

Aplicaciones de adsorbentes y catalizadores en procesos medioambientales y energéticos

Miguel Ángel Álvarez Merino
Francisco Carrasco Marín
..... (9X]hres)

Aplicaciones de adsorbentes y catalizadores en procesos medioambientales y energéticos.

Miguel Ángel Álvarez Merino, Francisco Carrasco Marín (Editores).

Sevilla: Universidad Internacional de Andalucía, 2016. ISBN: 978-84-7993-309-8. Enlace: <http://hdl.handle.net/10334/3626>

CAPÍTULO I

Procesos de adsorción para descontaminación ambiental

Eduardo Manuel Cuerda Correa
Universidad de Extremadura

1. Introducción

Se denomina adsorción al fenómeno por el cual se produce un aumento de la concentración de una sustancia en bajo estado de agregación (adsorbato) en las proximidades de una fase en mayor estado de agregación (adsorbente) debido a la presencia de fuerzas superficiales.

Existen distintos tipos de adsorción y diversos criterios para clasificarlos. Por ejemplo, en función del estado de agregación del adsorbato y el adsorbente, puede distinguirse entre procesos de adsorción gas-sólido, líquido-sólido o, incluso, gas-líquido (refiriéndose el primer término al adsorbato y el segundo al adsorbente). Los dos primeros sistemas son los más comunes.

Por otra parte, según la naturaleza de las fuerzas de adsorción se distingue entre procesos de adsorción física (o fisorción) y procesos de adsorción química (o quimisorción). La fisorción se caracteriza por el hecho de que las fuerzas que están implicadas en el proceso de adsorción son débiles (interacciones tipo van der Waals). Las moléculas fisorbidas se liberan de la superficie del sólido (o se desorben) con relativa facilidad. Es un proceso comparable al de condensación, y la cantidad de energía que se pone en juego es del mismo

orden de magnitud que la de licuefacción del adsorbato. Además, las moléculas retenidas pueden disponerse en varias capas alrededor del adsorbente si las condiciones son las adecuadas. Estas capas pueden desorberse bien reduciendo la presión (o la concentración, en el caso de disoluciones) o bien aumentando la temperatura.

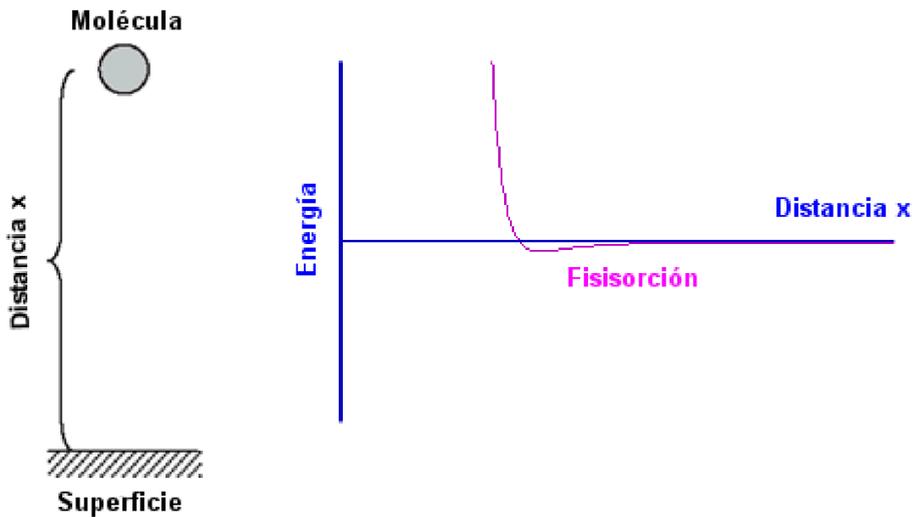


Figura 1. Fisisorción. Diagrama de energía frente a distancia.

La Figura 1 muestra, de forma esquemática, la variación de la energía de un sistema constituido por una molécula que se acerca progresivamente a una superficie. Si la distancia es lo suficientemente grande puede asumirse la ausencia de interacciones apreciables entre ambas. Por lo tanto, puede concluirse que la energía del sistema es próxima a cero. Sin embargo, conforme la molécula se va aproximando a la superficie, la energía del sistema comienza a disminuir debido a la progresiva compensación de las fuerzas de cohesión de los átomos de la superficie. Dicho de otra forma, el potencial

de adsorción origina una fuerza atractiva que provoca el acercamiento de la molécula a la superficie. A partir de un determinado momento, si la distancia entre la superficie y la molécula libre continúa decreciendo, las fuerzas de repulsión (debidas a la proximidad de las capas de electrones de los átomos de la superficie con los átomos de la molécula libre) empiezan a adquirir relevancia. En consecuencia, se puede afirmar que existe una distancia para la cual la energía se minimiza. Esta distancia se conoce como distancia de fisisorción.

La interacción entre la superficie del sólido y la molécula que se adsorbe viene determinada por la ecuación de Lennard-Jones:

$$E(x) = \left(\frac{B}{x}\right)^{12} - \left(\frac{C}{x}\right)^6 \quad (1)$$

Donde el primer término representa las mencionadas fuerzas de repulsión debidas a la proximidad de las capas electrónicas de los átomos de la superficie y de la molécula libre, y el segundo corresponde al potencial de atracción atribuible a la progresiva compensación de las fuerzas de cohesión de los átomos de la superficie. Por su parte, B y C son constantes relacionadas con la naturaleza del adsorbato y de la superficie del sólido, respectivamente.

En el caso de la quimisorción el sistema es ligeramente más complicado. En los casos en los que es posible la formación de enlaces químicos entre la molécula adsorbida y la superficie, el diagrama de energía frente a distancia muestra un mínimo mucho más acusado y a valores mucho menores de distancia (x), tal como se aprecia en la Figura 2. En esta figura se muestran los diagramas de energía frente a distancia correspondientes a los fenómenos de fisisorción y quimisorción de forma separada. Sin embargo, en la práctica, este tipo de diagramas para cualquier molécula susceptible

de sufrir quimisorción se describe mucho mejor por una combinación de las dos curvas, tal como se muestra en la Figura 3.

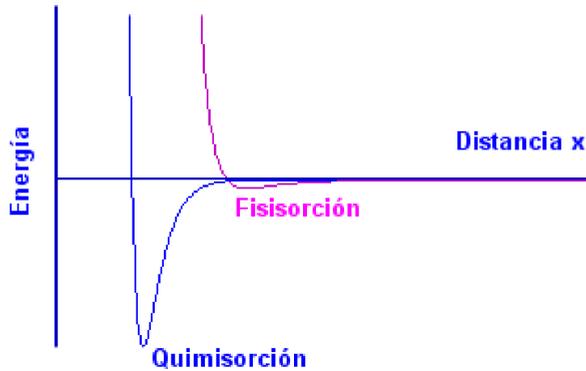


Figura 2. Quimisorción. Diagrama de energía frente a distancia y comparación con la fisisorción.

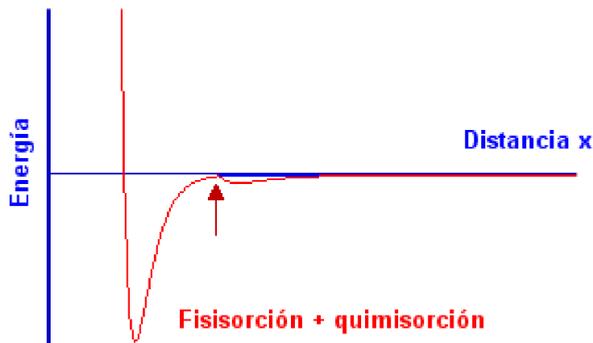


Figura 3. Representación esquemática de un proceso de fisisorción seguido de quimisorción.

En esta figura ambas curvas se cortan en un punto (indicado con una flecha) a partir del cual las fuerzas de quimisorción empiezan a predominar sobre las debidas exclusivamente

a la fisorción. Por tanto, puede afirmarse que la fisorción es una etapa previa y necesaria para que ocurra la quimisorción, que tiene una mayor interacción con la superficie y, por lo tanto, menor distancia de adsorción.

A la vista de lo indicado hasta ahora, resulta evidente que, como se ha indicado más arriba, las cantidades de energía que se ponen en juego en un proceso de fisorción (que son del orden de las interacciones tipo van der Waals o del calor de licuefacción del adsorbato) son mucho menores que las que intervienen en el caso de la quimisorción (del orden de las que corresponden a la formación de un enlace químico). Todo lo que se acaba de exponer se recoge, de forma esquemática, en la Figura 4.

Es fácil concluir, de acuerdo con lo que se ha expuesto hasta el momento, que el fenómeno de la adsorción, ya se trate de fisorción o de quimisorción, es un proceso eminentemente superficial. Por tanto, el adecuado conocimiento de la superficie del adsorbente (generalmente un sólido) es esencial para el análisis de cualquier proceso de adsorción. Una superficie perfectamente lisa no tiene existencia real. Las superficies

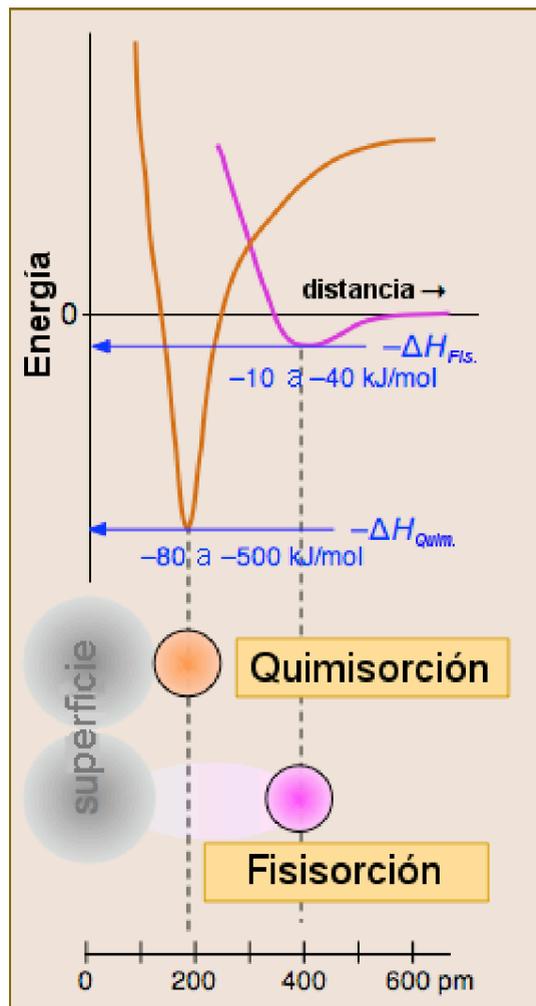


Figura 4. Comparación de los procesos de quimisorción y fisorción y de las energías implicadas en los mismos.

reales no son completamente lisas, sino que presentan un mayor o menor grado de irregularidad. Así, las superficies pueden ser abiertas y expuestas o bien presentar oquedades y aberturas angostas o estrechas. En base a esto surgen los conceptos de superficie externa e interna. Se entiende por **superficie externa** aquella que incluye todas las prominencias así como las grietas que son más anchas que profundas. Por otra parte, la **superficie interna** comprende las paredes de todas las grietas, poros y cavidades que son más profundas que anchas. Dentro del estudio de la superficie de los adsorbentes necesariamente se debe afrontar también el estudio de la porosidad. El mismo fenómeno de adsorción que tiene lugar en las superficies externas de las partículas de adsorbente se da también en las superficies de las paredes de los poros que entran en contacto con la molécula que va a adsorberse. Por consiguiente, puede afirmarse que la porosidad es la propiedad más importante de los adsorbentes ya que la anchura, el volumen y la forma de los poros condiciona de forma decisiva el uso que puede hacerse de tales adsorbentes.

