

Un proceso sencillo de adsorción-desorción de gas se puede representar por la ecuación:



S = Sólido adsorbente.
 A = Gas adsorbible.
 S-A = Adsorbido.

En la que se supone que las moléculas (monómero) de gas se adsorben como tales.

El más sencillo de los procesos de adsorción por un sólido (S) de una especie molecular (A) en disolución es más complejo que el anterior, pues implica a su vez los que se indican en el ciclo de la figura 1.

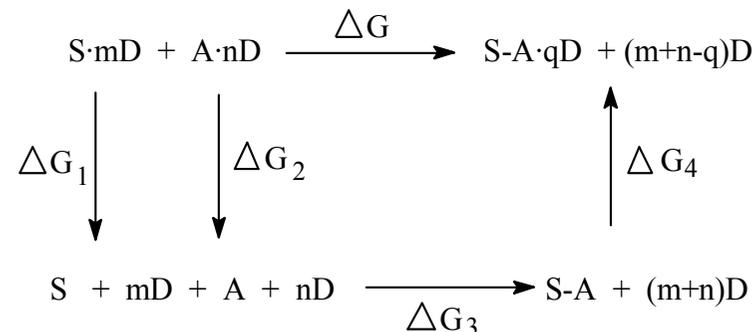
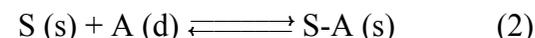


Figura 1

Variación de energía libre en los procesos unitarios y global de retención.

- S = Sólido adsorbente.
- A = Adsorbible en disolución.
- S-A = Adsorbido.
- D = Disolvente
- m, n, q = Coeficientes estequiométricos.
- ΔG = Energía libre del proceso global de adsorción.
- ΔG_1 = Energía libre de desolvatación del adsorbente (>0).
- ΔG_2 = Energía libre de desolvatación del adsorbible (>0).
- ΔG_3 = Energía libre de adsorción (<0).
- ΔG_4 = Energía libre de solvatación del adsorbido (<0).

Si en dicho proceso no interviniera el disolvente (en cuyo caso m=n=q=0) se podría asimilar la adsorción en disolución a la de gases, y se podría representar por la ecuación



Aproximación que, a menudo, se puede aceptar cuando se opera con disoluciones muy diluidas de no-electrolitos.

El proceso (figura 2) de intercambio de un ión A en disolución por otro B retenido en sólido intercambiador S en ciclo B (S-B) se puede considerar como de adsorción de A por el sólido y representarlo por la misma ecuación (2); en la que no se considera el ión B.

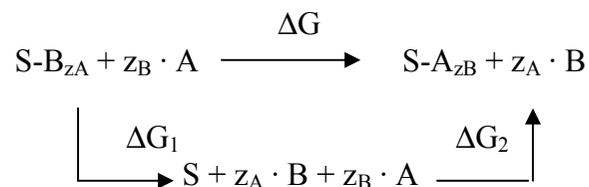


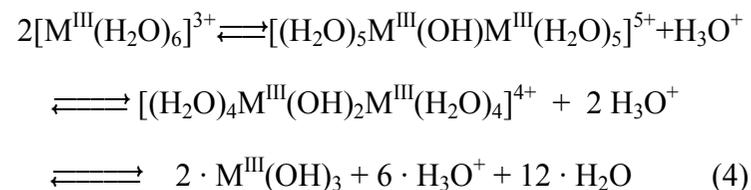
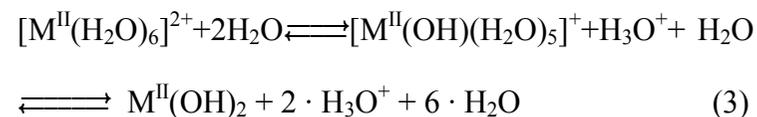
Figura 2

Variación de energía libre en los procesos unitarios y global de intercambio iónico (prescindiendo del disolvente).

- S = Sólido intercambiador de iones.
- z_A, z_B = Coeficientes numéricos.
- A = Contraión.
- B = Ión de cambio.
- ΔG = Energía libre del proceso global de intercambio iónico.
- ΔG_1 = Energía libre de disociación (>0).
- ΔG_2 = Energía libre de retención (<0).

En los ciclos de las figuras 1 y 2 se ha supuesto que el adsorbible (o contraión) sea único a lo largo de todo el proceso y que, asimismo, sólo se forma una fase adsorbente-adsorbido homogénea, lo que no siempre es cierto. En algunos casos, al aumentar la concentración de adsorbible en la disolución se producen formas oligóme-

ras (en equilibrio con el monómero original) que compiten por los centros activos de la superficie del sólido en procesos de adsorción diferenciados, los cuales condicionan la aparición de isoterma globales del tipo mx de la clasificación de Giles [346, 347-349]. También las especies iónicas (especialmente las catiónicas) pueden evolucionar al variar las condiciones de la disolución; por ejemplo:



En tales casos la adsorción de cada una de las diferentes especies adsorbibles presentes en el sistema transcurrirá mediante una ley cinética propia y contribuirá de manera significativa a la forma de la isoterma global de equilibrio [305, 342-344].

La metodología, experimental y teórica, seguida para el estudio de los procesos de adsorción de especies moleculares en disolución y de intercambio iónico es prácticamente la misma y viene condicionada fundamentalmente por la naturaleza de la fase líquida, distinguiendo entre que la fase líquida tenga uno o más componentes. Pero, en cualquier caso, el estudio sistemático de cada uno de los procesos “sencillos” que intervienen en el proceso global requiere el de su/s:

- Cinética.
- Equilibrio.
- Funciones termodinámicas.

4.1.- CINÉTICA.

Un proceso “sencillo” de adsorción por un sólido de una especie química en disolución se puede representar por la ecuación (2):



Y su ley cinética por:

$$-\frac{dC}{dt} = k_a \cdot C^n \cdot (1-\theta)^p - k_d \cdot \theta^q \quad (5)$$

C = Concentración de adsorbible en la fase disolución.

n, p, q = Órdenes parciales respecto de C, (1-θ) y θ, respectivamente.

k_a = Velocidad específica de adsorción.

k_d = Velocidad específica de desorción.

θ = Fracción de centros activos de la superficie del adsorbente ocupados por el adsorbido.

En la mayoría de los casos [342-344] se puede considerar que p=q=1, con lo que la ecuación (5) se transforma en

$$-\frac{dC}{dt} = k_a \cdot C^n \cdot (1-\theta) - k_d \cdot \theta \quad (6)$$

de la que se llega a la forma integrada:

$$\frac{C}{a \cdot C^n + b \cdot C^{n+1}} = \frac{C_0}{a \cdot C_0^n + b \cdot C_0^{n+1}} - k_a \cdot t \quad (7)$$

que se transforma sustancialmente dependiendo del valor de n. Así, para un solo proceso sencillo de n=1, la anterior ecuación se puede escribir en la forma:

$$C = C_0 - \frac{k_a \cdot t}{b \cdot (k_a \cdot t - 1)} \quad (8)$$

o (si se expresa en función de la disminución de la concentración), como:

$$-\Delta C = C_0 - C = \frac{k_a \cdot t}{b \cdot (k_a \cdot t - 1)} \quad (9)$$

Y para dos procesos de adsorción simultáneos:

$$-\Delta C = -\Delta C_1 - \Delta C_2 = \frac{D \cdot t^2 - E \cdot t}{F \cdot t^2 - G \cdot t + H} \quad (10)$$

Ecuaciones con las que hemos conseguido ajustes muy satisfactorios de resultados experimentales C vs. t correspondientes a procesos globales en los que intervienen uno o más procesos sencillos [350, 351].

De manera semejante a lo anterior, para los procesos de desorción en los que interviene un único proceso sencillo, hemos llegado a la ecuación:

$$C = C_e \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-k_d \cdot t}{C_e}\right) \right] \quad (11)$$

donde C_e es la concentración de adsorbible en la disolución de equilibrio. Y para dos procesos sencillos simultáneos:

$$C = C_{e(1)} \left[1 - \exp\left(\frac{-k_{d(1)} t}{C_{e(1)}}\right) \right] + C_{e(2)} \left[1 - \exp\left(\frac{-k_{d(2)} t}{C_{e(2)}}\right) \right] \quad (12)$$

Ecuaciones que ajustan, en general de manera excelente, los resultados de los experimentos de desorción, incluidos los correspondientes a liberación controlada de fármacos [352], en lo que sustituyen con enorme ventaja a las ecuaciones de Higuchi [353] y de Ritger y Peppas [354, 355], que desde hace años vienen siendo utilizadas ampliamente para tales ajustes (lo que en mi opinión es difícil de explicar).

Conocidas las velocidades específicas de adsorción y/o de desorción (k_a y/o k_d) se pueden calcular las funciones termodinámicas de activación del proceso correspondiente, para lo cual basta tener en cuenta la teoría del estado de transición de Eyring.

Por otra parte, de los resultados cinéticos se obtiene información acerca de la influencia de la difusión en la velocidad del proceso de adsorción-desorción, en el que intervienen etapas difusivas debidas a gradientes de concentración. Dicha influencia se cuantifica mediante los coeficientes de difusión, que se suelen calcular utilizando ecuaciones aproximadas resultantes de la integración de la correspondiente a la segunda ley de Fick [356, 357] para un sistema concreto y unas condiciones prefijadas [357, 358]. Entre esas soluciones merecen ser citadas las denominadas:

- Aproximación de Banerjee [359].
- Ecuación de Carman y Haul [357, 360].

- Aproximación de Aharoni [361-363].

El método de Aharoni [361-363] permite calcular un coeficiente de difusión, D , que se considera como valor medio para tiempos intermedios, utilizando para ello una representación de los resultados experimentales en la forma $Z = [1/(d\theta/dt)] = f(t)$ que en el caso más general define una línea de forma sigmoidea. Aharoni considera que el tramo inicial (para tiempos pequeños, al que se ha denominado “pre-Elovich” [364]) responde a la ecuación de Bangham [365, 366], el que se define a tiempos intermedios (tramo recto) a una de tipo Elovich [367, 368] y a tiempos grandes a una ecuación exponencial [361-363] acorde con un estado de equilibrio que responde a la ecuación de Langmuir [182].

Los métodos de Banerjee, Carman-Haul y Aharoni conducen generalmente a resultados cuantitativamente diferentes pero del mismo orden de magnitud, sin que sea posible decidir cuál de ellos son más fiables. En mi opinión, todos ellos tienen un considerable margen de error, por lo que no se les debe conceder más que un valor orientativo.

4.2.- EQUILIBRIO.

Los resultados experimentales de equilibrio del proceso



se utilizan para definir una isoterma aparente, a partir de la cual se puede calcular la isoterma, o las isotermas individuales de cada uno de los procesos sencillos que constituyen el global. Tanto aquella como éstas se suelen

representar en la forma n^s vs. (C/C_0) , o bien como n^s vs. (C/C_s) y como n^s vs. X_i (n^s = Número de moles de soluto adsorbidos por unidad de masa de adsorbente; C = Concentración de adsorbible en la disolución en equilibrio; C_0 = Concentración inicial de adsorbible en la disolución; C_s = Solubilidad del adsorbible a la temperatura de trabajo; X_i = Fracción molar de adsorbible en la disolución en equilibrio). La representación n^s vs. X_i se suele utilizar con mayor frecuencia en los procesos de intercambio iónico, mientras que las primeras se suelen utilizar en la adsorción de no-electrolitos.

