

Análisis de los modelos para describir el equilibrio de adsorción en sistemas cromatográficos

*J. García Galdo y Ulises Jáuregui Haza**

(Recibido el 27 de abril de 2001)

Resumen

La cromatografía preparativa es ampliamente utilizada en las industrias química y farmacéutica para separar o purificar mezclas de compuestos. Para modelar los procesos cromatográficos es imprescindible determinar las isothermas de adsorción. El principal propósito de este artículo es analizar los modelos de isothermas de adsorción más usados, en particular, aquéllos que han sido empleados para correlacionar datos experimentales medidos en cromatografía líquida.

----- *Palabras clave:* adsorción, cromatografía preparativa, isothermas de adsorción, modelo de la disolución adsorbida, escalado, modelo de retención.

Analysis of the models utilized for describing adsorption equilibrium in chromatographic systems

Abstract

Preparative chromatography is widely used in the pharmaceutical and chemical industries to isolate or purify mixtures. To model preparative chromatography, the knowledge of the adsorption isotherm is an important prerequisite. The main purpose of this paper is to report and discuss several adsorption isotherm models, specifically those used to correlate experimental data measured in liquid chromatography.

----- *Key words:* adsorption, preparative chromatography, adsorption isotherms, adsorbed solution model, scale-up, retention model.

* Departamento de Tecnología. Centro de Química Farmacéutica (CQF). 200 y 21. Atabey. C. de La Habana, Cuba.

1. Introducción

La cromatografía líquida preparativa se utiliza ampliamente como método de purificación y separación en las industrias química y farmacéutica. La tendencia actual para optimizar los parámetros de operación y realizar el escalado de estos procesos radica en el empleo de la modelación matemática con el fin de disminuir los costos y el tiempo requerido para desarrollar los procesos. Por este motivo, son muchas las publicaciones dedicadas a la modelación y simulación de los perfiles de elución bajo diferentes condiciones experimentales [1].

Para simular la separación por cromatografía es imprescindible conocer el equilibrio termodinámico que se establece entre la fase estacionaria, la fase móvil y los compuestos que forman parte de la mezcla por separar. Estos datos experimentales de equilibrio de adsorción medidos a temperatura constante se correlacionan con modelos matemáticos que describen este fenómeno. Los modelos teóricos utilizados para correlacionar los datos de adsorción de compuestos puros han sido obtenidos empleando enfoques cinéticos, de la mecánica estadística y de la termodinámica. Por otra parte, existen procedimientos que permiten obtener las isothermas de mezclas de compuestos a partir de las isothermas desarrolladas para compuestos puros [2-4]. Estos métodos permiten una reducción considerable del tiempo y de los costos requeridos para la adquisición de los datos experimentales.

En el presente trabajo se analiza el comportamiento de la modelación de las isothermas de adsorción para compuestos puros y para mezclas de compuestos denominados multicomponentes o competitivos. Estos modelos consideran disímiles hipótesis, como la adsorción de uno o varios compuestos sobre una superficie homogénea o heterogénea, la formación sobre la superficie de una capa de adsorbato o de varias y la presencia o no de interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas.

2. Modelos de isothermas de adsorción monocapa sobre superficies homogéneas sin interacción lateral

El modelo teórico más simple para describir la adsorción en sólo una capa lo publicó Langmuir en 1916 [5]. El modelo de Langmuir considera que: 1) las moléculas son adsorbidas en un número de sitios bien definidos, 2) cada sitio puede alojar una molécula de adsorbato, 3) todos los sitios son energéticamente equivalentes (la superficie es homogénea) y 4) no existe interacción lateral entre moléculas adsorbidas en sitios vecinos. De esta manera, se puede obtener el modelo de adsorción planteando que en el equilibrio las velocidades de adsorción y desorción son iguales:

$$\theta = q/q_s = bp/(1+bp) \quad (1)$$

Donde:

θ : fracción de la superficie ocupada por los adsorbatos.

q : concentración del adsorbato en la fase adsorbida.

q_s : número total de sitios por unidad de peso o volumen de adsorbente, también conocida como capacidad total del adsorbente.

b : es un parámetro del modelo.

p : presión parcial del componente de interés en la fase gaseosa.

En sistemas de cromatografía líquida, donde no existe una fase gaseosa sino una líquida, se sustituye la presión parcial por la concentración en la fase líquida (C).

No todos los sistemas experimentales se ajustan correctamente al modelo de Langmuir debido a que existen múltiples factores que contribuyen a un comportamiento no-ideal, tales como: las interacciones adsorbato-adsorbato en la fase adsorbida, la heterogeneidad de la superficie adsorbente, las diferencias en el tamaño molecular de los adsorbatos, la pérdida de simetría, el agrupa-

miento o disociación de los adsorbatos, las interacciones de los componentes de la mezcla, lo que origina la formación de asociados, la solubilidad límite de los componentes en la fase líquida y la irreversibilidad en la adsorción [2- 4, 6].