El grado de desarrollo de la porosidad de un determinado material no sólo depende de la naturaleza de éste, sino también de los posibles tratamientos a los haya podido verse sometido. Así, partiendo de una determinada materia prima es posible preparar un material adsorbente cuya porosidad puede verse desarrollada por la eliminación de parte de la masa de dicha materia prima. La IUPAC clasifica los poros, de acuerdo con su diámetro (d), en macroporos ($d > 50$ nm), mesoporos (2 nm $< d < 50$ nm) y microporos ($d < 2$ nm). Una representación esquemática de los diferentes tipos de poros se muestra en la Figura 5.

Si bien los microporos son los que contribuyen en mayor medida a la porosidad total y a la superficie específica del adsorbente, no debe dejarse de lado la contribución de los

meso- y macroporos, puesto que ambos actúan como "canales" a través de los cuales la molécula que va a ser adsorbida accede a los microporos.

En cualquier caso, y de acuerdo con lo expuesto hasta ahora, debe tenerse bien presente que el volumen total de poros y la distribución del tamaño de los mismos condicionan en gran medida la capacidad de adsorción de un sólido adsorbente.

Una de las aplicaciones más interesantes del proceso de adsorción es la eliminación de contaminantes. Se entiende por contaminante cualquier causa de alteración física, química o biológica del equilibrio ecológico del medio ambiente. Los contaminantes pueden clasificarse en primarios (aquellos que son emitidos directamente por una fuente al medio) y secundarios (los que no son emitidos directamente como tales, sino que se forman cuando otros contaminantes primarios reaccionan entre sí). A su vez, los contaminantes primarios pueden ser naturales (por ejemplo, sedimentos en el aire o en aguas superficiales; minerales disueltos en aguas superficiales o subterráneas; elementos traza en aire consecuencia de la actividad volcánica...) o antropogénicos (derivados de actividades industriales, domésticas, agrícolas, etc...). En los siguientes cuadros se re-

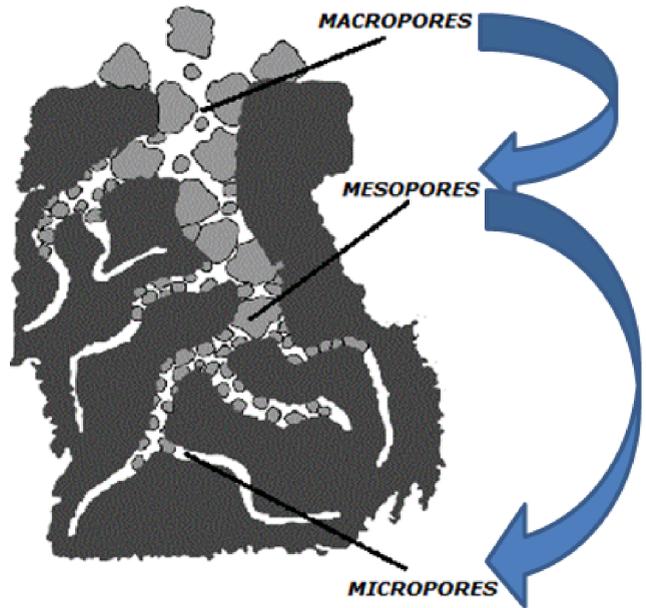


Figura 5. Representación esquemática de la porosidad de un adsorbente.

cogen los principales tipos de contaminantes en función de su naturaleza química (orgánica o inorgánica).

Si bien los mayores esfuerzos tanto de la industria como de los particulares deben ir encaminados a reducir al mínimo la emisión de contaminantes antropogénicos a la atmósfera, la emisión de contaminantes naturales es mucho más difícil de controlar. Por ello se hace necesario el disponer de una serie de procedimientos que permitan mitigar, en la mayor medida posible, los efectos de la contaminación una vez que ésta ya se ha producido. En este sentido, la adsorción es una de las técnicas más ampliamente utilizadas en los procesos de descontaminación ambiental. Ello se debe, fundamentalmente, a la versatilidad y al relativamente bajo coste de los materiales adsorbentes si se compara con otros métodos empleados con los mismos fines.

En la bibliografía científica existen innumerables trabajos que versan sobre la aplicación de procesos de adsorción para

Contaminantes orgánicos

- Pesticidas: herbicidas, insecticidas, fungicidas
- Disolventes orgánicos e hidrocarburos: Benceno y derivados, disolventes clorados...
- Compuestos orgánicos volátiles (VOCs)
- Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs): p.ej. benzo[a]pireno
- Pigmentos, colorantes y pinturas
- Surfactantes
- Productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCPs)
- Residuos alimenticios o procedentes de animales.
- Otros: CFCs, formaldehído, acrilamida, isocianatos, cloruro de vinilo...

Cuadro 1. Principales contaminantes orgánicos.

la descontaminación ambiental. Se dispone también de una amplia variedad de adsorbentes que pueden ser empleados a tal fin. La tabla 1 resume los tipos de adsorbentes más utilizados en descontaminación.

Contaminantes inorgánicos

- Gases: NH_3 , CO_x , NO_x , O_3 , SO_x ...
- Metales y sus cationes: Zn, Cd, Hg, Sn, Pb...
- Semimetales: As, Se
- Ácidos y bases
- Aniones: CN^- , ClO_4^- , CrO_4^{2-} , fosfatos y polifosfatos...
- Sustancias particuladas: polvo de carbón, asbestos...
- Radionúclidos

Cuadro 2. Principales contaminantes inorgánicos.

Adsorbentes carbonosos	Adsorbentes minerales	Otros adsorbentes
Carbones activados	Geles de sílice	Polímeros sintéticos
Fibras de carbón activado	Alúmina activada	Materiales micro y mesoporosos metalorgánicos
Tamices moleculares de carbono	Óxidos metálicos	Composites: (carbones minerales complejos, X-elutritita; X= Zn, Ca)
Microgránulos de carbon	Hidróxidos metálicos	Adsorbentes mixtos
Nanomateriales carbonosos	Zeolitas	
	Arcillas (apilaradas o porosas)	
	Nanomateriales inorgánicos	

Tabla 1. Principales tipos de adsorbentes empleados en descontaminación ambiental. Adaptado de Dabrowski et al. (2001).

La composición de nuestro planeta está integrada por tres elementos físicos: uno sólido, la litosfera, otro líquido, la hidrosfera, y otro gaseoso, la atmósfera. Todos ellos son susceptibles de sufrir contaminación ambiental y a los tres le pueden ser aplicados procesos de adsorción destinados a eliminar los contaminantes que pudieran afectarlos. En los

siguientes apartados de este capítulo se tratarán los procesos de adsorción para descontaminación ambiental del suelo, el agua y el aire.

2. Adsorción para la descontaminación del suelo.

El suelo es la parte superficial de la corteza terrestre, biológicamente activa, que proviene de la desintegración o alteración física y química de las rocas y de los residuos de las actividades de seres vivos que se asientan sobre ella. La Figura 6 muestra un perfil general del suelo, con sus diferentes horizontes. Un horizonte es una capa del suelo, generalmente paralela a la superficie, que muestra características físicas (en general color y textura) diferentes de las capas que tiene por encima y por debajo. Una sección vertical que muestre una sucesión de horizontes (como es el caso en la Figura 6) se denomina "perfil". En un perfil, cada uno de los horizontes se denota con una letra mayúscula.¹ El horizonte "O" es la capa más superficial y en la que se encuentran grandes cantidades de materia orgánica procedente de restos de animales y plantas en diferentes etapas de su descomposición. El horizonte "A" es el horizonte mineral más próximo a la superficie. Suele contener también materia orgánica, lo que le confiere un color más oscuro que el de horizontes más profundos. En esta zona se da la mayor parte de la actividad biológica del suelo y en ella se concentran gusanos, artrópodos, nematodos, hongos y una amplia variedad de bacterias y arqueas que en muchas ocasiones aparecen asociadas a las raíces de los vegetales. Inmediatamente por debajo del horizonte "A" se sitúa el ho-

1 Existe una importante variedad de clasificaciones de los horizontes del suelo. Aquí se ha adoptado la del United States Department of Agriculture por su amplia aceptación.

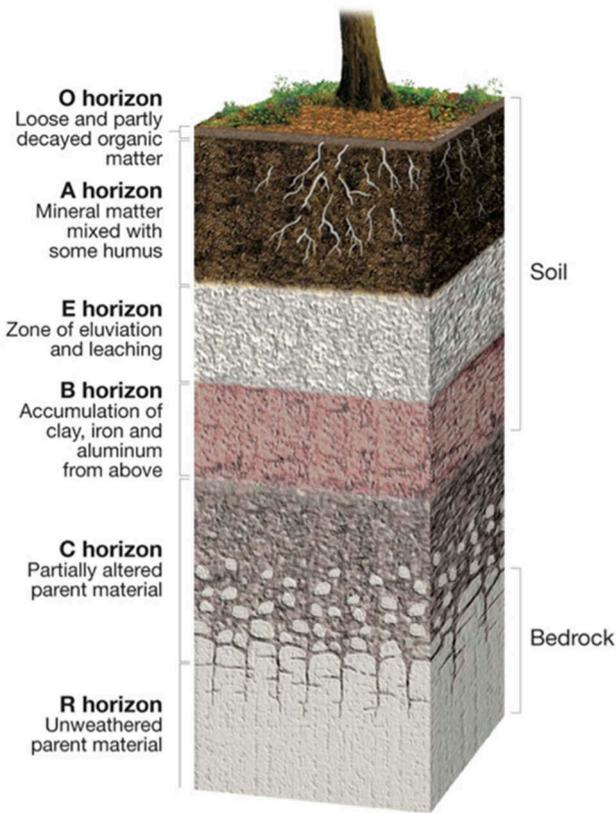


Figura 6. Perfil ideal del suelo, en el que se muestran los distintos horizontes.

rizonte "E", en el que se concentran buena parte de los productos eluviales y de la meteorización de las rocas. Normalmente presenta un color más pálido que los horizontes superiores e inferiores. Inmediatamente por debajo se situaría el horizonte "B", constituido principalmente por productos procedentes de la lixiviación de las arcillas y de los óxidos de hierro y aluminio desde horizontes superiores.