La magnitud representada en abscisas (C/C_0 o C/C_s) condiciona la forma (y la longitud) de las isotermas obtenidas a diferentes temperaturas, así como el orden relativo de las obtenidas a distintas temperaturas [369-371]. El que se mantenga o no el orden de variación de n^s en función de la temperatura depende de los valores de las entalpías de adsorción y de disolución del adsorbible (de condensación si se trata de la adsorción de un gas). Si la entalpía de disolución del adsorbible-soluto es menor que la entalpía de adsorción, las isotermas n^s vs. (C/C_s) mantendrán las mismas posiciones relativas que las correspondientes n^s vs. (C/C_0) ; cuando las citadas entalpías de retención y de disolución sean iguales todas las isotermas n^s vs. (C/C_s) obtenidas a diferentes temperaturas se superpondrán, coincidiendo en este caso con lo previsto por la regla de Traube [372, 373].

La sistemática para llegar a definir la isoterma de adsorción-desorción correspondiente a un solo proceso sencillo, o isoterma individual, a partir de la isoterma experimental (aparente) depende de la naturaleza del sistema objeto de estudio, distinguiendo entre las posibles

situaciones que ya se han indicado al principio de este apartado 4.

Si la fase líquida tiene un solo componente, la actividad del adsorbible (igual a la unidad) y su “concentración” en dicha fase se mantienen constantes a lo largo de todo el proceso, por lo que no es posible hablar de isoterma de adsorción. En tales casos el progreso de la adsorción se puede seguir por las medidas de los calores de inmersión del sólido en el líquido [196].

Si fase líquida tiene dos componentes existe una competencia, más o menos acusada, entre disolvente y soluto por los centros activos de la superficie del adsorbente, lo que condiciona el comportamiento del sistema y el tratamiento de los resultados experimentales. La situación más compleja, y el tratamiento más laborioso de los resultados experimentales, se presenta cuando los dos componentes de la disolución son volátiles (especialmente si la afinidad por el adsorbente es similar), en cuyo caso, a partir de la isoterma experimental “aparente” hay que calcular la real individual del proceso sencillo objeto de estudio, para lo cual se puede utilizar un sistema constituido por las ecuaciones de Ostwald y Eizaguirre [374] y de Williams [375], o mejor aun por las de Ostwald y Eizaguirre y de Elton [376]. Si el adsorbente muestra mucha mayor afinidad por el soluto que por el disolvente, la situación se puede asimilar a lo indicado por la ecuación (2), con lo que todo se simplifica; como suele ocurrir cuando se opera con una disolución muy diluida de soluto-adsorbible no-electrolito, en cuyo caso las isotermas aparente e individual de adsorción del soluto prácticamente coinciden.

El estudio del sistema, y la definición de las isothermas individuales, resulta tanto más complicado cuanto mayor es el número de componentes de la disolución.

Las isothermas de adsorción por sólidos de adsorbibles en disolución pueden presentar formas muy diversas, como se puede apreciar en la clasificación descriptiva propuesta por Giles y colaboradores [377-379].

La isoterma individual de adsorción es fuente de información acerca de la superficie del sólido y de la interacción de los centros activos de la misma con el adsorbido. Para obtenerla es necesario ajustar los resultados experimentales a la ecuación matemática correspondiente a un modelo previamente postulado (que implique uno o más procesos sencillos de adsorción-desorción), lo cual no suele resultar fácil. Por lo que muy frecuentemente se recurre a ecuaciones existentes en la bibliografía. La mayoría son ecuaciones de las isothermas de adsorción de gases, convenientemente transformadas, tales como las de Henry [380], Freundlich [181], Langmuir [182], Zhukovitsky o de Dahms y Green [381, 382], Frumkin [384, 384], Bockris [385], Brunauer [193, 194], Tiren [386], Jowet [387], Temkin [188, 249] y Derylo-Jaroniec [236, 238, 388].

La ecuación integral de Derylo-Jaroniec, fue propuesta por estos dos investigadores hace unos veinte años con la pretensión de describir de forma completa las isothermas de adsorción de un gas por un sólido energéticamente homogéneo, utilizando como punto de partida distintas isothermas de adsorción locales (Langmuir [182], Fowler-Guggenheim [205] o de B.E.T. [193]) y funciones continuas de distribución de energías [209, 264] con un sólo máximo o con dos. Dependiendo de la isoterma

local y de la función de energía que se tomen como punto de partida, se llega a distintas ecuaciones integrales que habrían de describir la isoterma global de adsorción. Dos de esas ecuaciones, que han sido ampliamente utilizadas en los últimos años, son la de Tóth y la de Dubinin-Astakhov.

La denominada ecuación de Tóth (o más exactamente de Marczewski y Jaroniec, o de Tóth), propuesta independientemente por Marczewski y Jaroniec [389-391] y por Tóth [250, 392, 393], ha alcanzado una considerable aceptación, debido en gran parte a que se pueden considerar como casos particulares de la misma las ecuaciones de Langmuir, Langmuir-Freundlich, Generalizada de Freundlich, Clásica de Freundlich y de Radke-Prausnitz [394]. En la práctica, la utilidad real de la ecuación de Tóth (a la que se puede llegar directamente por un planteamiento cinético sencillo) no responde a las expectativas de los autores y, quizás por ello, Dabrowski, Jaroniec y Tóth [395] introdujeron en la misma modificaciones con el objeto, entre otros, de adaptarla a las necesidades que se plantean al estudiar las isothermas de adsorción por sólidos de solutos en disolución, y propusieron la ecuación semiempírica conocida como “modificada de Tóth” [395], de la que la ecuación de Tóth mencionada anteriormente se puede considerar un caso particular.

Las dos ecuaciones de Tóth (y en especial la “modificada”, de tres parámetros) resultan de utilidad para ajustar muchas isothermas n^s vs. (C/C_0) . Sin embargo, a mi juicio, esa ecuación modificada de Tóth tiene varios inconvenientes importantes; especialmente tres:

- Es una función matemática discontinua.

- Para valores de C/C_0 superiores al último experimental ajustado se observan desviaciones positivas extraordinariamente elevadas, lo que la priva del correspondiente valor predictivo.
- No siempre se obtienen valores únicos de los tres parámetros o constantes.

La ecuación semiempírica de Dubinin-Astakhov [396] se puede considerar una generalización de la de Dubinin-Radushkevich [209].

Las ecuaciones anteriormente aludidas resultan de utilidad para ajustar muchas isothermas de adsorción-desorción, pero entre ellas no se encuentran la mayoría de las obtenidas por nosotros. Por ello, a lo largo de casi cuarenta años, hemos ido ensayando diferentes modelos postulados por nosotros. Desde hace algunos años venimos utilizando un modelo que considera que, en general, las isothermas experimentales son isothermas compuestas, y que parte de consideraciones cinéticas sencillas. Suponemos que, generalmente, la isoterma global es el resultado de la suma de las isothermas individuales correspondientes a dos o más procesos sencillos reversibles de adsorción-desorción y, en su caso, de uno final de condensación o precipitación del adsorbible o de algún producto derivado del mismo. Suponemos que cada uno de los procesos reversibles sencillos de adsorción-desorción (ecuación 2) responde a la ley cinética (5), que conduce a la ecuación de equilibrio

$$K \cdot C^n \cdot (1 - \theta)^p = \theta^q \quad (13)$$

en la que ($K = k_a/k_d =$ Constante cinética de equilibrio) y que toma diferentes formas específicas dependiendo de

los valores de n , p y q , para los que, en principio, hemos considerado los de cero, y distinto de cero.

- Si $n = 0$ aparecen dos posibles situaciones.
 - o $p = q = 0$
 $K = 1$, lo que no define isoterma alguna y carece de sentido.
 - o Para las restantes situaciones posibles $\theta =$ Constante (independiente de C). que en el mejor de los casos se podría considerar representativo de un isoterma del tipo H de Giles.
Si $p \neq 0$ y $q = 1$ Ecuación de Zhukovitsky.
- Si $n \neq 0$.
 - o $p = q = 0$ Ecuación carente de sentido físico-químico.
 - o $p = 0$ y $q \neq 0$ Ecuación clásica de Freundlich.
 - o $p \neq 0$ y $q = 0$ $\theta = 1 - (K \cdot C^n)^{-1/p}$
 - o $n = p = q = 1$ Ecuación de Langmuir.
 - o $p = q = 1$ $\theta = \frac{K \cdot C^n}{1 + K \cdot C^n}$
(14)
 - o $n = p = 1$ y $q \neq 0$ Ecuación generalizada de Freundlich.

La ecuación (14), semejante a la de Langmuir-Freundlich, nos ha resultado de utilidad, pues ha permitido ajustes satisfactorios de la inmensa mayoría de las isothermas “sencillas” (de adsorción de gases y de solutos en disolución) estudiadas. Y asimismo, justifica perfectamente las formas de las isothermas sencillas (subtipos 1

y 2) tanto de los tipos L, H y C, como del tipo S (especialmente si $n > 1$) de la clasificación de Giles [377-379].

En muchos casos, las isothermas presentan un tramo final ascendente, de pendiente elevada, que se puede asignar a adsorción en multicapa y/o a condensación capilar (en el caso de los gases), o a la precipitación en la superficie del sólido del adsorbible original o de algún producto de transformación del mismo. En tales casos, la cinética y el equilibrio del proceso se pueden representar, respectivamente, por

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 \cdot C^m - k_2 \cdot \theta \quad (15)$$

según la cual, en el equilibrio

$$\theta = K_f \cdot C^m \quad (16)$$

en la que $K_f = k_1/k_2 =$ Constante cinética de equilibrio).

Las isothermas compuestas (la mayoría de las experimentales) se pueden definir mediante la ecuación

$$\theta = \sum_{i=0}^{i=j} \frac{K_i \cdot C_i^n}{1 + K_i \cdot C_i^n} + K_f \cdot C^m \quad (17)$$

que ajusta satisfactoriamente isothermas de los subtipos 3 y 4 de todos los tipos de la mencionada clasificación de Giles [369, 370], incluidas algunas que a primera vista parecían corresponder a un solo proceso sencillo [397]. Las de los subtipos *mx* requieren un tratamiento diferenciado que también propusimos en su momento [346].

Hemos podido comprobar que las ecuaciones (14) y (17) resultan de utilidad para el ajuste de las isothermas de adsorción de gases, sólo con sustituir concentración de equilibrio (C) por presión (P). Mediante ellas hemos ajustado satisfactoriamente numerosas isothermas de adsorción de nitrógeno por carbones activados [398], de n-

butano por grafito [399], e incluso la ya mencionada de Amberg, Spencer y Beebe [345] correspondiente a la adsorción de kriptón, a 90 K, en un carbón grafitizado a 2700 °C.

4.3.- ASPECTOS TERMODINÁMICOS.

Los aspectos energéticos de los procesos de adsorción-desorción se pueden evaluar mediante medidas calorimétricas directas o bien a partir de las isothermas de equilibrio obtenidas a diferentes temperaturas, utilizando para ello la ecuación de Clausius-Clapeyron [400] u otras. Y también a partir de las constantes termodinámicas de equilibrio del proceso calculadas a varias temperaturas. Para el cálculo de la constante termodinámica de equilibrio de adsorción-desorción de especies moleculares en disolución, consideramos el correspondiente proceso como de intercambio de “iones de carga cero”, y empleamos una ecuación que se utiliza ampliamente en los procesos de intercambio iónico.