El modelo competitivo de Langmuir, publicado por Schwab [7], es el más simple de todos los modelos multicomponentes.

$$q_i / q_{si} = b_i / (1 + \sum_{j=1}^n b_j C_j) \quad (2)$$

Donde:

q_i y C_i : concentraciones del componente i en el equilibrio en la fase estacionaria y en la fase móvil, respectivamente.

b : es un parámetro del modelo.

n : número de componentes.

Este modelo permite representar el equilibrio multicomponentes utilizando los coeficientes determinados para los compuestos puros. Sin embargo, se ha demostrado que cuando $q_{s,1} \neq q_{s,2}$ la ecuación no es consistente termodinámicamente [8]. En estos casos no se obtienen buenos resultados. Como alternativa puede utilizarse una ecuación obtenida por LeVan y Vermeulen [8] a partir de la teoría de la solución adsorbida (TSA):

$$q_1 = \frac{q_s b_1 C_1}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2} + \Delta_{12} \quad (3a)$$

$$q_2 = \frac{q_s b_2 C_2}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2} - \Delta_{12} \quad (3b)$$

Donde:

$$q_s = \frac{a_1 C_1 + a_2 C_2}{b_1 C_1 + b_2 C_2} \quad (3c)$$

$$\Delta_{12} = (q_{s1} - q_{s2}) \frac{b_1 b_2 C_1 C_2}{(b_1 C_1 + b_2 C_2)^2} \quad (3d)$$

$$\ln(1 + b_1 C_1 + b_2 C_2)$$

La isoterma representada en las ecuaciones (3) sólo requiere de los parámetros del modelo de Langmuir para compuestos puros.

2.1 Modelo de Jovanovic

Jovanovic [9] presentó otro modelo para representar la adsorción monocapa sobre superficies homogéneas sin interacción lateral. Éste mantiene las mismas suposiciones contenidas en el modelo de Langmuir, considerando, además, la posibilidad de contactos mecánicos entre las moléculas adsorbidas y desorbidas. El modelo se representa por la siguiente expresión:

$$\theta = 1 - e^{-a_i C_i} \quad (4)$$

El modelo competitivo Jovanovic [6] se representa por las siguientes ecuaciones:

$$\theta_1 = \frac{K_1 C_1}{K_1 C_1 + K_2 C_2} [1 - e^{-(K_1 C_1 + K_2 C_2)}] \quad (5a)$$

$$\theta_2 = \frac{K_2 C_2}{K_1 C_1 + K_2 C_2} [1 - e^{-(K_1 C_1 + K_2 C_2)}] \quad (5b)$$

Otra forma de escribir el modelo de Jovanovic, considerando que no hay dispersión en los tiempos de asentamiento de las moléculas, es la siguiente [10, 11]:

$$q_1 = A_1 \frac{e^{a_{1,1} C_1 + a_{1,2} C_2} - e^{a_{1,2} C_2}}{1 + e^{a_{1,1} C_1 + a_{1,2} C_2} - e^{a_{1,2} C_2} + e^{a_{2,1} C_1 + a_{2,2} C_2} - e^{a_{2,1} C_1}} \quad (6a)$$

$$q_2 = A_2 \frac{e^{a_{2,1} C_1 + a_{2,2} C_2} - e^{a_{2,1} C_1}}{1 + e^{a_{1,1} C_1 + a_{1,2} C_2} - e^{a_{1,2} C_2} + e^{a_{2,1} C_1 + a_{2,2} C_2} - e^{a_{2,1} C_1}} \quad (6b)$$

Donde:

A : capacidad monocapa para el componente 1 ó 2, los parámetros $a_{1,2}$ y $a_{2,1}$ representan las interacciones entre los dos componentes.

Los coeficientes $a_{1,1}$ y $a_{2,2}$ pueden obtenerse del modelo correspondiente al componente puro expresado en la ecuación (4).

Se han publicado otras versiones del modelo competitivo de Jovanovic asumiendo diferentes funciones de los tiempos de asentamiento de las moléculas adsorbidas. Por ejemplo, el modelo que se muestra a continuación considera que la distribución de tiempos de asentamiento de las moléculas de adsorbato sobre la superficie es aleatoria [11]:

$$q_1 = A_1 \frac{b_{1,1}C_1 \frac{1+b_{1,1}C_1+b_{1,2}C_2}{1+b_{1,1}C_1}}{1+b_{1,1}C_1 \frac{1+b_{1,1}C_1+b_{1,2}C_2}{1+b_{1,1}C_1} + b_{2,2}C_2 \frac{1+b_{2,1}C_1+b_{2,2}C_2}{1+b_{2,2}C_2}} \quad (7a)$$

$$q_2 = A_2 \frac{b_{2,2}C_2 \frac{1+b_{2,1}C_1+b_{2,2}C_2}{1+b_{2,2}C_2}}{1+b_{1,1}C_1 \frac{1+b_{1,1}C_1+b_{1,2}C_2}{1+b_{1,1}C_1} + b_{2,2}C_2 \frac{1+b_{2,1}C_1+b_{2,2}C_2}{1+b_{2,2}C_2}} \quad (7b)$$

Los valores de los parámetros de interacción cruzada en las ecuaciones de Jovanovic deben ser identificados a partir de datos binarios, por lo que no es posible la predicción del equilibrio binario a partir de datos de isotermas individuales. Sin embargo, Quiñones y Guiochon [12] utilizando las ecuaciones (5), obtuvieron el equilibrio multicomponentes a partir de los parámetros obtenidos del ajuste de los datos correspondientes a ensayos con compuestos puros. Los resultados en el sistema experimental analizado fueron mejores en comparación con Langmuir aunque no de forma notable.