El conjunto de los cuatro horizontes que se acaban de describir recibe el nombre de "suelo".

El horizonte "C" constituye lo que comúnmente se conoce como subsuelo. Se trata de una capa muy poco afectada por los diversos procesos que dan lugar a la formación del suelo. En las regiones más secas este horizonte está formado principalmente por carbonatos y yeso.

Por último, el horizonte "R" lo forman capas de roca madre escasamente meteorizadas.

Puede verse por tanto que el suelo es un sistema extraordinariamente complejo, que está constituido por tres fases, a saber, sólida, líquida y gaseosa. El cuadro 3 recoge los principales constituyentes de las diversas fases.

Sólida

- Minerales: Silicatos (micas, feldspatos, arcillas), óxidos e hidróxidos de Fe y de Al, carbonatos, sulfatos, cloruros y nitratos, etc.
- Sólidos de naturaleza orgánica o complejos órgano-minerales (humus o mantillo).

Líquida

- Disolución acuosa de las sales y los iones más comunes como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- ... así como de numerosas sustancias orgánicas.

Gaseosa

- Fundamentalmente gases atmosféricos (pero en proporción muy distinta a la de la atmósfera).

Cuadro 3. Fases del suelo y sus constituyentes.

La complejidad del suelo hace que las estrategias encaminadas para la eliminación de contaminantes que eventualmente puedan estar presentes en él sean muy variadas. Sin embargo, tales estrategias se pueden clasificar en dos grandes grupos:

- Reducción del **contenido** total de contaminantes en el suelo hasta el nivel máximo admisible y
- Reducción de la **movilidad** y la **disponibilidad biológica** de los contaminantes (in-situ o ex-situ).

Cualquiera que sea la estrategia elegida, para la descontaminación de los suelos se emplean procesos físicos (lavado), químicos (formación de complejos, precipitación) o biológicos (bioextracción, fitoextracción, fitoestabilización).

La Figura 7 resume los principales procesos a los que se acaba de hacer referencia y el impacto que tienen sobre la estructura y el funcionamiento de los suelos.

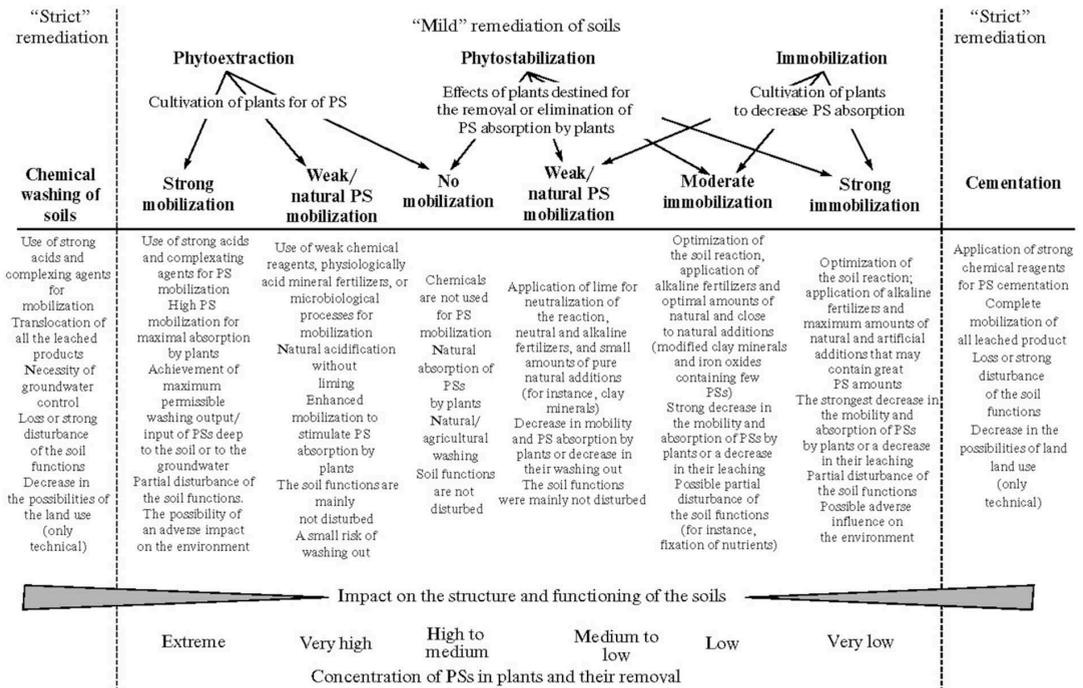


Figura 7. Principales procesos de descontaminación de suelo e impacto sobre la estructura y el funcionamiento de los suelos. Tomado de Koptsik (2014).

Debido a la complejidad del sistema a la que se ha hecho referencia anteriormente, el proceso de adsorción de contaminantes en suelos se ve afectado por muchos y muy diversos factores. Entre ellos cabe destacar las propiedades del suelo, los factores climáticos (en particular temperatura y humedad) y las propiedades del contaminante. Por ejemplo, el contenido de materia mineral y orgánica del suelo es de capital importancia. En la composición del suelo entran a formar parte tanto compuestos apolares (de naturaleza hidrófoba) como compuestos polares que pueden ser ionizables en mayor o menor medida. Los primeros pueden retener sustancias orgánicas apolares mientras que los segundos (entre los que cabe destacar una parte de la fracción orgánica del suelo así

como las arcillas y los hidróxidos de hierro y aluminio, entre otros) pueden comportarse como adsorbentes de una amplia variedad de compuestos contaminantes de diversa naturaleza química. Además, como es fácil deducir, el proceso de adsorción sobre estos compuestos polares será fuertemente dependiente del pH del suelo, puesto que ello condicionará el grado de ionización tanto de la fracción del suelo que se comporte como adsorbente como de las sustancias contaminantes que puedan ser adsorbidas.

Los factores climáticos como la temperatura y la humedad también influyen en gran medida sobre el proceso de adsorción en el suelo. En general, el proceso de adsorción suele ser exotérmico por lo que, al menos teóricamente, un aumento de la temperatura debería dificultar la adsorción de contaminantes por los suelos. Sin embargo, en la práctica se ha revelado que la temperatura ejerce una escasa influencia sobre la adsorción de contaminantes por el suelo, incluso en condiciones extremas. Por otra parte, la capacidad de adsorción suele aumentar al disminuir la humedad, puesto que los contaminantes en disolución tienden a abandonar ésta y a ser retenidos en la fase sólida fundamentalmente debido al gradiente de concentración. Sin embargo, si el proceso implica cambio iónico en lugar de adsorción, éste se ve favorecido al aumentar el contenido de humedad puesto que en el mismo sentido aumenta la movilidad de los iones.

Por su parte, las propiedades del contaminante también determinan su mayor o menor tendencia a ser adsorbido por las diversas fracciones del suelo. Así, el grado de hidrofobicidad de la molécula condicionará en buena medida si el contaminante será adsorbido por los constituyentes apolares del suelo o, por el contrario, por aquellos que presenten mayor tendencia a la disociación.

Son muchos los mecanismos de adsorción que pueden condicionar el proceso de adsorción de contaminantes en

los suelos. La adsorción hidrofóbica constituye el principal mecanismo para la retención de sustancias no dissociables (o no disociadas) sobre centros activos hidrófobos. En principio puede considerarse independiente del pH, si bien éste puede condicionar la disociación de los sitios activos o, en su caso, de la molécula a adsorber. La adsorción por fuerzas de van der Waals implica la presencia de interacciones muy débiles (2-4 kJ/mol) y de muy corto alcance, si bien puede existir un efecto cooperativo entre éstas y las interacciones de la molécula adsorbida con sitios activos fuertemente hidrofóbicos del adsorbente. La adsorción mediante enlace de hidrógeno involucra fundamentalmente grupos hidroxilo y amino de las sustancias húmicas. Este tipo de interacciones son más intensas ($E_a \approx 2 - 40$ kJ/mol) pero debe tenerse en cuenta que en este caso puede producirse competencia entre la molécula a adsorber y el agua por los centros activos de la superficie del adsorbente. En el caso del cambio iónico se establecen interacciones electrostáticas no específicas adsorbente-adsorbato. La energía puesta en juego en este tipo de procesos es superior a los 20 kJ/mol y en la gran mayoría de los casos se trata de fenómenos de cambio catiónico que, como cabría esperar, se encuentran condicionados en gran medida por la fuerza iónica. Otro mecanismo que se presenta con frecuencia en la adsorción en suelos es la interacción dador-aceptor (normalmente p- p), con solapamiento de orbitales y cesión de parte de la densidad electrónica. Se trata de un fenómeno muy frecuente en ácidos húmicos y también, aunque menos, en arcillas. Finalmente, en el caso de la adsorción por cambio de ligando, se produce la sustitución de agua de coordinación u otro ligando débil que contiene la materia orgánica por un ligando apropiado. Este fenómeno es particularmente frecuente en compuestos zwitteriónicos.

3. Adsorción para la descontaminación del agua.

En este apartado se tratarán, en primer lugar, algunos conceptos preliminares y estrategias en la descontaminación de aguas; a continuación se describirá brevemente la adsorción como proceso de descontaminación; para terminar presentando algunos ejemplos de procesos de adsorción para la descontaminación de aguas que se han llevado a cabo por miembros del grupo de investigación Adsorbentes Carbonosos/Adsorción (ACA) de la Universidad de Extremadura, del que es investigador responsable el Dr. Vicente Gómez Serrano.