En un proceso de intercambio iónico, si se desea calcular la constante termodinámica de equilibrio (K) es necesario conocer previamente los valores del denominado coeficiente de selectividad (K_S) de Vanselow [401]; que se pueden determinar con cierta facilidad, aunque el método es laborioso. En primer lugar, se calculan los coeficientes de actividad medios de los electrolitos (utilizando la ecuación modificada de Debye-Hückel [402]) y se refieren a la mezcla de electrolitos presentes en la disolución (mediante la ecuación de Gluekauf [403]). Conocidos éstos se calculan fácilmente los valores de K_S , y a partir de ellos los de K, por el método de Gaines y Thomas [404].

$$\ln K = (z_B - z_A) + \int_0^1 (\ln K_s) \cdot dX_B \quad (18)$$

Para la adsorción de especies moleculares (las cargas de los iones: $z_A = z_B = 0$, y $dX_B = d\theta$) se simplifican tanto el cálculo de K_S como el de K (ecuación 18).

En cualquiera de los casos (adsorción de iones o de moléculas en disolución), conocidos los valores de K a diferentes temperaturas, suficientemente próximas para suponer que ΔH^0 y ΔS^0 permanecen constantes, se pueden determinar fácilmente estas funciones termodinámicas del proceso de adsorción-desorción. Y operando en intervalos escogidos de valores de θ se puede determinar asimismo las variaciones de ΔH^0 y ΔS^0 vs. θ . Obviamente, información similar se puede obtener también mediante la ecuación de Clapeyron.

Las curvas ΔH^0 vs. θ y ΔS^0 vs. θ que resultan a partir de K presentan mejor concordancia con las experimentales de calorimetría directa que las que se obtienen mediante la ecuación de Clapeyron [304, 369-371].

Procediendo de manera semejante hemos podido llegar a representar las curvas de variación de calores y de entropías para procesos de adsorción de gases en sólidos, obteniendo resultados, en nuestra opinión coherentes, de manera más fácil que mediante la ecuación de Clapeyron, la cual permite determinar las variaciones de las funciones integrales (ΔH y ΔS) y diferenciales ($\Delta \bar{H}$ y $\Delta \bar{S}$) de adsorción. Si se utiliza la ecuación de Clapeyron el cálculo de ΔH y ΔS (a partir de las isothermas de adsorción a dos temperaturas) es complejo, debido a la necesidad de determinar previamente la presión superficial del gas adsorbido [405-408]. Menor dificultad entra-

ña el de $\Delta \bar{H}$ y $\Delta \bar{S}$, para lo que se opera a concentración superficial (fracción de cubrimiento) constante, a temperaturas comprendidas entre la crítica del gas y la de su punto triple y tomando como estado de referencia de la fase adsorbida el gas líquido [405].

5.- CONCLUSIONES.

- 1ª.- En sus aspectos prácticos, el fenómeno de la adsorción se conoce desde hace al menos 4.000 años, y desde entonces ha sido usado ininterrumpidamente por el hombre para la resolución de problemas de distinta naturaleza.
- 2ª.- En la actualidad la adsorción desempeña un papel muy importante en la industria química, en el control del medio ambiente y en diversos procesos relacionados con las ciencias biomédicas.
- 3ª.- Las numerosas y diversas aplicaciones de la adsorción no se hubieran podido llevar a cabo sin disponer de adsorbentes de muy diferentes composición, superficie y textura porosa. En muchísimos casos, en especial en los tiempos actuales, el desarrollo de los adsorbentes ha sido consecuencia de la necesidad de llevar a cabo procesos de adsorción-desorción, o catalíticos, concretos.
- 4ª.- El desarrollo de los procesos de adsorción y el de los adsorbentes utilizados actualmente no hubiera sido posible sin disponer de métodos experimentales precisos para el estudio de los distintos sistemas adsorbente/adsorbible y de los modelos teóricos necesarios para interpretar de manera adecuada los resultados obtenidos en dichos estudios.

- 5ª.- Durante el último siglo se han propuesto diferentes técnicas y modelos teóricos para el estudio de los adsorbentes y de los procesos de adsorción-desorción, pero entre todos ellos ocupan puestos fundamentales los basados en el análisis de las isothermas de adsorción.
- 6ª.- Para el estudio de las isothermas experimentales de adsorción de gases por sólidos se han postulado numerosas ecuaciones deducidas para modelos que suponen que la adsorción tiene lugar en superficies homogéneas o heterogéneas, que las moléculas adsorbidas están localizadas o móviles, en una sola monocapa, en multicapa o por condensación en el interior de poros capilares, y que la fase adsorbida tiene comportamiento ideal o no ideal. De entre todas ellas dos ecuaciones clásicas continúan siendo ampliamente utilizadas, la de BET y la de Dubinin-Radushkevich.
- 7ª.- El estudio de las isothermas de adsorción-desorción de solutos en disolución por sólidos entraña mayor dificultad que el de las isothermas de adsorción de gases. Buena prueba de ello es el elevado número de ecuaciones que, especialmente en los últimos años, se han propuesto para el ajuste de aquellas isothermas. Dichas ecuaciones tienen fundamentos muy distintos (empíricas, semiempíricas, de base cinética o termodinámica, etc.) y la mayoría de ellas se han obtenido por transformación de las ecuaciones de las isothermas de adsorción de gases. En general, la utilidad de estas ecuaciones queda limitada a casos concretos.

- 8ª.- Para el estudio sistemático de los resultados de adsorción de solutos en disolución por sólidos hemos propuesto un modelo de fundamento cinético sencillo, que ajusta satisfactoriamente la mayoría de las isothermas cinéticas y de equilibrio, tanto de adsorción como de desorción, sencillas y compuestas. Este modelo ha resultado útil asimismo para el ajuste completo de las isothermas de adsorción de gases.

Con la lectura de estas conclusiones doy por terminada mi exposición.

Muchas gracias por su atención.

6.- BIBLIOGRAFÍA.

- [1].- Kayser, H.; Wied. Ann. Phys. **12**, (1881). 526.
[2].- Kayser, H.; Wied. Ann. Phys. **14**, (1881). 450.
[3].- McBain, J. W.; Phil. Mag. **18**, (1909). 916.
[4].- Ledoux, E.; "Vapor Adsorption and Industrial Applications". Figuras 3, 4 y 5. Chem. Pub. New York. (1945).
[5].- Kirk, R. E., Othmer, D.F.; "Enciclopedia de Tecnología Química". Vol. 3. p. 583. UTEHA. Barcelona. (1961).
[6].- Rodríguez Reinoso, F. en "Handbook of Porous Solids" Vol. 3. p. 1766. Wiley-VCH Publisher. New York. (2002).
[7].- Dabrowski, A.; Advances in Colloid and Interface Science. **93**, (2001). 135-224.
[8].- Kausch, O.; "Die Aktive Khole". Knapp. Halle, (1928). Suplemento, 1932.
[9].- Scheele, C.W.; Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer, (1773); en: Ostwald's. Klassiker der exakten Wiss. **58**, (1894).
[10].- Fontana, F.; Mem. Mat. Fis. Soc. Ital. **1**, (1777). 679.
[11].- Lowitz, T.; Crell's Chem. Ann. **1**, (1786). 211.
[12].- Kehl, D.M.; "Observations et Journal sur la Physique, de chimie et d'Historie Naturelle et des arts", Paris, (1793). Tomo XLII. p. 250.
[13].- Saussure, T. de; Gilbert's Ann. Phys. **47**, (1814). 113.
[14].- Saussure, T. de; Ann. Phil. **6**, (1915). 241.
[15].- Chappuis, P.; Wied. Ann. **8**, (1879). 1.
[16].- Chappuis, P.; Wied. Ann. **19**, (1883). 21.
[17].- Joulian, L.; Ann. Chim. Phys. **22**, (1881). 398.
[18].- Pouillet, C.M.; Ann. Chim. Phys. **20**, (1822). 141.
[19].- Junck, C.G.; Pogg. Ann. **125**, (1865). 292.
[20].- Fitzgerald, D.; Nature **49**, (1894). 293.
[21].- Lagergren, S.; Kgl. Vetenskaps Akad. **24B**. (1898).
[22].- Gaudechon, H.; Compt. Rend. **157**, (1913) 207.
[23].- Dewar, J.; Proc. R. Soc. **74**, (1904). 122.
[24].- Dewar, J.; Proc. R. Soc. **74**, (1904). 127.
[25].- Ostreyko, R. von; German Patent **136**, (1901) .792.
[26].- Tswett, M.S.; "Chromatographic Adsorption Analysis: Selected Works", Elis Horwood Ltd., New York, (1990).
[27].- Snyder, L.R.; "Principles of Adsorption Chromatography", Marcel Dekker, New York, (1968).
[28].- Knox, J.H.; "High-Performance Liquid Chromatography", Edinburgh University Press, Edinburgh, (1978).
[29].- Unger, K.K.; "Handbuch der HPLC", GIT Verlag, Darmstadt, (1989).
[30].- Keltsev, N.V.; "Principles of Adsorption Technology", WNT, Warsaw, (1980).
[31].- Bansal, R. Ch., Donnet, J.B., Stoeckli, F.; "Active Carbon", Marcel Dekker, New York, (1988).
[32].- Martin, A.J.P., Synge, B.L.M.; Biochem. J. **35**, (1941). 1358.
[33].- Barrer, R.M.; "Zeolites and Clay Minerals", Academic Press, London, (1978).
[34].- Breck, D.W., Eversole, W.G., Milton, R.M., Read, T.B., Thomas, T.L.; J. Am. Chem. Soc. **78**, (1956). 5963.
[35].- Davis, J.T., Riedel, E.K.; "Interfacial Phenomena", Academic Press, London. (1963).
[36].- Giles, C.H., Forrester, S.D.; Chem. Ind. **2**, (1971). 43
[37].- Freundlich, H., Kapillarchemie, Leipzig, (1930).
[38].- Adam, N.K., "The Physics and Chemistry of Surfaces", Clarendon Press, Oxford, (1938).
[39].- Schwab, G.M.; "Catalysis", Van Nostrand, New York, (1937).
[40].- Rideal, E.K., "An Introduction to Surface Chemistry", Cambridge Univ. Press, New York, (1930).
[41].- McBain, J.W.; "The Sorption of Gases and Vapours by Solids", London, (1932).
[42].- Ledoux, E.; "Vapor Adsorption. Industrial Applications and Competing Processes", Brooklyn, New York, (1945).
[43].- Karger, B.L., Snyder, L.R., Horvath, C.; "An Introduction to Separation Science", Wiley, New York, (1973).
[44].- Yang, R.T., "Gas Separation by Adsorption Processes", Imperial College Press, London, (1997).
[45].- Jankowska, H., Swiatkowski, A., Choma, J.; "Active Carbon", Ellis Horwood, Chichester, U. K., (1991).
[46].- Subramanian, G.; "Process Scale Chromatography", VCH, Weinheim, (1995).
[47].- Marsh, H., Heintz, E.A., Rodriguez-Reinoso, F. Eds.; "Introduction to Carbon Technology", University of Alicante, Alicante, (1997).