2.2 Modelo cuadrático

Este modelo se ha empleado con más frecuencia en el caso de datos para un solo componente, aunque se conocen formas competitivas de esta isoterma. La ecuación considera que hay dos moléculas adsorbidas por sitio.

El modelo para los compuestos puros es el siguiente [13]:

$$\theta = \frac{q}{q_s} = \frac{C(b_1 + 2b_2C)}{1 + b_1C + b_2C^2} \quad (8)$$

En la ecuación (8), b_1 tiene el mismo significado que en el modelo de Langmuir, b_2 indica el efecto de la interacción de dos moléculas adyacentes. Jandera y colaboradores [13] reportan varios modelos cuadráticos.

Las isotermas competitivas del modelo cuadrático [12] se representan a continuación:

$$q_1 = \frac{a_1C_1 + a_{1,2}C_1C_2 + a_{1,1}C_1^2}{1 + b_1C_1 + b_2C_2 + b_{1,2}C_1C_2 + b_{1,1}C_1^2 + b_{2,2}C_2^2} \quad (9a)$$

$$q_2 = \frac{a_2C_2 + a_{2,1}C_1C_2 + a_{2,2}C_2^2}{1 + b_1C_1 + b_2C_2 + b_{1,2}C_1C_2 + b_{1,1}C_1^2 + b_{2,2}C_2^2} \quad (9b)$$

En estas expresiones, a_{ij} y b_{ij} son coeficientes numéricos. Los coeficientes a_i y b_i pueden determinarse de los modelos para compuestos puros de Langmuir. Los parámetros $a_{i,i}$ y $b_{i,i}$ consideran la influencia de la concentración de un componente de la mezcla binaria sobre la velocidad de desorción del otro, ambos se igualan a cero cuando se adsorbe un compuesto. Una versión simplificada de este modelo se obtiene al despreciar esta influencia [12].

$$q_1 = \frac{a_1C_1 + a_{1,2}C_1C_2}{1 + b_1C_1 + b_2C_2 + b_{1,2}C_1C_2} \quad (10a)$$

$$q_2 = \frac{a_2C_2 + a_{2,1}C_1C_2}{1 + b_1C_1 + b_2C_2 + b_{1,2}C_1C_2} \quad (10b)$$

3. Modelos de isotermas de adsorción monocapa sobre superficies homogéneas con interacción lateral

El modelo Fowler-Guggenheim (FG) [14] es el más simple de todos los que suponen interacción

lateral entre las moléculas adsorbidas. Considera que las moléculas se absorben formando una monocapa localizada sobre una superficie energéticamente homogénea. En esta superficie cada molécula interactúa con un número limitado de otras moléculas adsorbidas, distribuidas aleatoriamente sobre los sitios vecinos más próximos.

El modelo se representa por la expresión:

$$C = \frac{\theta}{K(1-\theta)} e^{ZE\theta/RT} \quad (11)$$

Donde:

K: constante de equilibrio a baja concentración.

C: concentración del compuesto en la fase líquida.

Z: número de sitios vecinos más próximos.

E: energía de interacción entre dos moléculas adsorbidas en sitios vecinos.

R: constante universal de los gases.

T: temperatura absoluta. El término $ZE\theta/RT$ se representa como $X\theta$.

La expresión sugerida por Zhu y colaboradores [15] para representar la adsorción multicomponente es la siguiente:

$$\frac{1}{C_1} \frac{\theta_1}{1-(\theta_1+\theta_2)} = K e^{X_1(\theta_1+\theta_2)} \quad (12a)$$

$$\frac{1}{C_2} \frac{\theta_2}{1-(\theta_1+\theta_2)} = K e^{X_2(\theta_1+\theta_2)} \quad (12b)$$

Los subíndices 1 y 2 se refieren al primero y segundo componente respectivamente. Las expresiones (12) son empíricas y predictivas. Dentro de este modelo la constante *K* debe ser igual para ambos compuestos, lo que no se cumple siempre.