En la actualidad existe una enorme cantidad de compuestos cuya presencia en el medio acuático representa una seria amenaza para la salud o incluso la vida de plantas, animales y seres humanos. Entre esos compuestos cabe destacar los pesticidas, una amplia variedad de aditivos empleados en diferentes industrias, así como pigmentos, detergentes, surfactantes, productos farmacéuticos y de cuidado personal (conocidos por sus siglas en inglés, PPCPs) y un gran número de metales pesados. Todos estos productos suponen un grave riesgo para el equilibrio medioambiental, pudiendo alcanzar desde plantas hasta animales superiores principalmente si acceden a la cadena trófica. Por lo tanto, es de la mayor importancia disponer de una serie de estrategias encaminadas a evitar los vertidos de tales productos o a eliminarlos del medio acuoso una vez que el vertido se ha producido. Entre dichas estrategias cabe destacar los procesos de oxidación avanzada (POAs o AOPs en sus siglas en español e inglés, respectivamente), la ósmosis inversa, la nanofiltración y la adsorción. Cualquiera que sea el camino elegido, siempre se tenderá a disminuir los costes y maximizar la eficiencia. En este sentido, la adsorción aparece como una excelente opción frente al resto, sobre todo si es posible obtener adsorbentes a

partir de materias primas abundantes o residuos de diversas industrias mediante procesos no excesivamente costosos.

La adsorción en la interfase sólido-líquido permite, por ejemplo, eliminar el agua en disolventes orgánicos, eliminar compuestos orgánicos e inorgánicos del agua, corregir el olor y el sabor en bebidas y eliminar una amplia variedad de contaminantes que pueden estar presentes en efluentes industriales.

La adsorción presenta una serie de ventajas que hacen muy recomendable su uso en procesos de descontaminación de aguas:

- Alta eficiencia de eliminación.
- Posibilidad de eliminación de contaminantes refractarios y de recuperación de los compuestos.
- Instalaciones y mantenimiento relativamente sencillos y con capacidad de automatización.
- Gran variedad de adsorbentes disponibles.

Sin embargo, no es menos cierto que también plantea algunos inconvenientes:

- El adsorbente puede presentar una pérdida progresiva de su capacidad de adsorción.
- Es necesario regenerar el adsorbente o, si ello no es posible, almacenarlo.
- Su uso en la eliminación de macromoléculas puede verse mermado si la porosidad no es la adecuada.
- Los costes de producción de adsorbentes pueden llegar a ser relativamente altos.
- El proceso de adsorción no destruye el contaminante, únicamente lo traslada de una fase acuosa a otra sólida, donde se acumula.

El comportamiento como adsorbente de un determinado material frente a un contaminante dado depende de una serie de características que le son propias a uno y otro. Entre esas características cabe citar la superficie específica del adsorbente, su distribución de tamaño de poro, la naturaleza de sus grupos activos superficiales y la dosis empleada. La naturaleza y concentración del contaminante también jugarán, como no puede ser de otro modo, un papel importante en el proceso de adsorción. Por último, el medio líquido en el que se produce esa adsorción también puede condicionar en buena medida el proceso (por ejemplo, el pH, la temperatura de trabajo, la presencia de otras sustancias en disolución, etc...).

Son muchos y muy variados los adsorbentes que se pueden emplear en la descontaminación de aguas. A continuación se tratan algunos de ellos, ejemplificando su uso (siempre que sea posible) con datos procedentes de publicaciones de miembros del grupo ACA mencionado anteriormente.

Carbón activado

El carbón activado es el adsorbente más ampliamente usado para el tratamiento de aguas residuales. Se ha venido empleando desde hace más de 4000 años. Se trata de un material de carbono que presenta un alto grado de desarrollo de la superficie específica y la porosidad.

La Figura 8 muestra la eficiencia de eliminación de dos carbones activados, uno comercial (PAC [42]) y otro preparado en el laboratorio a partir de cáscara de coco (CC-AC[4]) frente a 25 contaminantes que se encuentran frecuentemente en aguas superficiales.

A efectos comparativos se incluyen en la Figura otros dos adsorbentes zeolíticos (Z1[4] y Z2[4]). Se puede apreciar que, en la mayoría de los casos, los carbones activados compiten de manera más que aceptable con (e incluso superan a)

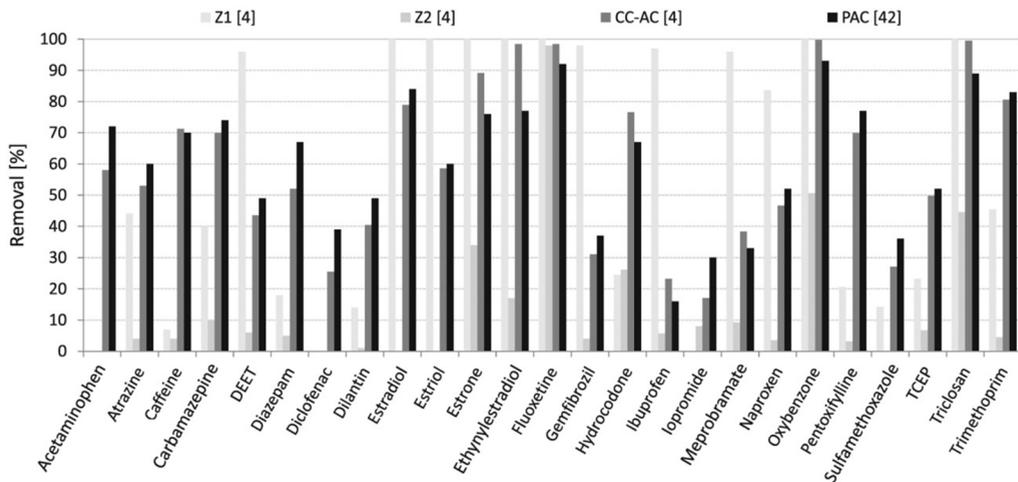


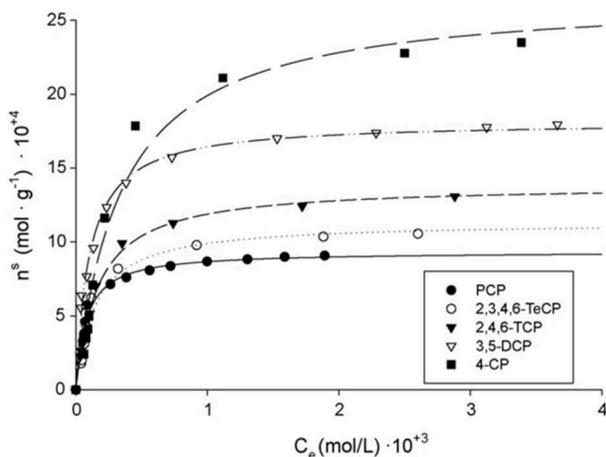
Figura 8. Eliminación de diversos contaminantes en aguas de lago mediante carbones activados y otros adsorbentes. Tomado de Rossner et al. (2009).

otros adsorbentes sintéticos de mucho mayor coste. Este estudio pone también de manifiesto la enorme versatilidad de los carbones activados en procesos de eliminación de contaminantes en el medio acuoso.

Por otra parte, a manera de ejemplo, la Figura 9 muestra las isotermas de adsorción de diferentes clorofenoles por un adsorbente carbonoso de bajo coste. Tanto el fenol como muchos de sus derivados se emplean ampliamente en la industria química o petroquímica como intermedios en la preparación de un gran número de productos como plásticos, pigmentos, pesticidas, insecticidas, etc... Debido a sus efectos tóxicos sobre el ser humano, los animales y las plantas, la legislación al respecto de su presencia en el medio ambiente se ha venido endureciendo notablemente en los últimos años. En concreto, los clorofenoles pueden penetrar en el organismo humano a través de la piel, o bien ser absorbidos en el tracto gastrointestinal. Algunas manifestaciones de la

intoxicación por clorofenoles son hiperventilación, vómitos y náuseas. A concentraciones de tan solo 0,1 mg/L en agua producen efectos organolépticos importantes. Además, se les considera precursores en la formación de dioxinas. Por ello es importante disponer de procedimientos que permitan su eliminación del medio acuoso.

Se puede apreciar que a medida que aumenta el número de átomos de cloro en la molécula de adsorbato la capacidad de adsorción de la monocapa disminuye de forma apreciable. Sin embargo, los resultados obtenidos también pusieron de manifiesto que en ese mismo sentido aumenta la magnitud de la interacción entre los centros activos de la superficie del adsorbente y el clorofenol adsorbido. Este comportamiento puede atribuirse a dos factores distintos. Por una parte, un aumento del número de átomos de cloro presentes en la molécula como sustituyentes hace que aumente en el mismo sentido el tamaño de la molécula, lo que dificulta la penetración del soluto a través de la textura porosa de adsorbente. Además, también aumenta el área cubierta por cada molécula, lo que limita la adsorción de otras moléculas en centros activos próximos. Otro factor a tener en cuenta es el hecho de que todos los experimentos de adsorción se llevan a cabo en condiciones de $\text{pH} = 7$. Puesto que los valores de pK_a de los diferentes clorofenoles son los que se muestran en la Figura 9, a dicho pH de trabajo PCP, 2,3,4,6-TeCP, y 2,4,6-TCP estarán presentes en disolución en su forma aniónica (clorofenolato). Esta forma aniónica, además, tiende a hidratarse en mayor medida, lo que se traduce en un incremento del tamaño molecular, con las consecuencias anteriormente expuestas. En definitiva, la adsorción de estas especies se ve dificultada tanto estérica como electrostáticamente. Por el contrario, 3,5-DCP y 4-CP se encontrarán en disolución en forma poco hidratada y neutra, lo que facilita su adsorción.



Molécula	pK _a
PCP	4.7
2,3,4,6-TeCP	5.5
2,4,6-TCP	6.15
3,5-DCP	7.85
4-CP	9.30

Figura 9. Eliminación de diversos clorofenoles en disolución acuosa mediante adsorbentes de bajo coste. Adaptado de Domínguez-Vargas et al. (2009). PCP = pentaclorofenol; TeCP = tetraclorofenol; TCP = triclorofenol; DCP = diclorofenol; CP = clorofenol.

Por otra parte, el pH del punto de carga cero (pH_{pZC}) del adsorbente es de 4,9. En consecuencia, al pH de trabajo (7) la superficie del adsorbente estará cargada negativamente. Puesto que los átomos de cloro actúan como fuertes atractores de los electrones "pi" de la estructura aromática de los fenoles, a mayor número de átomos de cloro en la molécula mayor será esa retirada de electrones de forma que PCP muestra una deficiencia de carga negativa en el anillo "pi" mucho más marcada que el 4-CP. Por tanto, como se ha indicado ya, las moléculas de PCP se ven retenidas de forma más fuerte por los centros activos de la superficie que aquellas que tienen un menor número de átomos de cloro. A modo de resumen se puede concluir que la adsorción de moléculas de mayor tamaño y que contienen un mayor número de sustituyentes cloro se ve estéricamente impedida y por tanto la cantidad adsorbida disminuye. Sin embargo, una vez que esas moléculas alcanzan los grupos activos superficiales se adsorben más fuertemente que las que tienen menos átomos de cloro en su estructura.