- [48].- Ruthven, D.M., "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", J. Wiley & Sons, New York, 1984.
- [49].- Dabrowski, A., Ed.; "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection", Vol. 120A, Elsevier, Amsterdam, (1999).
- [50].- Fraissard, J., Conner, C.W., Eds.; "Physical Adsorption: Experiment, Theory and Applications", NATO ASI Ser., Kluwer Academic Publ., Dordrecht, (1997).
- [51].- Skarstron, C.W.; US Patents 2 882 243 and 2 882 244, (1959) .
- [52].- Guerin de Montgareuil, P., Domine, D.; US Patent 3 155 468, (1964) .
- [53].- Suzuki, M.; "Adsorption Engineering", Elsevier, Amsterdam, (1990).
- [54].- Ray, M.S., en: "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection", Vol. 120B, Editor: A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 980.
- [55].- Silva, J.A.C., Silva, F., Rodriguez, A. F., en: "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection", Vol. 120A, Editor: A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 371.
- [56].- Myers, A.L., Prausnitz, J.M.; *AIChE J.* **11**, (1965). 121.
- [57].- Mellot, C., Lignieres, J., en: "Physical Adsorption: Experiment, Theory and Applications", Editores: J. Fraissard, C.W. Conner, NATO ASI Ser., Kluwer Academic Publ., Dordrecht, (1997), p. 429.
- [58].- Keller, G., Anderson, R., Yon, C.M., en: "Adsorption", Ch. 12, "Handbook of Separation Process and Technology", Editor: R.W. Rousseau., John Wiley and Sons, New York, (1987).
- [59].- Kohl, A.L., Riesenfeld, F.C.; "Gas Purification, Ch. 12", Gulf Publishing Co, Houston, (1979).
- [60].- Bowker, M.; "The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis", Oxford University Press, Oxford, (1998).
- [61].- Lemcoff, N.O. en: "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection", Vol. 120A, Editor: A. Dabrowski., Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 347.
- [62].- Lemcoff, N.O.; Pressure Swing Adsorption Process, US Patent 5 520 720, (1996) .
- [63].- McKee, D.W.; "Separation of Oxygen-Nitrogen Mixture", US Patent 3 140 933, (1964) .
- [64].- Jale, S., Bulow, M., Fitch, F.R., Perelman, R., Shen, D.; *J. Phys. Chem. B* **104**, (2000). 5272.
- [65].- Ojo, A.F., Fitch, F.R., Bulow, M.; "Removal of CO₂ from Gas Streams", US Patent 5 531 808, (1996).
- [66].- Kumar, R., Golden, T.C., White, P.R., Rokicki, A.; *Sep. Sci. Technol.* **27**, (1992). 2157.
- [67].- Eldrige, R., Bruce, B.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, (1993). 2208.
- [68].- Derbyshire, F., Jagtoyen, M., Thwaikes, M., en: "Porosity in Carbons", Ch. 9, Editor: J.W. Patrick., Edward Arnold, London, (1995).
- [69].- Lin, J., Deng, S.; en: "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection", Vol. 120A. Editor A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 653.
- [70].- Ash, R., Barrer, R.M., Pope, C.G.; *Proc. R. Soc. London A217*, (1963). 19.
- [71].- Fennell, D., Wennerstrom, H., "The Colloid Domain: Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet", John Wiley and Sons, New York, (1999).
- [72].- Ray, M.S.; "Adsorption and Adsorptive Type Separations for Environmental Protection: A . Bibliography 1967-1997", en: "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection", Vol. 120B. Editor: A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 979.
- [73].- Nicoud, R.M., Baily, M., Kinkel, J.N., Devant, R.M., Tampe, T.R.E., Kisters, E.; "Simulated Moving Beds: Applications for Enantiomer Separations on Chiral Stationary Phases", Separex, Champigneulle, (1995).
- [74].- Simon, P.; "Ion-Exchange Training Manual", Chapman and Hall, London, (1996).
- [75].- Hubicki, Z., Jakowicz, A., Lodyga, A., en: "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection", Vol. 120B. Editor: A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 497.
- [76].- Rule, J., en: "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection", Vol. 120B. Editor: A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 319.

- [77].- Parfitt, G.D., Rochester, C.H., Eds.; "Adsorption from Solution at the Solid-Liquid Interface", Academic Press, London, (1983).
- [78].- Ottawil, R.H., Rochester, C.H., Smith, A.L., Eds., "Adsorption from Solution", Academic Press, London, (1983).
- [79].- Szczypa, J., Kobał, J., Janusz, W., en: "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection", Vol. 120B. Editor: A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 351.
- [80].- Sykut, K., Saba, J., en: "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection", Vol. 120B. Editor: A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 863.
- [81].- Myers, D.; "Surface, Interfaces and Colloids: Principles and Applications", John Wiley & Sons, New York, (1999).
- [82].- Matijevic, E., en: "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection", Vol. 120A. Editor: A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 847.
- [83].- Do, D.; "Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics", Imperial College Press, London, (1998).
- [84].- Kalvoda, R., en: "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection", Vol. 120B. Editor: A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 111.
- [85].- López-Cortés, A., Ochoa, J.L., en: "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection", Vol. 120B. Editor: A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 903.
- [86].- Lukaszewski, Z., en: "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection", Vol. 120B. Editor: A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 135.
- [87].- El Ghazoui, A., Partyka, S., en: "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection", Vol. 120B. Editor: A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 177.
- [88].- Everett, D.H.; "Basic Principles of Colloid Science", Royal Soc. Chem, London, (1988).
- [89].- Dabrowski, A., Tertykh, V.A., Eds., "Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents", Elsevier, Amsterdam, (1996).
- [90].- Tam-Chang, S. W., Iverson, I., en: "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection", Vol. 120A. Editor: A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 917.
- [91].- Izmailova, N., Yamploskya, G.P., en: "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection", Vol. 120A. Editor: A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 771.
- [92].- Patel, D.C., Luo, R., en: "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection", Vol. 120A. Editor: A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 829.
- [93].- Ruthven, D.M., Forooq, S., Knaebel, K. S.; "Pressure Swing Adsorption", VCH Publishers, New York, (1994).
- [94].- Helfferich, F.G.; "Ion-Exchange", Dover Publ., London, (1995).
- [95].- Sircar, S., Rao, M. B., Golden, T. C., en: "Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents". Editores: A. Dabrowski and V.A. Tertykh, Elsevier, Amsterdam, (1996), p. 629.
- [96].- Fleming, H., en: "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection", Vol. 120A. Editor: A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 561.
- [97].- Oscik, J.; "Adsorption", Ellis Horwood, Chichester, U. K., (1982).
- [98].- Snyder, L.R., Glajch, J.L., Kirkland, J.J., "Practical HPLC Method Development", Wiley, New York, (1983).
- [99].- Langmuir, J.; J. Am. Chem. Soc. **38**, (1916), 2221.
- [100].- Meunier, F.; "Por. Symp., Solid Sorption Refrigeration", Paris. (1992), 24.
- [101].- Kirn, H., en: "Warmepumpen, Band 5: Wärmequellen und Warmespeicher". Editor: C.F. Muller. Verlag, Karlsruhe, (1989).
- [102].- Cacciola, G., Restuccia, G., Giordano, N.; Heat Recovery Systems CHP **10** (5-6), (1990). 499.
- [103].- Dabrowski, A., Ed.; "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection", Vol. 120B. Elsevier, Amsterdam, (1999).
- [104].- Bolto, B.A., Barcicki, J., Kozak, Z., Pawlowski, L., en: "Chemistry for Protection of the Environment". Editores: L.

- Pawlowski, A.J. Verdier and W.J. Lacy, Elsevier, Amsterdam, (1984), p. 5.
- [105].- Valenzuela Calahorro, C.; “Química General e Inorgánica para estudiantes de Farmacia”. C. Valenzuela Calahorro. Ed. Universidad de Granada. Granada, (2003)
- [106].- Liu, Y., Subramanian, D., Ritter, J.A., en: “Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection”, Vol. 120B. Editor: A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 213.
- [107].- Pino, L., Aristov, Y., Cacciola, G., Restuccia, G.; Adsorption **3**, (1996), 33.
- [108].- Cacciola, G.; “Innovative Adsorbent Materials to be Used in Heat Pump System”, Proceedings, IUPAC CHEM-RAWN IX, Seoul, Korea, (1996), p. 131.
- [109].- Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W. S.; “Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control”, CRC Press, Boca Raton, (1992).
- [110].- Pokrovskij, V.A., Bogillo, V.I., Dabrowski, A., en: “Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection”, Vol. 120B. Editor: A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 571.
- [111].- Reimerink, W.M.T.M., MacDowall, J.D.; Kleut, D.v.d., en: “Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection”, Vol. 120B. Editor: A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 821.
- [112].- Ghosh, T.K., Hines, A.J., en: “Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection”, Vol. 120B. Editor: A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 833.
- [113].- DallBauman, L.A., Finn, J.E., en: “Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection”, Vol. 120B. Editor: A. Dabrowski Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 455.
- [114].- Bulow, M., Lutz, W., Suckow, M., en: “Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection”, Vol. 120A, Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 301.
- [115].- McKay, G., Ed.; “Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters”, CRC Press, Boca Raton, (1996).
- [116].- Heijman, S.G.J., Hopman, R., en: “Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection”, Vol. 120B. Editor: A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 723.
- [117].- Fletcher, C.A., Burt, T.N.; “Treatment of Contaminated Dredged Material: Is it Sustainable”, Proceedings, CATS4, Antwerpen. (1999), p. 19.
- [118].- Szczypa, J. Kobal, J., Janusz, W., en: “Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection”, Vol. 120B. Editor: A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 351.
- [119].- Radecki, P.P., Crittenden, J.C., Shonnard D.R., Eds.; “Emerging Separation and Separative Reaction Technologies for Process Waste Reduction: Adsorption and Membrane Systems”, AIChE, New York, (1998).
- [120].- Faust, S.D., Aly, O.M.; “Adsorption Processes for Water Treatment”, Butterworth-Heinemann, Boston, (1987).
- [121].- Vigneswaran, H. Moon, H., en: “Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection”, Vol. 120B. Editor: A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 533
- [122].- Ruckenstein, E., Gorisankur, A.; J. Colloid Interface Sci. **101**, (1984). 436.
- [123].- Chandy, T., Sharma, C.P.; J. Colloid Interface Sci. **108**, (1985). 104.
- [124].- Remenar, J.F., Morissette, S.L., Peterson, M.L., Moulton, B., MacPhee, J.M., Guzmán, H., y Almarsson, O.; J. Am. Chem. Soc., **125**, (2003). 8456-8457.
- [125].- Kibbe, A.H.; “Handbook of Pharmaceutical Excipients”. 3ª Edición. Editor: A. Kibbe. American Pharmaceutical Association, Washington, USA. (2000).
- [126].- Aso, Y., Yoshioka, S., Kojima. S.; Journal of Pharmaceutical Sciences **93**, (2004). 384-391.
- [127].- Taylor, L. S., Zografi, G.; Pharmaceutical Research **14**, (1997). 1691-1698.
- [128].- Vergnaud, J.M.; “Controlled Drug Release of oral dosage forms”. Editor: J. M. Vergnaud. Ellis Horwood Limited, Chichester, UK. (1993).