La siguiente expresión fue desarrollada por Jaroniec y colaboradores [3]:

$$\frac{1}{C_1} \frac{\theta_1}{1-(\theta_1+\theta_2)} = K_1 e^{(X_1\theta_1+X_{12}\theta_2)} \quad (13a)$$

$$\frac{1}{C_2} \frac{\theta_2}{1-(\theta_1+\theta_2)} = K_2 e^{(X_2\theta_2+X_{21}\theta_1)} \quad (13b)$$

Donde:

X_{12} y X_{21} : coeficientes cruzados que consideran la influencia de las moléculas del segundo componente sobre el primero e inversamente.

Las ecuaciones (12a) y (12b) son equivalentes a las ecuaciones 13a y 13b cuando $K = K_1 = K_2$, $X_{12} = X_1$ y $X_{21} = X_2$.

Existen otros modelos de interacción lateral que han sido utilizados en la correlación de datos cromatográficos como los modelos de Moreau [16], Ruthven [2] y Kiselev [17, 18].

Los modelos de Moreau y colaboradores son explícitos con respecto a las concentraciones de los adsorbatos en la fase móvil, lo que permite invertir el modelo analíticamente. Cuando las interacciones adsorbato-adsorbato se desarrollan entre pares de moléculas, el modelo se representa como:

$$\theta = \frac{KC + b(KC)^2}{1 + 2KC + b(KC)^2} \quad (14)$$

Donde:

b: parámetro de interacción adsorbato-adsorbato y se define como $b = e^{-E/RT}$.

El modelo competitivo binario es:

$$\theta_1 = \frac{[K_1C_1 + b_{11}(K_1C_1)^2 + b_{12}K_1K_2C_1C_2]}{[1 + 2(K_1C_1 + K_2C_2) + b_{11}(K_1C_1)^2 + b_{22}(K_2C_2)^2 + 2b_{12}K_1K_2C_1C_2]} \quad (15a)$$

$$\theta_2 = \frac{[K_2C_2 + b_{22}(K_2C_2)^2 + b_{12}K_1K_2C_1C_2]}{[1 + 2(K_1C_1 + K_2C_2) + b_{11}(K_1C_1)^2 + b_{22}(K_2C_2)^2 + 2b_{12}K_1K_2C_1C_2]} \quad (15b)$$

Los parámetros b_{ii} son obtenidos de la correlación de los compuestos puros. El coeficiente cruzado b toma en cuenta la interacción entre ambos componentes de la mezcla dentro de la fase adsorbida y debe ser obtenido a partir de mediciones del equilibrio de adsorción binario.

En caso de suponer interacciones entre tres moléculas adsorbidas el modelo se representa como [16]:

$$\theta = \frac{KC + 2b(KC)^2 + (bKC)^3}{1 + 3KC + 3b(KC)^2 + (bKC)^3} \quad (16)$$

El mismo modelo, en el caso de adsorción de dos compuestos, tiene sólo un coeficiente cruzado que puede determinarse a partir de datos de adsorción competitivos.

$$\theta = \Theta_1/\Theta_3 \quad (17a) \quad \theta = \Theta_2/\Theta_3 \quad (17b)$$

con:

$$\begin{aligned} \Theta_1 = & K_1C_1 + 2b_{11}(K_1C_1)^2 + b_{11}^3(K_1C_1)^3 \\ & + b_{12}K_2C_2(2 + 2b_{11}K_1C_1 + b_{22}K_2C_2) \end{aligned} \quad (17c)$$

$$\begin{aligned} \Theta_2 = & K_2C_2 + 2b_{22}(K_2C_2)^2 + b_{22}^3(K_2C_2)^3 \\ & + b_{12}K_1C_1(2 + 2b_{11}K_1C_1 + b_{22}K_2C_2) \end{aligned} \quad (17d)$$

$$\begin{aligned} \Theta_3 = & 1 + 3(K_1C_1 + K_2C_2) + b_{11}(K_1C_1)^2(3 + b_{11}^2K_1C_1) \\ & + b_{22}(K_2C_2)^2(3 + b_{22}^2K_2C_2) + \\ & 3b_{12}K_1K_2C_1C_2(2 + b_{11}K_1C_1 + b_{22}K_2C_2) \end{aligned} \quad (17e)$$

Ruthven, por su parte, desarrolló un modelo que considera a las moléculas localizadas en sitios ubicados sobre la superficie del adsorbente con poco intercambio entre éstos [2]. Cada sitio sobre la superficie puede acomodar un número finito de moléculas de adsorbato. Si aloja a dos moléculas de adsorbato, el modelo es el siguiente:

$$\theta = \frac{KC + R(KC)^2}{1 + KC + (\frac{R}{2})(KC)^2} \quad (18)$$

Donde:

R : parámetro que considera la interacción adsorbato-adsorbato en un sitio.