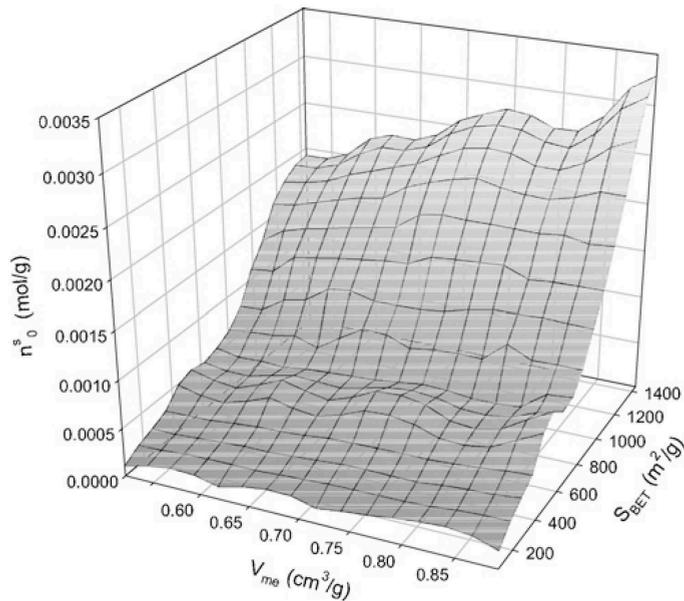


Figura 10. Influencia de la superficie específica y del volumen de mesoporos sobre la capacidad de adsorción de diversos adsorbentes carbonosos. Tomado de Domínguez-Vargas et al. (2009).

La Figura 10 muestra la influencia del área superficial específica (S_{BET}) y del volumen de mesoporos (V_{me}) sobre la capacidad de adsorción de PCP sobre diferentes adsorbentes carbonosos. Puede apreciarse claramente que, a medida que aumenta S_{BET} la capacidad de adsorción aumenta en el mismo sentido. Ello se aprecia particularmente bien en el adsorbente que presenta una mayor superficie de BET (1443 m^2/g). Un aumento del volumen de mesoporos también se traduce en una mayor capacidad de adsorción de PCP. Sin embargo, esa influencia es mayor en los adsorbentes que presentan un mayor grado de desarrollo de la superficie (y, por tanto, un mayor desarrollo de la microporosidad). Esto pone de manifiesto el papel de los mesoporos como “canales” que

facilitan el paso de las moléculas hacia los microporos, que es donde se da en mayor medida el fenómeno de la adsorción.

Otros adsorbentes de bajo coste. Negros de carbón

Aunque el carbón activado es considerado, sin lugar a dudas, como un adsorbente universal para la eliminación de una gran variedad de contaminantes que puedan encontrarse presentes en disolución acuosa, su uso puede verse limitado en algunas ocasiones por su precio. Desde hace años se vienen buscando adsorbentes alternativos que supongan una reducción de costes.

Los adsorbentes de bajo coste se pueden clasificar de dos maneras (Figura 11):

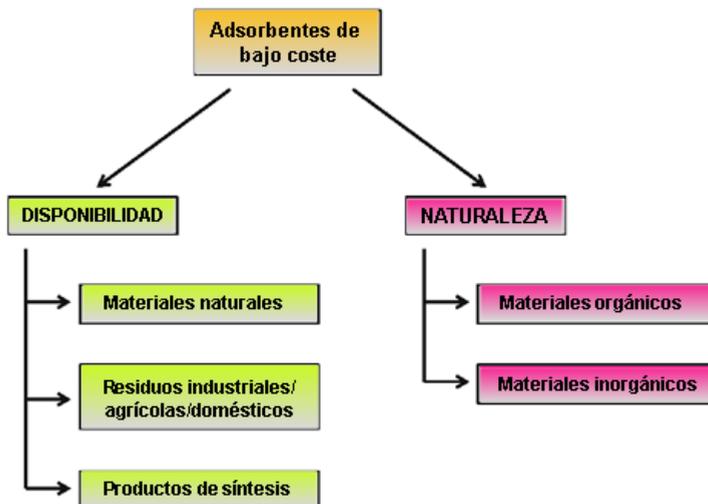


Figura 11. Posible clasificación de los adsorbentes de bajo coste. Adaptado de *Emerging Compounds Removal from Wastewater. Natural and Solar Based Treatments*. Springer, 2012.

- De acuerdo con su disponibilidad:
 - Materiales naturales: madera, turba, carbón mineral, lignito, etc...
 - Residuos o subproductos industriales, agrícolas o domésticos: escorias, lodos, cenizas volantes, bagazo, lodo rojo (subproducto del proceso Bayer), etc...
 - Productos de síntesis.
- De acuerdo con su naturaleza:
 - Materiales orgánicos.
 - Materiales inorgánicos.

Entre los adsorbentes de bajo coste, los denominados *negros de carbón* constituyen un grupo de productos de particular interés. Se trata de materiales de carbono de tamaño de partícula pequeño formados en fase gaseosa por descomposición térmica de hidrocarburos. El 80% de la producción mundial de negros de carbón se destina a la fabricación de neumáticos. Se trata de sólidos con menor desarrollo de superficie y porosidad que otros adsorbentes carbonosos y principalmente meso- y macroporosos.

La Figura 12 representa las isotermas de adsorción de dos fármacos como naproxeno y ketoprofeno por el negro de carbón BP-1300 a diferentes temperaturas. Se trata de dos fármacos antiinflamatorios no esteroideos (AINEs) ampliamente utilizados en clínica y cuya presencia en efluentes de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs) así como en aguas de ríos, lagos y, ocasionalmente, en aguas subterráneas ha sido puesta de manifiesto en numerosas ocasiones. Se considera ambos fármacos como marcadores antropogénicos.

A la vista de la Figura 12, la temperatura se manifiesta como un factor que influye de modo importante en la adsorción, probablemente debido a su efecto en dos factores

que condicionan en gran medida el proceso: por una parte la solubilidad de los fármacos en agua y por otra el intercambio de energía que tiene lugar durante la adsorción. Así, un incremento de temperatura se traduce en una disminución de la capacidad de adsorción del negro de carbón empleado. Al aumentar la temperatura, la interacción que tiene lugar entre el soluto y los centros activos de la superficie del adsorbente se hace progresivamente más débil. Además, un aumento de temperatura suele llevar aparejado una mayor solubilidad del fármaco, lo que favorece las interacciones soluto-disolvente y, en consecuencia, dificulta la adsorción de aquél.

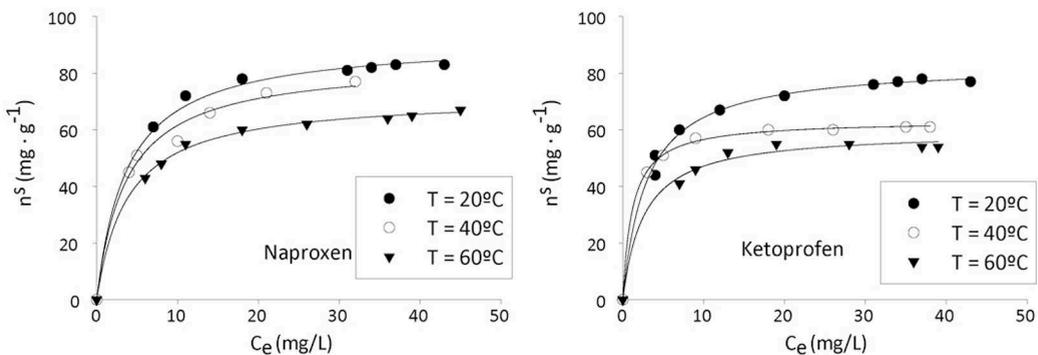


Figura 12. Isothermas de adsorción de naproxeno (dcha) y ketoprofeno (izqda) por el negro de carbón BP-1300 a diferentes temperaturas. Tomado de Cuerda-Correa et al. (2010).

Otro factor que suele tener un efecto importante sobre la adsorción (además del pH, el desarrollo de la superficie y la porosidad del adsorbente y la temperatura de trabajo, que ya han sido tratados en este capítulo) es la fuerza iónica. Este parámetro afecta de modo importante las interacciones electrostáticas que tienen lugar entre el adsorbente y el soluto. La fuerza iónica puede ejercer un efecto apantallante que se traduce en una disminución tanto de las interacciones

electrostáticas de tipo atractivo como repulsivo. Así, si las interacciones entre los centros activos de la superficie del adsorbente y el soluto son repulsivas, un aumento de la fuerza iónica se traduce en un incremento de la adsorción. Este parece ser el caso para la adsorción de naproxeno y ketoprofeno por el negro de carbón BP-1300, tal como se aprecia en la Figura 13.

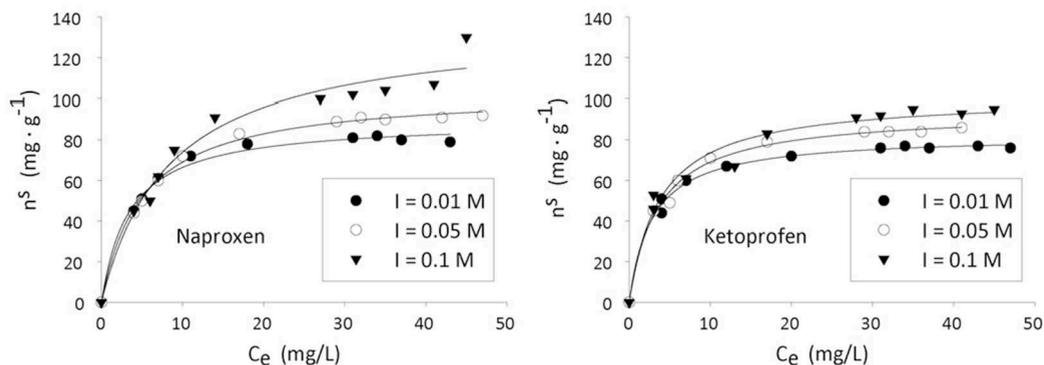


Figura 13. Isotermas de adsorción de naproxeno (dcha) y ketoprofeno (izqda) por el negro de carbón BP-1300 a diferentes valores de la fuerza iónica. Tomado de Cuerda-Correa et al. (2010).

En este caso, cuando se trabaja a $\text{pH} = 7$, tanto el adsorbente ($\text{pH}_{\text{pZC}} = 4,7$) como los solutos en disolución ($\text{pK}_a = 4,2$ y $4,6$ para naproxeno y ketoprofeno, respectivamente) se encuentran cargados negativamente. Por ello, tal como se puede ver en la Figura 13, un aumento en la fuerza iónica desde $0,01 \text{ M}$ hasta $0,05$ ó $0,1 \text{ M}$ va favoreciendo progresivamente la adsorción de ambos fármacos.