- [129].- Vikas, A., Raghupathi, K., Sanjay, G.; *Drug Delivery Today*, **6**, (2001). 905-914.
- [130].- Robinson, J.R. y Lee, V.H.L.; "Controlled Drug Delivery: Fundamentals and Applications", 2nd Edition. Editor: J.R. Robinson and V.H.L. Lee, Marcel Dekker Publishers, New York, USA. (1987).
- [131].- Avis, K.E., Lachman, L. y Lieberman, H.A.; "Pharmaceutical dosage forms: Parenteral medications", Vol. 3, 2nd Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, USA. (1993).
- [132].- Thrower, P.A., Ed.; "Chemistry and Physics of Carbon", Marcel Dekker, New York, (1989).
- [133].- Inagaki, M.; "New Carbons: Control of Structure and Functions", Elsevier, Amsterdam, (2000).
- [134].- Vansant, E.F., Van Der Voort, P., Vrancken, K.C., "Characterisation and Chemical Modification of the Silica Surface", Elsevier, Amsterdam. (1995).
- [135].- Papirer, E., Ed.; "Adsorption on Silica Surfaces", Marcel Dekker, New York and Basel, (2000).
- [136].- Andryushkova, O.V., Kirichenko, O.A., Ushakov, V.A., en: "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection", Vol. 120A. Editor: A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 561.
- [137].- Fleming, H.L., en: "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection", Vol. 120A. Editor: A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam. (1999), p. 531.
- [138].- Unger, K.K., Trudinger, U., *Anal. Chem.* **98**, (1989). 145.
- [139].- Jaroniec, M., en: "Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents". Editores: A. Dabrowski and V.A. Tertykh. Elsevier, Amsterdam, (1996), p. 457.
- [140].- Dekany, I., en: "Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents". Editores: A. Dabrowski and V.A. Tertykh. Elsevier, Amsterdam, (1996).
- [141].- Tarasevich, Y.I., en: "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection", Vol. 120B. Editor: A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 659.
- [142].- Dekany, I., Borger, F., Imrik, K., Lagaly, G.; *Colloid Polym. Sci.* **275**, (1997). 681.
- [143].- Kaneko, K., en: "Adsorptive Separation". Editor: M. Suzuki. Univ. Tokyo, Tokio, (1991), p. 143.
- [144].- Otowa, T., en: "Adsorptive Separation". Editor: M. Suzuki. Univ. Tokyo, Tokio. (1991), p. 271.
- [145].- Derouane, E.G., Lemos, F., Naccache, C., Ribeiro, F.R., Eds.; "Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity", Kluwer, Dordrecht, (1992).
- [146].- Ripperger, K.P., Alexandratos, S.D., en: "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection", Vol. 120B. Editor: A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 473.
- [147].- Guo, T., Changmin, J., Smalley, R.E.; *J. Phys. Chem.* **95**, (1991). 4948.
- [148].- Wang, S.H., Chen, F., Faan, Y.C., Kashani, M., Malaty, M., Jansen, S.A., *J. Phys. Chem.* **99**, (1995) 6801.
- [149].- Iijima, S.; *Nature* **354**, (1991). 161.
- [150].- Vetrivel, R., Takaba, H., Katagiri, M., Kubo, M., Miyamoto, A., en: "Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents". Editores: A. Dabrowski and V.A. Tertykh. Elsevier, Amsterdam, (1996).
- [151].- Kaneko, K., en: "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection", Vol. 120B. Editor: A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam, (1999), p. 635.
- [152].- Harris, P.J.F., "Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century", Cambridge Univ. Press, Cambridge, (1999).
- [153].- Saito, R.; "Physical Properties of Carbon Nanotubes", Imperial College Press, London, (1998).
- [154].- Park, J., Knaebel, K., en: "Adsorption Processes for Gas Separation". Editores: F. Meunier and M.D. LeVan. Paris, (1991), p. 191.
- [155].- Park, J., Knaebel, K.S.; "Swelling-Shrinking Behaviour in Packed Beds of Adsorbent During Column Operations", en: "IVth Int. Conf. Fundamental of Adsorption", Extende 1 Abstr., Kyoto, Japan, (1992), p. 37.
- [156].- Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., Beck, J.S.; *Nature* **359**, (1992). 710.
- [157].- Huo, Q., Margdese, D.J., Stucky, G.D.; *Chem. Mater.* **8**, (1996). 1147.
- [158].- Kruk, M., Jaroniec, M., Sayari, A.; *Langmuir* **15**, (1999) 5683.

- [159]- Tarasevich, Y.I.; "Structure and Surface Chemistry of Layer Silicates", Naukova Dumka, Kyiv, (1988).
- [160]- Pinnavaia, T.J., Thorpe, M.F.; "Access in Nanoporous Materials", Plenum Press, New York, (1995).
- [161]- Kotov, N.A., Meldrum, F.C., Fendler, J.H., Tombacz, E., Dekany, I.; *Langmuir* **10**, (1994). 3797.
- [162]- Thomas, J.M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, (1994). 913.
- [163]- Lewis, D.W., Catlow, C.R.A., Thomas, J.M., Wilcock, D.J., Hutchings, G.J.; *Nature* **382**, (1996). 604.
- [164]- Zhu, H.Y., Maes, N., Vansant, E.F., en: "Characterization of Porous Solids". Editores: J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K.S.W. Sing and K.K. Unger. Elsevier, Amsterdam, (1994), p. 457.
- [165]- Nayak, V.S., Moffat, J.B.; *J. Phys. Chem.* **92**, (1988). 7097.
- [166]- Zdanov, S.P., "Porous Glasses", Nauka, Moscow, (1981).
- [167]- Avnir, D., Braun, S., Lev, O., Ottolenghi, M.; *Chem. Mater.* **6**, (1994). 1605.
- [168]- Cerofolini, G.F., Mininni, R.M., Schwartz, P., Eds.; "Chemistry for Innovative Materials", EniChem, Milan, (1991).
- [169]- Kikkinides, E.S., Stubos, A.K., Tzevelekos, K.P., Mitropoulos, A.C., Kanellopoulos, N.K., en: "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection", Vol. 120A. Editor: A. Dabrowski. Elsevier, Amsterdam, (1999).
- [170]- Procyk, B., Stoch, L., Kielski, A., Wodnicka, K., en: "Proceedings of the Int. Conf., The World of New Technologies", Cracow, May (1996), p. 165.
- [171]- Rouquerol, J., Avnir, D., Everett D.H., y otros., en: "Characteristic of Porous Solids III", Proceedings of the IUPAC Symp. COPS III, France, May (1993), Elsevier, Amsterdam, (1994), p. 1.
- [172]- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscow, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniowska, T., *Pure Appl. Chem.* **57**, (1985). 603.
- [173]- Byrne, J.F., Marsh, H., en: "Porosity in Carbons", Ch. 1. Editor: J.W. Patrick. Edward Arnold, London, (1995).
- [174]- Goworek, J.; *Am. Laboratory* **5**, (1995). 16.
- [175]- IUPAC CHEMRAWN IX, Proceedings of the World Conference on the Role of Advanced Materials in Sustainable Development, September 1996, Seoul, Korea.
- [176]- Thomas, J.M., Zamaraev, K.I., Eds.; "Perspectives in Catalysis: A Chemistry for the 21st Century", IUPAC, Blackwells, London. (1992).
- [177]- Wimmer, E.; "Proceedings of the International Conference: The World of New Technologies", Cracow, Poland, (1996).
- [178]- Santen, R.A. van; *Chem. Eng. Sci.* **45**, (2001). 990.
- [179]- Yashonath, S., Demontis, P., Klein, M.L.; *Chem. Phys. Lett.* **153**, (1988). 551.
- [180]- Boedecker, C.; *J. Landw.* **7**, (1985). 48.
- [181]- Freundlich, H.; "Colloid and Capillary Chemistry", Methuen, London, (1926).
- [182]- Langmuir, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918). 1461.
- [183]- Eucken, A.; *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* **16**, (1914). 345.
- [184]- Polanyi, M.; *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* **16**, (1914). 1012.
- [185]- Polanyi, M.; *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* **18**, (1916). 55.
- [186]- Volmer, M.; *Z. Phys. Chem.* **115**, (1925). 253.
- [187]- Fowler, R.H.; *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **31**, (1935). 260.
- [188]- Temkin, M.J.; *Acta Physicochim. URSS* **1**, (1934). 36.
- [189]- Rushbrooke, G.S., Coulson, C.A.; *Proc. Camb. Phil. Soc.* **36**, (1940). 248.
- [190]- Laidler, K.J.; "The World of Physical Chemistry", Oxford University Press, Oxford, (1993), p. 309.
- [191]- Brunauer, S., Emmett, P.H.; *J. Am. Chem. Soc.* **57**, (1935). 1754.
- [192]- Brunauer, S., Emmett, P.H.; *J. Am. Chem. Soc.* **59**, (1937). 2682.
- [193]- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **60**, (1938). 309.
- [194]- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **62**, (1940). 1723.
- [195]- Brunauer, S.; "The Adsorption of Gases and Vapours", Vol. 1, Oxford University Press, Oxford, (1945), p. 154.
- [196]- Gregg, J.S., Sing, K.S.W.; "Adsorption Surfaces Area and Porosity", Academic Press, New York, (1967).
- [197]- Pickett, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **67**, (1945). 1958.
- [198]- Huttig, G.F., Pietzka, G.; *Monatsh. Chem.* **78**, (1948). 175.