Para la adsorción competitiva binaria los modelos son:

$$\begin{aligned} \theta_1 = & [K_1C_1 + R_{20}(K_1C_1)^2 \\ & + R_{11}(K_1C_1)(K_2C_2)] / [1 + K_1C_1 + K_2C_2 \\ & + (\frac{R_{20}}{2})(K_1C_1)^2 + (\frac{R_{02}}{2})(K_2C_2)^2 \\ & + R_{11}(K_1C_1)(K_2C_2)] \end{aligned} \quad (19a)$$

$$\begin{aligned} \theta_2 = & [K_2C_2 + R_{02}(K_2C_2)^2 \\ & + R_{11}(K_1C_1)(K_2C_2)] / [1 + K_1C_1 + K_2C_2 \\ & + \frac{R_{20}}{2}(K_1C_1)^2 + (\frac{R_{02}}{2})(K_2C_2)^2 \\ & + R_{11}(K_1C_1)(K_2C_2)] \end{aligned} \quad (19b)$$

También se ha desarrollado y empleado el modelo para representar la adsorción cuando un sitio acomoda a tres moléculas de adsorbato:

$$\theta = \frac{KC + R_2(KC)^2 + (\frac{R_3}{2})(KC)^3}{1 + KC + (\frac{R_2}{2})(KC)^2 + (\frac{R_3}{6})(KC)^3} \quad (20)$$

Donde:

R_2 y R : parámetros correspondientes a las interacciones adsorbato-adsorbato binarias y ternarias en una caja, respectivamente.

Para la adsorción de dos compuestos:

$$\begin{aligned} \theta_1 = & [K_1C_1 + R_{20}(K_1C_1)^2 + R_{11}(K_1C_1)(K_2C_2) + \\ & (\frac{R_{30}}{2})(K_1C_1)^3 + R_{21}(K_1C_1)^2(K_2C_2) + \\ & + (\frac{R_{12}}{2})(K_1C_1)(K_2C_2)^2] / P \end{aligned} \quad (21a)$$

$$\begin{aligned} \theta_2 = & [K_2C_2 + R_{02}(K_2C_2)^2 + R_{11}(K_1C_1)(K_2C_2) \\ & + (\frac{R_{03}}{2})(K_2C_2)^3 + R_{12}(K_2C_2)^2(K_1C_1) \\ & + (\frac{R_{21}}{2})(K_2C_2)(K_1C_1)^2] / P \end{aligned} \quad (21b)$$

Donde:

$$\begin{aligned} P = & 1 + K_1C_1 + K_2C_2 + (\frac{R_{20}}{2})(K_1C_1)^2 \\ & + (\frac{R_{02}}{2})(K_2C_2)^2 + R_{11}(K_1C_1)(K_2C_2) \\ & + (\frac{R_{30}}{6})(K_1C_1)^3 + (\frac{R_{21}}{2})(K_1C_1)^2(K_2C_2) \\ & + (\frac{R_{12}}{2})(K_1C_1)(K_2C_2)^2 + (\frac{R_{03}}{6})(K_2C_2)^3 \end{aligned} \quad (21c)$$

Los parámetros R_{20} , R_{02} , R_{30} y R_{03} se obtienen de la correlación de los datos de isoterma individuales. Los parámetros R_{11} , R_{21} y R_{12} representan la interacción entre ambos componentes de la mezcla en la fase adsorbida y tienen que ser obtenidos de la correlación de los datos de adsorción competitiva.

Beresin y Kiselev desarrollaron otro modelo que representa las interacciones de los adsorbatos en la capa adsorbida [17]. En el modelo de Kiselev, a diferencia de los anteriores, las interacciones entre moléculas adsorbidas son representadas por un conjunto de reacciones cuasiquímicas reversibles. Los modelos desarrollados representan la formación de asociaciones de tamaño finito e infinito entre las moléculas. Cuando se forman asociados de tamaño infinito:

$$\frac{\theta}{(1-\theta)C} = \frac{K}{[1 - KK_a(1-\theta)C]^2} \quad (22)$$

Quiñones y Guiochon [17] desarrollaron una expresión para dos componentes que considera la formación de asociados binarios:

$$\begin{aligned} \theta_1 = & \theta_A + 2\theta_{A_2} + \theta_{AB} \\ = & \theta_A + 2K_{a1}\theta_A^2 + K_m\theta_A\theta_B \end{aligned} \quad (23a)$$

$$\begin{aligned} \theta_2 = & \theta_B + 2\theta_{B_2} + \theta_{AB} \\ = & \theta_B + 2K_{a2}\theta_B^2 + K_m\theta_A\theta_B \end{aligned} \quad (23b)$$

θ_A y θ_B se obtienen a partir de las ecuaciones competitivas de Langmuir [17].