Evidentemente, si la interacción entre el soluto y el adsorbente fuese atractiva, un aumento de la fuerza iónica llevaría aparejado un descenso de la cantidad de soluto adsorbida, como consecuencia del antedicho efecto apantallante.

Para terminar con el ejemplo de la adsorción de los mencionados fármacos por negros de carbón se analiza a continuación la influencia de otro parámetro importante como es la matriz acuosa con la que se trabaja.

La Figura 14 muestra las isotermas de adsorción de naproxeno y ketoprofeno por el negro de carbón BP-1300 en agua ultrapura (de calidad Milli-Q[®]) y en agua del río Guadiana a su paso por Badajoz.

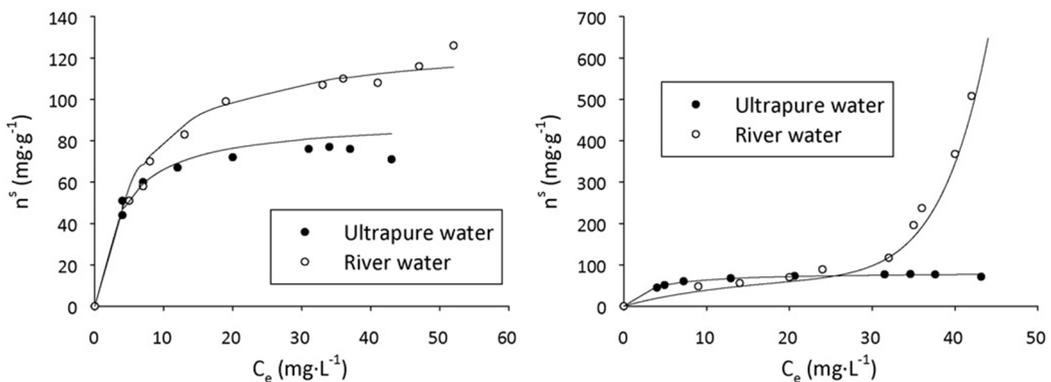


Figura 14. Isotermas de adsorción naproxeno y ketoprofeno por el negro de carbón BP-1300 en agua ultrapura y de río. Tomado de Cuerda-Correa et al. (2010).

Es bien conocido el hecho de que los adsorbentes carbonosos muestran una muy escasa selectividad cuando se emplean en sistemas multicomponentes, lo que puede suponer una ventaja en situaciones de policontaminación de efluentes acuosos, por ejemplo. Por lo tanto, se podría esperar una saturación del adsorbente en un sistema complejo como el agua de río antes de que se completara la adsorción de los fármacos seleccionados como solutos. Evidentemente, el uso de aguas reales de río como matriz acuosa implica la existencia de cantidades importantes de materia orgánica e inorgánica en disolución que se encuentran ausentes en el agua ultrapura.

Como consecuencia, la adsorción de naproxeno y ketoprofeno debería verse dificultada, al menos en teoría. A la vista de las isotermas de la Figura 14 se puede apreciar que ambos fármacos (y, en particular, el ketoprofeno) se adsorben en mayor cantidad cuando se emplea agua de río como matriz acuosa. Este hecho sugiere que la materia orgánica e/o inorgánica que se encuentra presente en el agua de río puede actuar como co-adsorbente en este proceso de adsorción en concreto. Los análisis de esta matriz acuosa pusieron de manifiesto que, en efecto, los valores del residuo sólido total (452 mg/L) y de la turbidez (123 NTUs) son muy elevados, lo que confirma la existencia de gran cantidad de materia orgánica e inorgánica. Además, en el caso del ketoprofeno, esa materia parece ser capaz de descomponer en cierta medida la molécula del fármaco puesto que se apreciaba la progresiva aparición de una coloración amarillenta en la disolución a medida que transcurría el tiempo. Este hecho parecía sugerir una descomposición al menos parcial de la molécula de ketoprofeno por parte de las sustancias presentes en el agua de río.

Este doble efecto (la co-adsorción y la descomposición parcial del ketoprofeno) podría ser el responsable de la aparición de un segundo tramo de pendiente muy elevada que se aprecia en la isoterma de adsorción de ketoprofeno en agua de río a partir de valores de concentración de equilibrio de 30 mg/L, aproximadamente. Este tipo de comportamiento se observará también (aunque debido a otras causas) en el epígrafe siguiente.

En el caso del naproxeno, la molécula es químicamente estable en agua de río y la mayor capacidad de adsorción debe atribuirse en exclusiva al efecto co-adsorbente de la materia sólida presente en esa matriz acuosa.

Turba

La turba es el material resultante de la primera etapa de la formación de carbón mineral. Se trata de un material muy complejo, que contiene principalmente lignina, celulosa y ácidos húmicos. Presenta una amplia variedad de grupos funcionales polares (alcoholes, aldehídos, ácidos carboxílicos, cetonas e hidroxifenoles), lo que la hace especialmente atractiva con miras a su empleo en procesos de adsorción de contaminantes de muy diversa naturaleza en disolución acuosa.

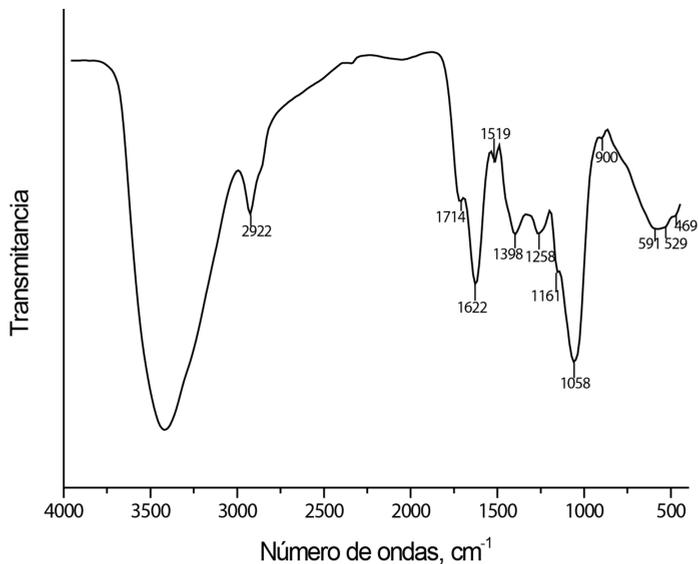


Figura 15. Espectro FT-IR de una turba comercial empleada en la eliminación de Cr (VI) en disolución acuosa. Adaptado de León-Torres et al. (2012).

La Figura 15 y la Tabla 2 muestran el espectro FT-IR y la asignación de los picos de dicho espectro, correspondiente a una turba comercial empleada en la eliminación de cromo

(VI) en disolución acuosa. Si bien pequeñas cantidades de cromo —fundamentalmente como Cr (III)— son esenciales para la vida humana, muchas especies de Cr (VI) tienen efectos extremadamente tóxicos o bien carcinógenos sobre el ser humano. Por lo tanto, la eliminación de Cr (VI) del agua es de particular interés.

Como se puede apreciar en la Figura 15, la turba posee una estructura aromática bien desarrollada y una amplia variedad de grupos oxigenados (carbonilos, carboxilos y éteres, fundamentalmente), tal como se indica en la Tabla 2.

Posición de la banda/cm ⁻¹	Asignación	Grupo funcional
≈ 3400	$\nu(\text{O-H})$	Hidroxilo (R-OH)
2922	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	Alcanos (R-(CH ₂) _n -R')
1714	$\nu(\text{C=O})$	Ácidos carboxílicos, Cetonas
1622	$\nu(\text{C=C})$	Olefinas, núcleos aromáticos
1519	$\nu(\text{C=C})$	Vibración esquelética (anillos aromáticos) (anillos bencénicos)
1398	$\delta_{\text{si}}(\text{CH}_3)$	-C(CH ₃) ₃
1258	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$	Ésteres, éteres, epóxidos
1161 (hombro)-1058	$\nu(\text{C-O})$	Grupos hidroxilo, éteres
900	$\delta(\text{C-H})$	Anillos aromáticos
591-469	$\gamma(\text{O-H})$	Grupos hidroxilo
<i>Abreviaturas:</i> ν , vibración de tensión; δ , vibración de deformación (en el plano); γ , vibración de deformación (fuera del plano); si, simétrica; as; asimétrica.		

Tabla 2. Asignación de las bandas del espectro FT-IR de la turba. Adaptado de León-Torres et al. (2012).

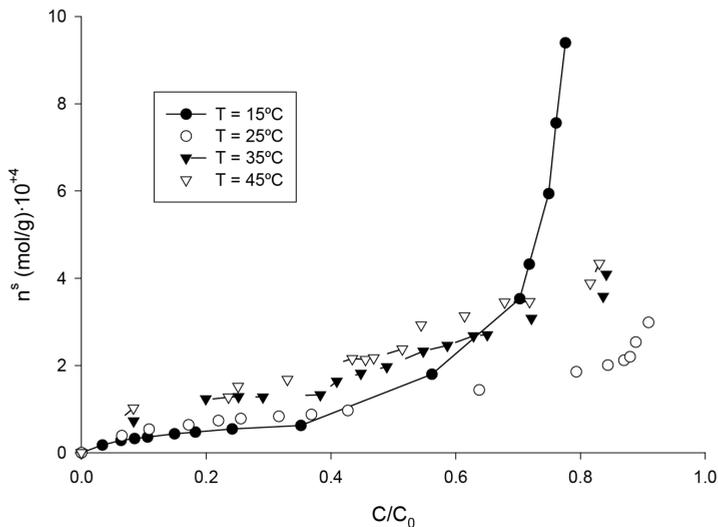


Figura 16. Isotermas de adsorción de Cr(VI) en disolución acuosa a diferentes temperaturas por la turba comercial. Adaptado de León-Torres et al. (2012).

En la Figura 16 se representan las isotermas de adsorción de Cr(VI) en disolución acuosa por la turba empleada. Parece evidente que esas isotermas no pueden ajustarse satisfactoriamente a una ecuación que supone la existencia de un único proceso sencillo (como, por ejemplo, la ecuación de Langmuir). Por lo tanto, parece más apropiado postular la existencia de varios procesos sencillos cuya suma compondría el proceso global de adsorción. Así, en las condiciones experimentales en las que se ha trabajado cabe proponer que se produzcan dos procesos sencillos como son:

- Por una parte la retención de especies CrO_4^{2-} que tendría lugar directamente en los sitios activos de la superficie del sólido, tendiendo a completar una capa monomolecular. A este proceso previsiblemente le sería de aplicación la ecuación de Langmuir.