- [199].- Hill, T.L.; *J. Chem. Phys.* **14**, (1946). 263.
- [200].- Hill, T.L.; *Adv. Catal.* **4**, (1952). 211.
- [201].- Fowler, R.H., Guggenheim, E.A.; “Statistical Thermodynamics”, Cambridge University Press, Cambridge, (1952).
- [202].- Frenkel, J.; “Kinetic Theory of Liquids”, Clarendon Press, Oxford. (1946).
- [203].- Halsey, G.D.; *J. Chem. Phys.* **16**, (1948). 931.
- [204].- Hill, T.L.; *Adv. Catal.* **4**, (1952). 211.
- [205].- Young, D.M., Crowell, A.D.; “Physical Adsorption of Gases”, Butterworth & Co. Ltd, London, (1962).
- [206].- Aveyard, R., Hayden, D.A.; “An Introduction to Principles of Surface Chemistry”, Cambridge University Press, Cambridge, (1973).
- [207].- Sing, K.S.W.; en: “Physical Adsorption: Experiment, Theory and Applications”, NATO ASI Series. Editores: J.M. Fraissard and C.W. Conner. Kluwer Academic Publ, Dordrecht, (1996), p. 3.
- [208].- Dubinin, M.M.; “Adsorption and Porosity”, Military Technical Academy, Warsaw, (1975).
- [209].- Dubinin, M.M., Radushkevich, L.W.; *Compt. Rend. Acad. Sci. URSS*, **55**, (1947). 327.
- [210].- Dubinin, M.M.; *Usp. Khim.* **21**, (1952). 513.
- [211].- Titoff, A.; *Z. Phys. Chem.* **74**, (1910). 641.
- [212].- Berenyi, L.; *Z. Phys. Chem.* **94**, (1920). 628.
- [213].- Zsigmondy, R.; *Z. Anorg. Chem.* **71**, (1911). 356.
- [214].- Foster, A.G.; *Trans. Faraday Soc.* **28**, (1932). 645.
- [215].- Cohan, L.H.; *J. Am. Chem. Soc.* **60**, (1938). 433.
- [216].- De Boer, J.H.; “The Structure and Properties of Porous Materials”, en: “X Symp. Colston Research Soc. Univ. Bristol”. Editores: D.H. Everett and F.S. Stone. Butterworths Sci. Publ, London, (1958), p. 68.
- [217].- Everett, D.H.; “The Structure and Properties of Porous Materials,” in: “X Symp. Colston Research Soc. Univ. Bristol”. Editores: D.H. Everett and F.S. Stone. Butterworths Sci. Publ, London, (1958). p. 95.
- [218].- Everett, D.H.; *Trans. Faraday Soc.* **57**, (1955). 1557.
- [219].- House, A.W, en: “Specialist Periodical Reports”, Vol. 4. Editor: D.H. Everett. Chemical Society, London. (1979).
- [220].- Jaroniec, M., Choma, J., en: “Chemistry and Physics of Carbon”, Vol. 22. Editor: P.A. Throver. Marcel Dekker, New York, (1989), p. 197.
- [221].- London, F., Polanyi, M.; *Naturwiss* **18**, (1930). 1099.
- [222].- London, F.; *Z. Phys. Chem. B* **11**, (1930). 222.
- [223].- De Boer, J.H., Custers, J.F.H.; *Z. Phys. Chem. B* **25**, (1934). 225.
- [224].- Lenel, F.V.; *Z. Phys. Chem. B* **23**, (1933). 379.
- [225].- De Boer, J.H.; “Atomic Forces and Adsorption”, *Advances in Colloid Science*, Vol. 3, Interscience Publishers, New York, (1950), p. 1.
- [226].- De Boer, J.H.; “Advances in Catalysis”, Vol. 8, Academic Press, New York, (1956).
- [227].- Lennard-Jones, J.E.; *Trans. Faraday Soc.* **28**, (1932). 333.
- [228].- Gibbs, J.W.: “Collected Works”, Vol. 1, Longmans, London, (1928).
- [229].- Atkins, P.W.; “Molecular Quantum Mechanics”, 3rd Ed, Oxford University Press, Oxford, (1999).
- [230].- Steele, W.A.; *Chem. Rev.* **93**, (1993). 2355.
- [231].- Bruch, L.W., Cole, M.W., Zaremba, E.; “Physical Adsorption: Forces and Phenomena”, Ch. 2, Clarendon Press, Oxford, (1997).
- [232].- Israelichvili, J.N.; “Intermolecular and Surface Forces”, Academic Press, London, (1992).
- [233].- Adamson, A.W.; “Physical Chemistry of Surfaces”, Wiley, New York. (1990).
- [234].- Fowler, R.H., Guggenheim, E.A.; “Statistical Thermodynamics”, Cambridge University Press, Cambridge, (1943).
- [235].- Hill, T.L.; “An Introduction to Statistical Thermodynamics”, Dover Publ. Inc, New York, (1986).
- [236].- Ross, S., Olivier, J.P.; “On Physical Adsorption”, Wiley, New York. (1964).
- [237].- Hill, T.L.; *J. Chem. Phys.* **17**, (1949). 762.
- [238].- Jaroniec, M.; *Adv. Colloid Interface Sci.* **18**, (1983). 149.
- [239].- Cerofolini, G.F., Re, N.; *Riv. Nuovo Cimento* **16** (7), (1993). 1.
- [240].- Izotova, T.I., Dubinin, M.M.; *Zh. Fiz. Khim.* **39**, (1978). 362.
- [241].- Stoeckli, H.F.; *J. Colloid Interface Sci.* **53**, (1977). 184.

- [242].- Zeldowitsch, J.; Acta Physicochim. URSS **1**, (1934). 961.
- [243].- Schuchowitzky, A.; Acta Physicochim. URSS **8**, (1938). 531.
- [244].- Roginsky, S.Z.; Dokl. Akad. Nauk SSSR **45**, (1944). 61.
- [245].- Roginsky, S.Z.; "Adsorption and Catalysis on Heterogeneous Surfaces", Izd. AN SSSR, Moscow, (1949).
- [246].- Todes, M., Boundareva, A.K.; Zh. Prikl. Chim. **21**, (1948). 693.
- [247].- Halsey, G.D., Taylor, H.S.; J. Chem. Phys. **15**, (1947). 624.
- [248].- Honig, J.M.; J. Chem. Phys. **23**, (1955). 1024.
- [249].- Temkin, M.I.; Zhur. Fiz. Khim. **4**, (1933). 573.
- [250].- Toth, J.; Acta Chim. Hung. **32**, (1962). 31.
- [251].- Tompkins, F.C.; Trans. Faraday Soc. **46**, (1950). 569.
- [252].- Jaroniec, M.; Surface Sci. **50**, (1975). 1553.
- [253].- Hobson, J.P.; J. Chem. Phys. Chem. **34**, (1961). 1850.
- [254].- Hobson, J.P., Armstrong, R.A.; J. Phys. Chem. **67**, (1963). 2000.
- [255].- Cerofolini, G.F.; Thin Solid Films **23**, (1974). 129.
- [256].- Cerofolini, G.F., en: "Specialist Periodical Reports", Vol. 4, Editor: D.H. Everett. Chemical Society, London, (1982). p. 59.
- [257].- Cerofolini, G.F.; Surface Sci. **61**, (1976). 678.
- [258].- Jaroniec, M., Madey, R.; "Physical Adsorption on Heterogeneous Surfaces", Elsevier, Amsterdam, (1988).
- [259].- Jaroniec, M., Rudzinski, W.; Acta Chim. Hung. **88**, (1976). 351.
- [260].- Sasaki, T.; J. Chem. Soc. Japan **73**, (1952). 217.
- [261].- Jovanovic, D.S.; Colloid Polymer Sci. **235**, (1969). 1203.
- [262].- Cerofolini, G.F.; J. Low Temperature Phys. **6**, (1972). 473.
- [263].- Hsu, C.C., Rudzinski, W., Wojciechowski, B.; J. Chem. Soc. Faraday I **72**, (1976). 453.
- [264].- Marczewski, A.W., Derylo-Marczewska, A., Jaroniec, M.; J. Colloid Interface Sci. **109**, (1986). 310
- [265].- Nitta, T., Kuro-Oka, M., Katayama, T.; J. Chem. Eng. Japan **17**, (1984). 45.
- [266].- Rudzinski, W., Lajtar, L., Zajac, J., Wolfram, E., Paszli, I.; J. Colloid Interface Sci. **96**, (1983). 334
- [267].- Rudzinski, W., Zajac, J., Dekany, I., Szanto, F.; J. Colloid Interface Sci. **112**, (1986). 473.
- [268].- Everett, D.H.; Trans. Faraday Soc. **61**, (1965). 2478.
- [269].- Cerofolini, G.F., Forda, G., Spadini, G.; Thin Solid Films **68**, (1980). 315.
- [270].- Rudzinski, W., Jaroniec, M., Sokolowski, S., Cerofolini, G.F.; Czech. J. Phys. B **25**, (1975). 891.
- [271].- Hobson, J.P.; Can. J. Phys. **43**, (1965). 1934.
- [272].- Nederlof, M.M., Van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K.; J. Colloid Interface Sci. **135**, (1990). 410.
- [273].- Rudzinski, W., Jagiello, J., Grillet, Y.; J. Colloid Interface Sci. **87**, (1982). 478.
- [274].- Tsutsumi, K., Mitani, Y., Takahashi, H.; Colloid Polym. Sci. **263**, (1985). 838.
- [275].- Rudzinski, W., Everett, D.H.; "Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces", Ch. 11, Academic Press, London, (1992).
- [276].- Rudzinski, W., Borowiecki, T., Panczyk, T., Dominko, A., en: "Adsorption by Porous Solids". Editor: R. Staud. VDJ Verlag GmbH, Dusseldorf, (1998), p. 56.
- [277].- Villieras, F., Michot, L.J., Gerard, G., Cases, J.M., Rudzinski, W.; J. Thermal Anal. **55**, (1999). 511.
- [278].- Cerofolini, G.F., Re, N.; Langmuir **13**, (1997). 990.
- [279].- Villieras, F., Michot, L.J., Cases, J.M., et al., en: "Equilibria and Dynamics on Gas Adsorption on Heterogeneous Solids Surfaces". Editores: W. Rudzinski, D.H. Everett and G. Zgrablich. Elsevier. Amsterdam, (1997), p. 573.
- [280].- Steele, W.A.; "The Interaction of Gases with Solid Surfaces", Pergamon Press, Oxford, (1974).
- [281].- Rudzinski, W., Everett, D.H.; "Adsorption of Gases on Heterogeneous Solids", Ch. 7, Academic Press, London, (1992).
- [282].- Rudzinski, W., Suprynowicz, Z., Rayss, J.; J. Chromatogr. **66**, (1972). 1.
- [283].- Patrykiewicz, A., Borowko, M., en: "Computational Methods in Surface and Colloid Science". Editor: M. Borowko, Marcel Dekker, New York and Basel, (2000), p. 245.
- [284].- Yang, R.T.; "Gas Separation by Adsorption Processes", Imperial College Press, London, (1997).
- [285].- Jaroniec, M., Rudzinski, W.; Phys. Lett. **53A**, (1975). 59.