Las ecuaciones (23) no pueden ser resueltas algebraicamente sino mediante métodos numéricos. Para una mezcla binaria, que puede formar n asociados, la ecuación adquiere la forma:

$$\theta_1 = \theta_A + \sum_{i=2}^n iK_{a1}^{i-1}\theta_A^i + \sum_{j=2}^n \sum_{k=1}^{j-1} kK_m^{j-1}\theta_A^k\theta_B^{j-k} \quad (24a)$$

$$\theta_2 = \theta_B + \sum_{i=2}^n iK_{a2}^{i-1}\theta_B^i + \sum_{j=2}^n \sum_{k=1}^{j-1} kK_m^{j-1}\theta_B^k\theta_A^{j-k} \quad (24b)$$

En el caso de asociaciones de dimensiones infinitas, el modelo es:

$$\theta_1 = \frac{\theta_A}{(1-K_{a1}\theta_A)^2} + \frac{K_m\theta_A\theta_B}{(1-K_m\theta_B)(1-K_m\theta_A)^2} \quad (25a)$$

$$\theta_2 = \frac{\theta_B}{(1-K_{a2}\theta_B)^2} + \frac{K_m\theta_A\theta_B}{(1-K_m\theta_A)(1-K_m\theta_B)^2} \quad (25b)$$

4. Adsorción multicapas. Modelo de isoterma BET

El modelo de isoterma BET [19] fue desarrollado considerando que la adsorción física puede producirse con formación de múltiples capas de moléculas adsorbidas. En este tipo de adsorción no sólo existirán interacciones entre moléculas adsorbidas y la superficie adsorbente, sino también interacciones adsorbato-adsorbato. La superficie se considera homogénea:

$$q = N \frac{C_{BET}(\frac{C}{C_0})}{(1-C/C_0)(1+(C_{BET}-1)\frac{C}{C_0})} \quad (26)$$

Donde:

N , C_{BET} y C_0 : son parámetros del modelo.

Jaroniec y Madey [3] reportan el desarrollo de modelos de adsorción de gases sobre superficies heterogéneas basados en la isoterma BET. Estos se obtienen usando modelos que describen la adsorción sobre superficies heterogéneas como: Langmuir-Freundlich, Toth, Dubinin Raduskevich, Freundlich, entre otros.

5. Adsorción sobre superficies heterogéneas sin interacciones laterales

Todos los adsorbentes sólidos de importancia práctica, tales como sílica gel, óxidos de alúmina, carbón activado y zeolitas poseen estructura y superficie heterogénea. Se consideran dos clases de adsorbentes, clasificados sobre la base de la energía de adsorción, los homogéneos y los heterogéneos. Para un adsorbente homogéneo la energía de adsorción de todos los sitios disponibles es idéntica. Por el contrario, en un adsorbente heterogéneo, la energía de adsorción de una molécula dada depende de la posición de esta sobre la superficie sólida [3].

Las principales fuentes de heterogeneidad de los adsorbentes están dadas por la complejidad de la estructura geométrica y cristalográfica, así como por la composición química compleja de estos. Las causas de la heterogeneidad pueden estar dadas por: a) planos, bordes y esquinas del cristal con propiedades de adsorción diferentes, b) átomos y grupos funcionales de diferente naturaleza expuestos en la superficie y disponibles para la adsorción de moléculas de sorbato, c) irregularidades en la estructura cristalográfica de una superficie, dislocaciones, ausencias de átomos de la estructura, imperfecciones, fisuras, etc., d) impurezas fuertemente enlazadas en la superficie [3].

La ecuación fundamental en la teoría de adsorción sobre superficies heterogéneas es la siguiente:

$$\text{Donde: } \theta_t = q/q_s = \int \theta(C, \varepsilon) F(\varepsilon) d\varepsilon \quad (27)$$

$\theta_t(C)$: cobertura de la superficie global o total sobre la superficie heterogénea para el caso de adsorción de un componente puro.

$\theta(C, \varepsilon)$: isoterma de adsorción para sitios con igual energía de adsorción ε .

$F(\varepsilon)$: distribución de energía de adsorción.

5.1 Modelos simples para describir la adsorción en superficies heterogéneas sin interacción lateral

Estos modelos se basan en las mismas hipótesis de los modelos para superficies homogéneas como Jovanovic o Langmuir, pero suponen la heterogeneidad de la superficie. Un número significativo de estos modelos de isothermas globales para la adsorción de compuestos puros fueron propuestos originalmente sobre bases empíricas y semiempíricas, bajo la única premisa de describir el comportamiento de los sistemas reales. Muchos de ellos, si se realiza una selección apropiada de la función de distribución de energía, pueden obtenerse mediante la ecuación (27) empleando el modelo de Langmuir para describir la adsorción sobre los sitios de igual energía de adsorción. Los modelos desarrollados para superficies heterogéneas se reducen generalmente al modelo de Langmuir o al de Jovanovic en el caso de superficies homogéneas. A continuación se plantean varios de los modelos que responden a estas características.

5.1.1 Modelo de Freundlich

El modelo empírico de Freundlich [20] es el más conocido de los modelos de adsorción sobre superficies heterogéneas.

$$\theta_t(p) = K_F p^\gamma \quad \text{para } \gamma > 0 \quad (28)$$

Donde:

K_F : constante análoga a la constante K y γ es el parámetro de heterogeneidad.