- Por otra parte, y una vez completado el primer proceso, se produciría un segundo fenómeno de adsorción que da lugar al tramo de pendiente elevada que se aprecia en todas las isothermas que se representan en la Figura 16. Este segundo tramo podría, en principio, deberse a la adsorción de otra especie química de Cr(VI) y/o a la contribución de otro tipo de centros activos del adsorbente que comienzan a estar disponibles para la adsorción únicamente cuando se supera un determinado umbral de concentración relativa, umbral que además parece ser menor cuanto más elevada es la temperatura, puesto que la aparición del segundo tramo de la isoterma se desplaza hacia menores valores de C/C_0 conforme aumenta la temperatura de trabajo.

Cambiadores iónicos. Un caso particular de adsorción

Un fenómeno estrechamente relacionado con la adsorción es el cambio iónico. Los cambiadores iónicos son materiales sólidos capaces de captar iones de una disolución liberando a ésta una cantidad equivalente de otros iones. Constan de una matriz con exceso de carga positiva o negativa que se compensa con contraiones que pueden ser liberados a la disolución. Por lo tanto, el cambio iónico puede considerarse como un proceso reversible que implica cantidades equivalente del ion que se retira y del que se aporta al medio. Aquí radica la principal diferencia entre la adsorción y el cambio iónico, puesto que este último es un proceso estequiométrico, mientras que la adsorción no lo es. Por consiguiente, se puede asemejar el cambio iónico a una redistribución de iones entre dos fases (una sólida, el cambiador, y otra líquida, la disolución). La energía puesta en juego en el proceso es por tanto muy baja, del orden de la de los procesos de fisisorción.

Entre los posibles usos del proceso de cambio iónico destaca el tratamiento de los lixiviados procedentes de la minería (por ejemplo, la eliminación de cationes y aniones metálicos mediante silicotitanatos o titanatos en capas), la eliminación de nitratos y amonio de aguas subterráneas o el tratamiento de residuos de la industria nuclear o de recubrimientos metálicos.

El proceso de cambio iónico cuenta con importantes ventajas. Por ejemplo, en principio, cualquier ion o sustancia ionizable sería susceptible de ser eliminada de una disolución mediante este método, por lo que puede decirse que es muy versátil. Además, posibilita la recuperación de especies de alto valor añadido (en procesos de metalurgia extractiva de metales nobles). Se trata, además, de un proceso altamente eficiente y existen en el mercado una muy amplia variedad de resinas cambiadoras de iones para usos específicos.

Entre las desventajas de este método cabe destacar la necesidad de prefiltrar las soluciones a tratar, la posibilidad de interferencias entre cationes que pueden competir con el cambiador (especialmente en aguas residuales) y la labilidad térmica que muestran la mayoría de las resinas cambiadoras.

A continuación se comentan los resultados de la eliminación de cuatro fármacos que se encuentran presentes frecuentemente en aguas mediante el uso de una resina Amberlite XAD-7. Se trata, en concreto, del trimetoprim (antibiótico), la carbamacepina (antiepiléptico) y el ketoprofeno y el naproxeno (analgésicos-antiinflamatorios).

La Figura 17 muestra el porcentaje de eliminación alcanzado para cada uno de los cuatro fármacos operando a tres valores de pH diferentes (5, 7 y 9). Como era de esperar, la adsorción de los fármacos es marcadamente dependiente del pH. Los resultados experimentales ponen de manifiesto que, en el caso de la carbamacepina, se alcanza un porcentaje de eliminación de aproximadamente el 98% con independencia

Procesos de adsorción para descontaminación ambiental

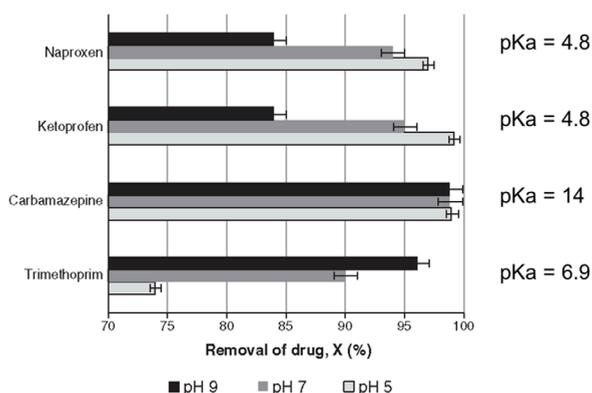


Figura 17. Eliminación de cuatro fármacos en disolución acuosa mediante el uso de la resina Amberlite XAD-7. Tomado de Domínguez et al. (2009).

del pH de trabajo. Por el contrario, al aumentar el pH desde 5 hasta 9 la eliminación de los fármacos que presentan carácter ácido (naproxeno y ketoprofeno, con valores de pK_a de 4,8 en ambos casos) se reduce progresivamente desde el 99 al 84%. Por el contrario, la eliminación de la molécula de trimetoprim aumenta desde el 74 al 96%.

Por su parte, el pH_{PZC} de la resina es de 6,2. Ello implica que a valores de pH de 5 y 7 la carga superficial de la amberlita es relativamente baja y, en consecuencia, puede afirmarse que este factor no es el que condiciona la adsorción en mayor medida. Además, la estructura química de la resina presenta pocos grupos ionizables y, por tanto, el hecho de que la eliminación progrese más o menos para los diferentes fármacos se basa fundamentalmente en la hidrofobicidad de la molécula a adsorber (determinada por el coeficiente de reparto octanol/agua) y en la ionización de dicha molécula (dependiente del pH y del pK_a).

Otros adsorbentes. Lignito y adsorbentes minerales

Lignito

El lignito constituye un material formado por compresión de la turba, por lo que puede considerarse el producto de una segunda etapa de formación del carbón mineral. Es una sustancia desmenuzable en la que, como ocurría en la turba, aún se pueden reconocer algunas estructuras vegetales. Su color suele ser negro o pardo y su concentración en carbono varía entre el 60 y el 70 %. Los contenidos de hidrógeno y oxígeno rondan el 5% y el 25-30%, respectivamente. Su contenido en agua es mucho menor que el de la turba. La mayoría del oxígeno presente en su composición está como grupos ácidos.

Arcillas y otros minerales

Las arcillas son unos excelentes candidatos para usarse en adsorción debido, fundamentalmente, a su abundancia, bajo coste, elevada área superficial específica y porosidad. Constituyen un grupo muy variado, entre los que cabe destacar esmectitas, vermiculitas, sepiolitas, bentonitas, etc...

4. Adsorción para la descontaminación del aire

Se entiende por contaminación atmosférica todo un conjunto de alteraciones en la composición de la atmósfera que conlleva un riesgo o un efecto nocivo sobre los seres vivos y los elementos materiales. La contaminación atmosférica puede tener un origen natural como ya se ha visto anteriormente en este capítulo (por ejemplo, las emisiones de SO_x procedentes de la actividad volcánica). Sin embargo, los principales

contribuyentes a la contaminación atmosférica son los procesos industriales en general y aquéllos que implican combustión, en particular. Evidentemente, otras actividades como el transporte o la quema de combustibles domésticos también son fuente de contaminación ambiental. Por tanto, puede aquí hablarse también de contaminantes naturales y antropogénicos.

Uno de los mayores peligros de la contaminación atmosférica radica en el hecho de que, debido a las corrientes atmosféricas, la emisión de un determinado contaminante en una zona puntual del planeta puede afectar a zonas distantes incluso varios miles de kilómetros de la fuente de emisión.

Los contaminantes atmosféricos más importantes son los que se emiten en estado gaseoso. Entre ellos, los más comunes son el CO_2 , el CO , los hidrocarburos, los NO_x , los ya mencionados SO_x y el ozono. Si bien pueden tener diferentes orígenes, la principal fuente de todos estos contaminantes es la quema de combustibles fósiles a gran escala.

La presencia de estos contaminantes en la atmósfera contribuye de manera importante al denominado "efecto invernadero". Para tratar de poner remedio a la creciente emisión de esos gases surge en 1992 el Protocolo de Kioto, en el que se ponía de manifiesto la existencia y peligrosidad del fenómeno del cambio climático. El Protocolo de Kioto se aplica a las emisiones de seis gases de efecto invernadero: dióxido de carbono, metano, óxido nitroso, hidrofluorocarbonos, perfluorocarbonos y hexafluoruro de azufre. En lo que sigue se tratará de modo exclusivo el CO_2 por su particular importancia en la contribución al calentamiento global debido al efecto invernadero. Sus emisiones han suscitado el interés y la preocupación de investigadores y gobernantes desde hace años y se ha tratado de poner en funcionamiento una amplia variedad de tecnologías destinadas a reducir la cantidad de CO_2 que se libera a la atmósfera. El uso de adsorbentes

sólidos es particularmente interesante en ese sentido. Las principales características que ha de reunir un material para emplearse como captador de CO_2 son una alta capacidad de adsorción, una elevada selectividad frente al nitrógeno, bajos costes de regeneración y elevada estabilidad de cara a los sucesivos ciclos de adsorción-desorción. Hasta la fecha, la piedra caliza (CaCO_3) y la dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) han sido los adsorbentes más comúnmente empleados debido a su abundancia en la Naturaleza y bajo coste.

La química de este proceso de adsorción es muy simple y se basa en la reacción de carbonatación/calcinación en la que el adsorbente se regenera. El proceso en su conjunto se basa en la repetición de sucesivos ciclos de carbonatación/calcinación. Sin embargo, los adsorbentes naturales a los que se acaba de hacer referencia muestran un rápido descenso en su capacidad de adsorción a lo largo de tales ciclos. Esta pérdida de actividad se atribuye a la sinterización de las partículas de CaO a altas temperaturas así como a la destrucción de la porosidad del adsorbente como resultado del bloqueo de sus poros más estrechos. Por lo tanto, la preparación de adsorbentes sintéticos de base CaO ha venido recibiendo mucha atención por parte de la comunidad científica en los últimos años.

La Figura 18 compara la capacidad de captación de CO_2 por una serie de adsorbentes de base CaO preparados a partir de precursores de muy diversa naturaleza. En todos los casos se empleó una atmósfera que contenía un 15% de CO_2 en nitrógeno y se trabajó a 650°C . Se observa que aparecen diferencias importantes entre la capacidad de captación de los diversos materiales. La carbonatación de los adsorbentes de base CaO ocurre en dos etapas. La primera de ella consta de un proceso de difusión rápido en el que el dióxido de carbono reacciona químicamente con el CaO presente en la superficie externa de la partícula, formando una película de carbonato

de calcio que rodea el núcleo de óxido de este elemento. En una segunda etapa, el CO_2 debe difundir de forma lenta a través de la capa externa de CaCO_3 para alcanzar el CaO del interior y reaccionar con él, generando más CaCO_3 .