- [286].- Danner, R., Choi, E.C.F.; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **17**, (1978). 248.
- [287].- Bulow, M., Werner, U.; *Z. Phys. Chem. Leipzig* **259**, (1978). 732.
- [288].- 294 Rudzinski, W., Nieszporek, K., Moon, H., Rhee, H.K.; *Heterogeneous Chem. Rev.* **1**, (1994). 275.
- [289].- Cerofolini, G.F., Rudzinski, W., en: "Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces". Editores: W. Rudzinski, A.W. Steele and G. Zgrablich, Elsevier, Amsterdam, (1997). p. 1.
- [290].- Jaroniec, M., Madey, R.; "Physical Adsorption on Heterogeneous Solids", Ch. 7, Elsevier, Amsterdam, (1998).
- [291].- Derylo-Marczewska, A., Jaroniec, M., en: "Surface and Colloid Science". Editor: E. Matijevic, Plenum Press. New York, (1987).
- [292].- Sircar, S., Myers, A.L., Molstad, M.C.; *Trans. Faraday Soc.* **66**, (1970). 2354.
- [293].- Jaroniec, M.; *Thin Solid Films* **81**, (1981). L97.
- [294].- Dabrowski, A., Jaroniec, M., Oscik, J., en: "Surface and Colloid Science". Vol 14. Editor: E. Matijevic, Plenum Press, New York, (1987), p. 83.
- [295].- Jaroniec, M., Derylo, A., Marczewski, A.W.; *Monats. Chem.* **114**, (1983). 393.
- [296].- Dabrowski, A.; *Monatsh. Chem.* **117**, (1986). 139.
- [297].- Coltharp, M.T., Hackerman, N.; *J. Colloid Interface Sci.* **43**, (1973). 186.
- [298].- Jaroniec, M., Marczewski, A.W.; *Monats. Chem.* **115**, (1987). 997.
- [299].- Toth, J.; *Advances in Colloid and Interface Science* **55**, (1995). 1.
- [300].- Minka, H., Myers, A.L.; *AIChE J.* **19**, (1973). 453.
- [301].- Dabrowski, A., Podkoscielny, P.; *Colloids Surfaces* **162**, (2000). 215.
- [302].- Hsieh, J.S.C., Turian, R.M., Thien, C.; *AIChE J.* **23**, (1977). 263.
- [303].- López González, J.D., Valenzuela Calahorro, C., García Rodríguez, A.; *An. Quim.*, **73**, (1977). 485..
- [304].- González Martín, M.L., Valenzuela Calahorro, C., Gómez Serrano, V.; *Langmuir*, **7**, (1991).1296-1298.
- [305].- Álvarez-Puebla, R.A., Valenzuela-Calahorro, C., Garrido, J.J.; *Journal of Colloid and Interface Science.* **277**, (2004). 55-61.
- [306].- Rudzinski, W., Partyka, S.; *J. Colloid Interface Sci.* **86**, (1982). 25.
- [307].- Dabrowski, A.; *Chem. Scr.* **25**, (1985). 182.
- [308].- Dabrowski, A., Podkoscielny, P.; *Langmuir* **13**, (1997). 3464.
- [309].- Rudzinski, W., Nieszporek, K., Moon, H., Rhee, H.K.; *Chem. Eng. Sci.* **50**, (1995). 2641.
- [310].- Marczewski, A.W., Derylo-Marczewska, A.; *Chem. Scr.* **28**, (1988). 173.
- [311].- Chmutov, K.V., Larionov, O.G.; *Prog. Surface Membrane Sci.* **14**, (1981). 237.
- [312].- Sircar, S., Myers, A.L.; *AIChE J.* **19**, (1973). 159.
- [313].- Dabrowski, A., Jaroniec, M., Garbacz, J.K.; *Chem. Scr.* **29**, (1989). 21.
- [314].- Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Goworek, J., Garbacz, J.K.; *Thermodynamica Acta* **259**, (1995). 71.
- [315].- Podkoscielny, P., Dabrowski, A.; *AOAC Int. J.* **82**, (1999). 1.
- [316].- Dekany, I., Farkas, A., Kiraly, Z., Klumpp, E., Narres, H.D.; *Colloid Polym. Sci.* **119**, (1996). 7.
- [317].- Dekany, I., Nagy, L.G.; *Models Chem.* **134**, (1997). 279.
- [318].- Mandelbrot, B.B.; "The Fractal Geometry of Nature", Freeman, New York, (1982).
- [319].- Avnir, D., Ed., "The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry", Wiley, New York, (1989).
- [320].- Pfeifer, P., Avnir, D.; *J. Chem. Phys.* **79**, (1983). 1990.
- [321].- Dubinin, M.M., Raduskevich, L.V., Eds., "Kinetics and Dynamics of Physical Adsorption", Nauka, Moscow, (1973).
- [322].- Dittl, P., Coughlin, R.W., Iera, H.E.; *J. Colloid Interface Sci.* **63**, (1978). 410.
- [323].- Czarniecki, J., Jaroniec, M.; *Thin Solid Films* **75**, (1981). 347.
- [324].- Dubinin, M.M.; *Carbon* **13**, (1975). 193.
- [325].- Dubinin, M.M.; *Pure Appl. Chem.* **48**, (1976). 407.
- [326].- Bulow, M.; *Z. Chem. Leipzig* **25**, (1985). 81.

- [327].- Karger, J., Ruthven, D.M.; "Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids", Wiley, New York, (1992).
- [328].- Bulow, M.; Stud. Surf. Sci. Catal. **60**, (1991). 199. "
- [329].- Wagner, C.; Nachr. Akad. Wiss. Gottingen Math. Phys. **3**, (1973). 37.
- [330].- Rudzinski, W., Everett, D.H.; "Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces", Ch. 12, Academic Press, London, (1992).
- [331].- Borowko, M., Ed.; "Computational Methods in Surface and Colloid Science", Marcel Dekker, New York and Basel, (2000).
- [332].- Rudzinski, W., Steele, W.A., Zgrablich, G., Eds.; "Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces", Elsevier, Amsterdam, (1997).
- [333].- Karger, J., Bulow, M.; Chem. Eng. Sci. **30**, (1975). 893.
- [334].- Micke, A., Bulow, M.; Gas Sep. Purif. **4**, (1990). 158.
- [335].- Characorin, F., Elovich, S.Y.; Acta Physicochim. URSS **5**, (1936). 325.
- [336].- Elovich, S.Y., Zhabrova, G.M.; Zh. Fiz. Khim. **13**, (1939). 1761.
- [337].- Cerofolini, G.F., en: "Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents". Editores: A. Dabrowski and V.A. Tertykh, Elsevier, Amsterdam, (1996).
- [338].- Jaroniec, M.; Thin Solid Films **71**, (1980). 273.
- [339].- Czarniecki, J., Jaroniec, M.; Thin Solid Films **75**, (1981). L11
- [340].- Czarniecki, J., Jaroniec, M.; Surface Sci. Rep. **6**, (1986). 65.
- [341].- Steele, W.A., en: "Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solids Surfaces". Editores: W. Rudzinski, W.A. Steele and G. Zgrablich, Elsevier, Amsterdam, (1997), p. 451.
- [342].- Álvarez-Puebla, R.A., Valenzuela-Calahorra, C., Garrido, J.J.; Journal of Colloid and Interface Science. **270** (1), (2004). 47-55.
- [343].- Álvarez-Puebla, R.A., Valenzuela-Calahorra, C., Garrido, J.J.; Langmuir **20**, (2004). 3657-3664.
- [344].- Álvarez-Puebla, R.A., Garrido, J.J., Valenzuela-Calahorra, C., Goulet, P. J. G.; Surface Science **575**, (2005), 136-146.
- [345].- Amberg, C.H., Spencer, W.B., Beebe, R.A.; Can. J. Chem. **33**, (1955). 305.
- [346].- Bernalte García, A.; "Estudio del proceso de retención de dimetoato por diferentes muestras homioónicas de vermiculita". Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Extremadura. Badajoz. (1981).
- [347].- Giles, C.H., McEwan, T.H., Nakhwa, S.N.; Smith, D.; J. Chem. Soc, (1960). 3973.
- [348].- Giles, C.H.; Nakhwa, S.N., J. Appl. Chem., **12**, (1962). 266.
- [349].- Giles, C.H., D'Silva, A. P.; Easton, I. A.; J. of Colloid and Interface Science, **47** (3), (1974). 766-777.
- [350].- Valenzuela-Calahorra, C., Navarrete-Guijosa, A., Stitou, M., Cuerda-Correa, E.M.; Col. Surf. A., **224**, (2003). 135-147.
- [351].- Visera Iborra, C., Cerezo González, M.P. Visera Iborra, M.T.; Adsorción de ácido 5,aminosalicílico en minerales de arcilla. Trabajo en curso.
- [352].- Valenzuela Calahorra, C., Cuerda Correa, E.M.; "Tratamiento formal de la liberación controlada como un proceso de desorción". Proc. de la "XXVII Reunión Ibérica de Adsorción". León 27-29 de septiembre. (2002).
- [353].- Higuchi, T.; J. Pharm. Sci., **52**, (1963). 1145.
- [354].- Ritger, P.L., Peppas, N.A.; J. Control. Rel., **5**, (1987). 23.
- [355].- Ritger, P.L., Peppas, N.A.; J. Control. Rel., **5**, (1987). 37.
- [356].- Fick, A.; Annln Phys. **170**, (1855). 59.
- [357].- Crank, J.; "The Mathematics of Diffusion"; Ed. Clarendon Press. Oxford. (1993).
- [358].- Jost, W.; "Diffusion in Solids, Liquids and Gases"; Ed. Academic Press; New York. (1960).
- [359].- Banerjee, K., Cheremisinoff, P. N., Cheng, S. L.; Wat. Res. **31**, (1997). 249-261.
- [360].- Carman, P. C., Haul, R.; Proc. Roy. Soc.; **222A**, (1954). 109.
- [361].- Aharoni, C., Suzin, Y.; J. Chem. Soc. Faraday Trans.; **1**, **78**, (1982). 2313-2320.
- [362].- Aharoni, C., Suzin, Y.; J. Chem. Soc. Faraday Trans.; **1**, **78**, (1982). 2321-2327.

- [363].- Aharoni, C., Suzin, Y.; J. Chem. Soc. Faraday Trans.; **1**, **78**, (1982). 2329-2336.
- [364].- Aharoni, C.; Tompkins, F. C.; Adv. Catalysis, **21**, (1970). 1.
- [365].- Bangham, D.H., Burt, F. P.; Proc. Royal Soc.; **A105**, (1924). 481.
- [366].- Bangham, D.H., Sever, W.; Phil. Mag.; **49**, (1925). 938.
- [367].- Taylor, H. A., Thon, N.; J. Amer. Chem. Soc.; **74**, (1952). 4169.
- [368].- Aharoni, C.; Adsorption Science & Technology; **1**, (1984). 1-29.
- [369].- González Martín, M.L.; "Estudio termodinámico de la adsorción de gases y solutos en disolución acuosa sobre materiales carbonosos". Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Extremadura. Badajoz. (1989).
- [370].- González Martín, M.L., Valenzuela Calahorro, C., Gómez Serrano, V.; Langmuir, **7**, (1991). 1296-1298.
- [371].- González Martín, M.L., Valenzuela Calahorro, C., Gómez Serrano, V.; An. Quim., **87**, (1991). 1036.
- [372].- Traube, W.; Chem. Ver. **33**, (1900). 3047.
- [373].- Traube, W.; Ann. **331**, (1904). 64.
- [374].- Ostwald, W., Eizaguirre, R.; Kolloidzshr. **30**, (1922). 279.
- [375].- Williams, A.M.; Medd. K. VeteskAkad. Nobelinst, **2**, (1913). Nº 27.
- [376].- Elton, G.A.H.; J. Chem. Soc., (1951). 2958.
- [377].- Giles, C.H., McEwan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D.; J. Chem. Soc, (1960). 3973.
- [378].- Giles, C.H.; Nakhwa, S.N.; J. Appl. Chem., **12**, (1962). 266.
- [379].- Giles, C.H., D'Silva, A. P., Easton, I. A.; J. of Colloid and Interface Science, **47** (3), (1974). 766-777.
- [380].- Henry, D.C.; Phil. Mag., **44**(6), (1922). 689.
- [381].- Zhukovitsky, A.; Zh. Fiz. Khim., **18**, (1944). 214.
- [382].- Dahms, H., Green, M., Weber, J.; Nature, **196**, (1962). 1310.
- [383].- Frumkin, A.N.; Z. Phys. Chem., **116**, 466 (1925)
- [384].- Frumkin, A.N., Damaskin, B.B.; en "Modern aspects of electrochemistry". Vol.3. Editores: J.O'M Bockris and B.E. Conway. Butterwoth. London (1964).
- [385].- Bockris, J.O'M., Swinkels, D.A.J.; J. Electrochem. Soc., **111**, (1964). 736.
- [386].- Tiren, Gu; J. of Colloid and Interface Science, **85** (2), (1982). 601-603.
- [387].- Frangiskos, N.Z., Harris, C.C., Jowett, A.; "Proceedings of the Third International Congress of Surface Activity". Verlag der Universitätsdruckerei, Vol.4, (1961). 404.
- [388].- Derylo-Marczewska, A.; Jaroniec, M.; Chemica Scripta, **24**, (1984). 239.
- [389].- Misra, D. N.; J. Chem. Phys., **9**, (1970). 358.
- [390].- Marczewski, A. W.; Jaroniec, M.; Monatsh. Chem., **114**, 711 (1983).
- [391].- Jaroniec, M., en "Fundamentals of Adsorption". Editores: A. L. Myers and G. Belford. Am. Inst. Chem. Eng., New York, (1984).
- [392].- Tóth, J.; Acta Chim. Hung., **69**, (1971). 311.
- [393].- Tóth, J., en "Fundamentals of Adsorption". Editores: A. L. Myers and G. Belford. Am. Inst. Chem. Eng., New York, (1984).
- [394].- Radke, C.J., Prausnitz, J. M.; Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **11**, (1972). 445.
- [395].- Dabrowski, A., Jaroniec, M., Toth, J.; J. Colloid and Interface Sci., **94**, (1983). 573.
- [396].- Dubinin, M. M., Astakhov, V. A.; en "Advan. Chem. Ser". Nº **202**. Amer. Chem. Soc. (1971). 69-71.
- [397].- Valenzuela Calahorro, C., Hernández Alvaro, J. López González, J. D.; An. Quim. **76**. (1980). 337.
- [398].- Rodríguez Reinoso, F.; Universidad de Alicante. Comunicación personal. (2005).
- [399].- López González, J-D., Bañares Muñoz, M.A., Ramírez Sáenz, A.; Química e Industria **16** (10), (1970). 3-7.
- [398].- Díaz Peña, M., Roig; A.; "Química Física". Vol 2. Ed. Alhambra. Madrid (1972).
- [399].- Vanselow, A.P.; J. Am. Chem. Soc.; **54**, (1932). 1307.
- [400].- Robinson, R.A., Stokes, R.H.: "Electrolyte Solutions" (2nd. Ed.). Butterwoth. London, (1965).
- [401].- Gluekauf, E.; Nature, **163**, (1949). 414.
- [402].- Gaines, G. L., Thomas, H. C.; J. Chem. Phys.; **21**, (1958). 714.