5.1.2 Modelo Langmuir-Freundlich (LF)

La ecuación LF , a pesar de no ser consistente termodinámicamente, ha sido utilizada exitosamente para describir las isothermas de adsorción [2]. A bajas concentraciones, se redu-

ce al modelo de Freundlich y cuando la superficie es homogénea se reduce al modelo de Langmuir. El modelo matemático es:

$$\theta_i = (aC)^{\gamma} / (1 + (aC)^{\gamma}) \quad (29)$$

La ecuación (29) es una modificación del modelo de Langmuir a partir de la introducción de un término exponencial como en la expresión de Freundlich.

La propuesta de Jaroniec [3] para representar la adsorción de más de un compuesto es:

$$\theta_{i1} = \frac{a_1 C_1}{a_1 C_1 + a_2 C_2} \frac{(a_1 C_1 + a_2 C_2)^{\gamma}}{[1 + (a_1 C_1 + a_2 C_2)^{\gamma}]} \quad (30a)$$

$$\theta_{i2} = \frac{a_2 C_2}{a_1 C_1 + a_2 C_2} \frac{(a_1 C_1 + a_2 C_2)^{\gamma}}{[1 + (a_1 C_1 + a_2 C_2)^{\gamma}]} \quad (30b)$$

Otra versión competitiva del modelo Langmuir-Freundlich es [2]:

$$\theta_{i1} = \frac{(a_1 C_1)^{\gamma_1}}{1 + (a_1 C_1)^{\gamma_1} + (a_2 C_2)^{\gamma_2}} \quad (31a)$$

$$\theta_{i2} = \frac{(a_2 C_2)^{\gamma_2}}{1 + (a_1 C_1)^{\gamma_1} + (a_2 C_2)^{\gamma_2}} \quad (31b)$$

Las expresiones competitivas del modelo Langmuir-Freundlich son predictivas. Las ecuaciones (31) no requieren que $\gamma_1 = \gamma_2$.

5.1.3 Modelo Jovanovic-Freundlich (JF)

El modelo JF es semiempírico [21]. Se reduce al modelo de Jovanovic cuando la superficie es homogénea. Se representa por la ecuación:

$$\theta_i = 1 - e^{-(\alpha C)^{\gamma}} \quad (32)$$

Donde:

γ : parámetro de heterogeneidad de la superficie. α : es una constante.

Para $\gamma = 1$ el modelo se reduce a la isoterma de Jovanovic. A bajas concentraciones o bajos valores de la presión parcial, la ecuación es equiva-

lente a la isoterma de Freundlich. Esta expresión es explícita con respecto a la concentración de adsorbato en la fase estacionaria.

Una extensión de este modelo a la adsorción competitiva binaria fue obtenida siguiendo un procedimiento reportado por Jaroniec y colaboradores [3]. El modelo se plantea matemáticamente de la siguiente forma [21]:

$$\theta_{i1} = \frac{a_1 C_1}{a_1 C_1 + a_2 C_2} [1 - e^{-(a_1 C_1 + a_2 C_2)^{\gamma}}] \quad (33a)$$

$$\theta_{i2} = \frac{a_2 C_2}{a_1 C_1 + a_2 C_2} [1 - e^{-(a_1 C_1 + a_2 C_2)^{\gamma}}] \quad (33b)$$

Los números 1 y 2 representan a los componentes presentes. El modelo (33) es predictivo ya que emplea los coeficientes de las isotermas de los compuestos puros. El parámetro heterogeneidad pudiera ser el mismo para ambos componentes.

5.1.4 Modelo de Tóth

El modelo semiempírico de Tóth [3] es otra ecuación importante para describir isotermas de adsorción global.

$$\theta_i(p) = p / (b + p^{\gamma})^{1/\gamma} \quad (34)$$

Donde:

b: parámetro ajustable.

γ : parámetro de heterogeneidad.

5.1.5 Modelo Radke-Prausnitz

Este modelo empírico se propuso en el año 1972 [22]. Posee tres parámetros para describir la isoterma de un compuesto adsorbido sobre carbón activado proveniente de una solución diluida:

$$\theta_i(p) = Kp / [1 + (Kp)^{\gamma}] \quad (35)$$

Las ecuaciones FG, LF y Tóth pueden ser vistas como casos especiales de una isoterma de adsorción de cuatro parámetros propuesta por Marczewski y Jaroniec. Su forma matemática es [3]:

$$\theta_i(p) = \left[\frac{(Kp)^k}{1 + (Kp)^k} \right]^{\gamma} \quad (36)$$

Esta expresión se reduce a la de Langmuir cuando $v = k = 1$, a la generalizada de Freundlich cuando $k = 1$, a LF para $0v = k$ y a Tóth cuando $v = 1$.

5.1.6 Modelo Hines

Hines y col. desarrollaron en 1990 una isoterma global empleando al modelo de Jovanovic como isoterma de adsorción para representar los sitios con igual energía de adsorción [23].

$$\theta_i(p) = 1 - \frac{K_1 K_3}{K_3 - K_1 K_2} \left[\frac{1}{K_1 + p} - \frac{K_2}{K_3 + p} \right] \quad (37)$$

Donde:

K_1 , K_2 y K_3 : parámetros de la distribución de energía. K_2 posee usualmente un valor pequeño, por lo que si se desprecia éste, la ecuación (37) es idéntica al modelo de Langmuir.