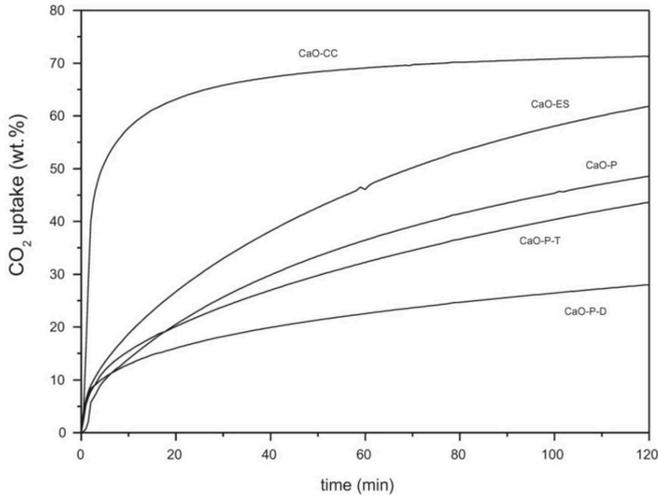


Figura 18. Captura de CO_2 mediante adsorbentes de base CaO a 650°C . Tomado de Olivares-Marín et al. (2013).

Se ha podido comprobar que la velocidad de captación de CO_2 está relacionada con la aglomeración de las partículas de CaO , de modo que partículas más pequeñas (por tanto con mayor superficie externa) presentan mayores velocidades de captura.

Por otra parte, la Figura 19 representa la máxima capacidad de adsorción de CO_2 por esos mismos adsorbentes de base CaO tras un periodo de tiempo de 120 minutos frente al contenido de CaO y el área superficial específica de cada adsorbente.

Los resultados experimentales muestran claramente que no existe una relación entre la máxima capacidad de captura

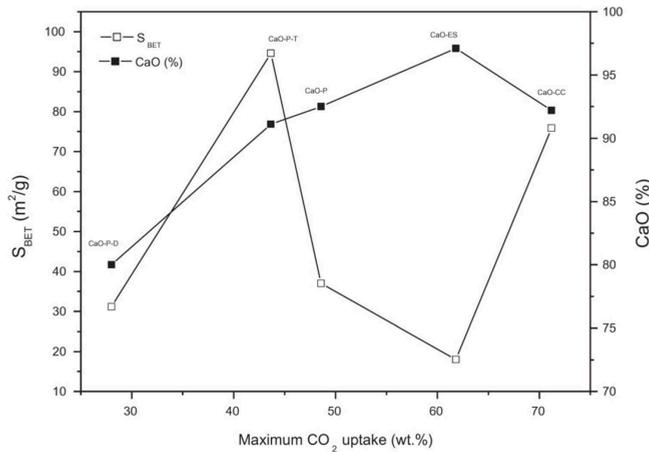


Figura 19. Capacidad de captación de CO₂ frente al contenido de CaO y S_{BET}. Tomado de Olivares-Marín et al. (2013).

de CO₂ y S_{BET}. Por el contrario, el incremento del contenido de CaO hace aumentar esa capacidad hasta alcanzar un máximo para la muestra que presenta un 92% de CaO.

Con el objeto de determinar la influencia del proceso de preparación de los adsorbentes de base CaO y de sus precursores sobre la capacidad de captura de dióxido de carbono se procedió a realizar un diseño estadístico de experimentos en el que se prepararon 23 muestras de carbonato de calcio mediante un método de precipitación a partir de una disolución de CaCl₂ y Na₂CO₃ en presencia de un surfactante. Precisamente el porcentaje de surfactante añadido (0,16–1,84%) y la velocidad de agitación de la disolución en el reactor (164–1036 rpm) fueron dos de las variables objeto de estudio en el diseño experimental. La tercera fue la temperatura a la cual se mantenía en agitación el sistema (26–94°C).

El gráfico de superficie de respuesta representado en la Figura 20 muestra claramente la tendencia hacia un óptimo en la captura de CO₂. Dicho óptimo se obtuvo para valores de

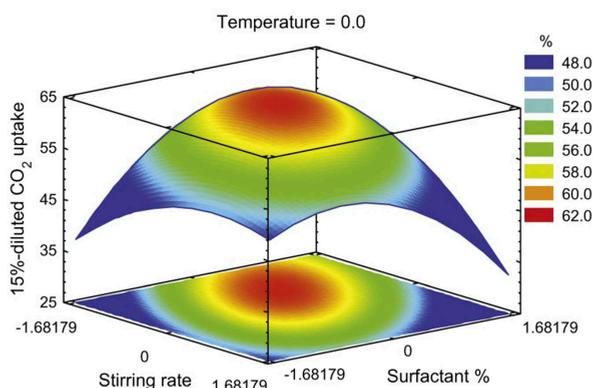


Figura 20. Gráfico de superficie de respuesta para la captura de CO₂ por los adsorbentes de base CaO. Tomado de Nieto-Sánchez et al. (2013).

temperatura de trabajo de 94°C, velocidad de agitación de 277 rpm y 1,55% de surfactante en la formulación.

Por último, se analizó también el comportamiento de los adsorbentes de base CaO a lo largo de varios ciclos de carbonatación/calcinación para comprobar la estabilidad de los adsorbentes preparados.

Se procedió a seleccionar una serie de muestras que presentaran la mayor variedad posible de capacidades de captura de CO₂ (entre el 57,37 y el 63,97%). La Figura 21a) representa la capacidad de captura de esas muestras en función del número de ciclos, mientras que la Figura 21b) muestra la pérdida de actividad como adsorbente expresada como la diferencia en las capacidades de captura tras el primer y el undécimo ciclos. Los resultados ponen de manifiesto claras diferencias en el comportamiento dependiendo de la muestra empleada. Los adsorbentes 4 y 19 pierden entre un 29 y un 33% de su capacidad de captura tras once ciclos. Lo mismo se puede decir de las muestras 5 y 8 ($\approx 27\%$). Sin embargo, la muestra 20 permanece relativamente inalterada a lo largo de

los once ciclos, con una capacidad de captura inicial del 60% y una pérdida de actividad de aproximadamente el 15%. Esta muestra se preparó a una temperatura intermedia (60°C), con baja velocidad de agitación (168 rpm) y una dosis de surfactante del 1% en su formulación.

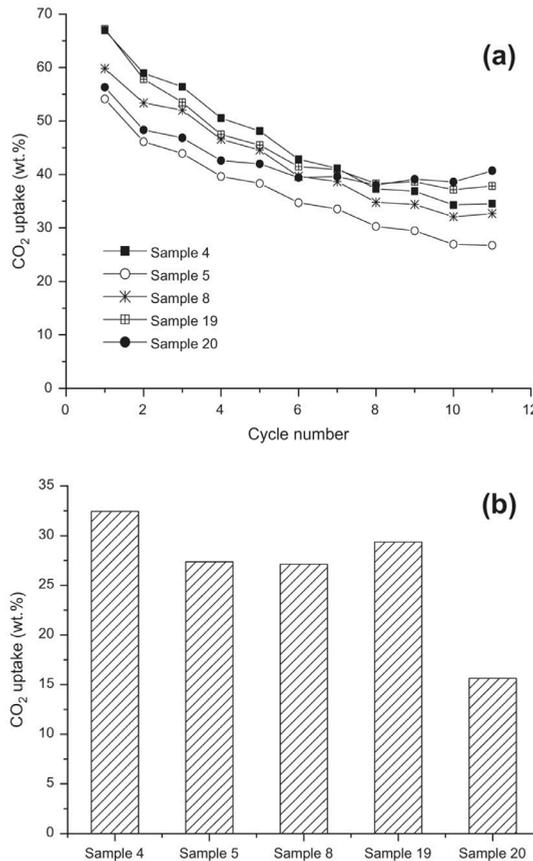


Figura 21. Capacidad de captura de CO₂ (wt.%) en función del número de ciclos (a) y pérdida de actividad adsorbente (b) para algunas muestras seleccionadas. Tomado de Nieto-Sánchez et al. (2013).

5. Bibliografía

- CUERDA-CORREA, E.M., DOMÍNGUEZ-VARGAS, J.R., OLIVARES-MARÍN, F.J., DE HEREDIA, J.B. (2010). «On the use of carbon blacks as potential low-cost adsorbents for the removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from river water», *Journal of Hazardous Materials* 177, pp. 1046-1053.
- DAJBROWSKI, A., BÜLOW, M., PODKOŚCIELNY, P. (2001). «Adsorption against pollution: Current state and perspectives», *Progress in Colloid and Polymer Science* 117, pp. 70-75.
- DOMÍNGUEZ, J.R., GONZÁLEZ, T., PALO, P., CUERDA-CORREA, E.M. (2011). «Removal of common pharmaceuticals present in surface waters by Amberlite XAD-7 acrylic-ester-resin: Influence of pH and presence of other drugs», *Desalination* 269, pp. 231-238.
- DOMÍNGUEZ-VARGAS, J.R., NAVARRO-RODRÍGUEZ, J.A., DE HEREDIA, J.B., CUERDA-CORREA, E.M. (2009). «Removal of chlorophenols in aqueous solution by carbon black low-cost adsorbents. Equilibrium study and influence of operation conditions», *Journal of Hazardous Materials* 169, pp. 302-308.
- LOFRANO, G. (ed.) (2012). *Emerging Compounds Removal from Wastewater. Natural and Solar Based Treatments*. Berlín: Springer.
- KOPTSIK, G.N. (2014). «Modern approaches to remediation of heavy metal polluted soils: A review», *Eurasian Soil Science* 47, pp. 707-722.
- LEÓN-TORRES, A., CUERDA-CORREA, E.M., FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C., ALEXANDRE FRANCO, M.F., GÓMEZ-SERRANO, V. (2012). «On the use of a natural peat for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions», *Journal of Colloid and Interface Science* 386, pp. 325-332.
- NIETO-SANCHEZ, A.J., OLIVARES-MARIN, M., GARCIA, S., PEVIDA, C., CUERDA-CORREA, E.M. (2013). «Influence of the operation conditions on CO₂ capture by CaO-derived sorbents

prepared from synthetic CaCO_3 », *Chemosphere* 93, pp. 2148-2158.

- OLIVARES-MARÍN, M., CUERDA-CORREA, E.M., NIETO-SÁNCHEZ, A., GARCÍA, S., PEVIDA, C., ROMÁN, S. (2013). «Influence of morphology, porosity and crystal structure of CaCO_3 precursors on the CO_2 capture performance of CaO-derived sorbents», *Chemical Engineering Journal* 217, pp. 71-81.
- ROSSNER, A., SNYDER, S.A., KNAPPE, D.R.U. (2009). «Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents», *Water Research* 43, pp. 3787-3796.