- [403].- Hill, T.L.; J. Chem. Phys.: **17**, (1949). 520.
[404].- Hill, T.L.; J. Chem. Phys.: **18**, (1950). 746.
[405].- Hill, T.L.; Trans. Faraday Soc.: **47**, (1951). 376.
[406].- López González, J.D.; An. Quim.; **B-52**, (1956). 139.

CONTESTACIÓN DEL
EXCMO. SR. D. JUAN DE DIOS LÓPEZ GONZÁLEZ

Excmo. Sr. Presidente

Excmos. e Ilustrísimos Académicos

Queridos amigos y compañeros

Señoras y señores

Ante todo y, en primer lugar, deseo expresar mi gran satisfacción y mi profundo agradecimiento a esta Academia de Ciencias Matemáticas, Físico-Químicas y Naturales de Granada por el especial honor que me ha otorgado al elegirme para apadrinar al Profesor D. Cristóbal Valenzuela Calahorro en este solemne acto de ingreso en la misma, como nuevo Académico Numerario.

Son muchas, muy gratas y muy dilatadas en el tiempo, las circunstancias que concurren en el profesor Valenzuela y en mí mismo y que motivan la gran satisfacción, ya expresada, que me invade en estos momentos, en los que uno de mis múltiples y antiguos discípulos, ciertamente de los más destacados por su especial brillantez y su extraordinaria capacidad de trabajo, va a enriquecer la nómina de nuestra Academia, mediante su colaboración, desde hoy mismo (y de eso estoy bien seguro) a las actividades propias de esta Institución.

No sería oportuno pretender relacionar aquí los numerosos y amplios méritos del Prof. Valenzuela en el campo de la enseñanza y la investigación, ya que solo

con mencionar una pequeña parte de ellos agotaríamos sobradamente el tiempo asignado a ésta mi intervención que, por otra parte, deseo que sea breve.

Además, todos estos méritos son bien conocidos en el seno de nuestra Academia, que se ha basado precisamente en ellos para su elección como nuevo académico. Sí considero de interés destacar algunos aspectos puntuales, personales y científicos de nuestro académico electo, que merecen, a mi juicio, ser conocidos por quienes no le han tratado lo suficiente en su ámbito profesional y humano.

Pertenece el Prof. Valenzuela a esa especie de discípulos que saben honrar y emular a sus antiguos maestros quienes, a su vez, nos sentimos orgullosos y satisfechos por haberles iniciado en su trabajo y por habernos dado la oportunidad de ir disfrutando de su brillante quehacer universitario, del que tantos y tan valiosos frutos ha venido cosechando a lo largo de toda su vida profesional universitaria.

Aunque el Prof. Valenzuela nació en Torredonjimeno (Jaén) el 21 de noviembre de 1939, toda su formación universitaria la recibió en Granada, en cuya Facultad de Ciencias se licenció en 1963, con la calificación de Sobresaliente y Expediente de Honor. Seguidamente obtuvo el Grado de Doctor en esta Facultad en 1966, con la calificación de Sobresaliente y Premio Extraordinario. Se inició en la docencia como Profesor Ayudante, en 1963, ocupando posteriormente todos los diferentes niveles del profesorado, hasta que obtuvo la plaza de Profesor Agregado Numerario de Química Inorgánica de la Universidad de Zaragoza en 1975, desde donde se trasladó seguidamente a la Facultad de Farmacia de Granada. En 1980

obtuvo la plaza de Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Extremadura, donde creó un activo grupo de investigación en físico-química de superficies y, finalmente, en 1993 obtuvo por oposición la Cátedra de la misma especialidad en la Facultad de Farmacia de nuestra Universidad, donde continúa en la actualidad, cumpliendo así su permanente deseo de volver a Granada, a la que considera tanto él como toda su familia, su lugar predilecto de adopción. Pese a sus obligadas ausencias siempre mantuvo unos muy estrechos vínculos profesionales con sus antiguos profesores, colaboradores y amigos de la Universidad de Granada, que se plasmaron en proyectos y trabajos conjuntos de investigación. En nuestra Facultad de Farmacia creó y dirige un numeroso y activo grupo de investigación relacionado fundamentalmente con el estudio de las interacciones sólido-gas, sólido-disolución y química de la coordinación, aplicables tanto al campo de la industria como a la biofarmacia.

Sin tratar de incumplir mi deseo, anteriormente indicado, de no cansarles pormenorizando los méritos del Prof. Valenzuela, solo quiero destacar, además, que su inmensa labor profesional se ha plasmado, entre otros muchos aspectos, en más de una treintena de Tesis Doctorales dirigidas, más de 200 artículos publicados y cerca de una veintena de Proyectos de Investigación. Ha publicado, entre otras, las obras de “Química General (1995)”, “Introducción a la Química Inorgánica (1999)” y “Química General e Inorgánica para estudiantes de Farmacia (2003)”, las cuales están siendo ampliamente utilizadas por los alumnos de Ciencias y Farmacia de diversas Universidades españolas.

En su aspecto humano, el profesor Valenzuela poseía y mantiene un carácter jovial y alegre, que no está reñido con su gran laboriosidad y su predisposición para ayudar siempre los problemas del compañero. En cuanto a su buen humor, no puedo resistirme a relatar aquí una de las muchas bromas que tramaba para hacer más agradables las arduas y dilatadísimas jornadas de laboratorio. Puesto él de acuerdo en una ocasión con algunos compañeros del departamento, envió a la planta baja a un becario que preparaba entonces su Tesis Doctoral, para que subiera con toda urgencia el aparato para “afilarse las bocas de los matraces” con objeto de terminar arriba el montaje de un supuesto e importante aparato que habría de funcionar aquella misma mañana. El supuesto aparato “afilador” era un pesadísimo y monstruoso artilugio antediluviano, inservible y abandonado durante décadas, “pluridimensional” y oxidado, por lo que era inmanejable para poder ser movilizado. El becario, obediente, después de horas de esfuerzo y de ayudas inverosímiles para poder superar las escaleras con el aparato, apareció al fin, exhausto, y no sabemos con qué milagrosa ayuda, con aquel pesado “alacrán gigantesco” y asumió con no demasiado mal talante el aluvión de carcajadas de todo el personal del laboratorio, que esperaba con gran expectación el resultado de aquel absurdo e inútil esfuerzo.

Este tipo de anécdotas ayudaba, sin duda, como ya indicamos, a aliviar las largas jornadas de trabajo y a fomentar la amistad, la camaradería y el buen sentido del humor entre todo el personal del Departamento.

Finalmente, quisiera hacer un breve comentario sobre el tema elegido por el profesor Valenzuela para su discurso de ingreso: “Adsorción”. Estoy bien seguro de

que la gigantesca complejidad del tema y su carácter tan genérico le han obligado a realizar una muy difícil tarea de selección y sistematización que, a mi juicio, ha sido culminada con el mayor éxito. Hace más de 4.000 años que se inició, en las sociedades más avanzadas de aquella época, el aprovechamiento de multitud de fenómenos de carácter físico o físico-químico, entonces desconocidos, basados en procesos a los que hoy denominamos genéricamente de “adsorción”; todo ello, al objeto de resolver problemas de orden muy práctico relacionados, por ejemplo, con la clarificación y conservación de líquidos de muy diferente naturaleza, tratamiento, decoloración o coloración de tejidos, eliminación de gases, etc, etc. Desde entonces, los campos de aplicación de la adsorción han venido ampliándose continua y extraordinariamente, de forma a veces caótica, debido al total desconocimiento de la naturaleza de los procesos implicados en los citados fenómenos. Las primeras publicaciones en las que se comenzó a desvelar científicamente la verdadera naturaleza de los procesos de adsorción fueron debidas a Fontana “Memoria Mat. Fis. Soc. Ital. Sci. 1, 679 (1777)”, Scheele (1780), Saussure (1814), Mitscherlich (1843), Kayser (1881), MacBain (1908), etc. A partir de entonces, las investigaciones en el campo de la adsorción fueron impulsadas muy ampliamente debido a las necesidades que el desarrollo industrial iba requiriendo fundamentalmente para la resolución de los procesos de purificación y separación de productos o especies químicas, tanto en estado líquido como gaseoso (adsorción selectiva, tamices moleculares, soportes de catalizadores, catalizadores, etc.). Es bien sabido hoy que para poder aprovechar adecuadamente tanto los procesos de adsor-

ción/desorción como los procesos catalíticos heterogéneos se requiere un conocimiento previo y exhaustivo de la naturaleza y de la cuantificación de las interacciones sólido-gas, sólido-disolvente o sólido-soluto, según los casos. Ha sido en este amplio campo en el que el profesor Valenzuela ha contribuido a descifrar alguna de las incógnitas de especial trascendencia, que constituyen precisamente el objetivo fundamental que persigue el estudio de los procesos de adsorción, que, como acabamos de mencionar, ha de ser previo a la iniciación de cualquier proceso catalítico específico. Por todo ello, muchas veces nos hemos atrevido a calificar la adsorción como “madre de la catálisis”. Para darse una idea de la importancia actual de estos estudios bastaría con indicar que alrededor del 90% de todos los procesos químicos que se realizan en la tecnología moderna están vinculados en su práctica totalidad o en alguna de sus partes más o menos esenciales a procesos catalíticos, los cuales han de ser cada vez más específicos y más “limpios”, lo que ya nos está indicando, por otra parte, su importante papel en la eliminación de la contaminación ambiental o en la prevención de la misma.

Por todo ello, considero muy acertada la elección del tema; su desarrollo y su exposición son dignos de especial felicitación. Creo que el profesor Valenzuela, brillante ex-alumno, eficaz colaborador y excelente colega y amigo, merece sobradamente el ingreso en nuestra Academia de Ciencias.

Muchas gracias.