5.1.7 Modelo UNILAN

UNILAN es otro modelo obtenido considerando que la adsorción sobre los sitios de igual energía de adsorción responde al modelo de Langmuir [24]:

$$\theta_i(p) = \frac{1}{2v} \ln \left[\frac{s + pe^{+v}}{s + pe^{-v}} \right] \quad (38)$$

Donde:

s : es un parámetro ajustable, en principio puede ser igual a $1/K$, siendo K la constante de Henry.

5.1.8 Modelo bi-Langmuir

Este modelo se aplica con éxito en la modelación de datos de adsorción de enantiómeros puros [25]. Es una extensión del modelo de Langmuir en el caso de una superficie con dos tipos independientes de sitios con diferentes energías de adsorción

$$q = \frac{aC}{1+bC} + \frac{AC}{1+BC} \quad (39)$$

La isoterma competitiva es:

$$q_i = \frac{a_i C_i}{1+b_1 C_1 + b_2 C_2} + \frac{A_i C_i}{1+B_1 C_1 + B_2 C_2} \quad (40)$$

5.1.9 Otros modelos para superficies heterogéneas sin interacción lateral

Existen otros modelos de isothermas de adsorción para superficies heterogéneas sin interacción lateral. Tal es el caso de los modelos Dubinin-Radushkevich considerada la ecuación fundamental para describir la adsorción de gases sobre sólidos porosos y microporosos, Dubinin-Astakhov que es una ecuación más general que la anterior, Redlich-Peterson, Temkin-Pyzhev y Sips [3, 24].

6. Modelos de adsorción multicomponente sobre superficies heterogéneas con interacción lateral

Este grupo de modelos considera que en la superficie heterogénea ocurren interacciones entre los adsorbatos. Como consideran la mayor cantidad de fuentes no ideales, se aproximan más al comportamiento real de un proceso de adsorción. Se obtuvieron adoptando un procedimiento propuesto por Jaroniec y Madey [3] que hace uso de un enfoque termodinámico estadístico.

6.1 Modelo Fowler-Guggenheim/Langmuir-Freundlich (FG/LF)

El modelo FG/LF, en el caso de un componente, responde a la siguiente ecuación [3]:

$$\theta_i = \frac{(aC e^{x\theta_i})^\gamma}{1 + (aC e^{x\theta_i})^\gamma} \quad (41)$$

El modelo de la isoterma multicomponente FG/LF se representa por el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\theta_{i1} = \phi_1 \frac{[a_1 C_1 e^{x_1 \theta_{i1} + x_{12} \theta_{i2}} + a_2 C_2 e^{x_{21} \theta_{i1} + x_2 \theta_{i2}}]^\gamma}{\{1 + [a_1 C_1 e^{x_1 \theta_{i1} + x_{12} \theta_{i2}} + a_2 C_2 e^{x_{21} \theta_{i1} + x_2 \theta_{i2}}]^\gamma\}} \quad (42a)$$

$$\theta_{i2} = \phi_2 \frac{[a_1 C_1 e^{x_1 \theta_{i1} + x_{12} \theta_{i2}} + a_2 C_2 e^{x_{21} \theta_{i1} + x_2 \theta_{i2}}]^\gamma}{\{1 + [a_1 C_1 e^{x_1 \theta_{i1} + x_{12} \theta_{i2}} + a_2 C_2 e^{x_{21} \theta_{i1} + x_2 \theta_{i2}}]^\gamma\}} \quad (42b)$$

Con:

$$\phi_1 = \frac{a_1 C_1 e^{x_1 \theta_{11} + x_{12} \theta_{12}}}{[a_1 C_1 e^{x_1 \theta_{11} + x_{12} \theta_{12}} + a_2 C_2 e^{x_2 \theta_{21} + x_2 \theta_{22}}]} \quad (42c)$$

$$\phi_2 = \frac{a_2 C_2 e^{x_2 \theta_{21} + x_2 \theta_{22}}}{[a_1 C_1 e^{x_1 \theta_{11} + x_{12} \theta_{12}} + a_2 C_2 e^{x_2 \theta_{21} + x_2 \theta_{22}}]} \quad (42d)$$

A pesar de que son ecuaciones no lineales de gran complejidad, el modelo está basado sólo en parámetros de isothermas de componentes puros.

6.2 Modelo Fowler-Guggenheim/ Jovanovic-Freundlich (FG/JF)

El modelo FG/JF se utilizó para desarrollar modelos que tuvieran en cuenta las posibles interacciones adsorbato-adsorbato en la monocapa. El procedimiento para su obtención coincide con el utilizado en el caso del modelo FG/LF. La isoterma para un componente es la siguiente [6]:

$$\theta_i = 1 - e^{-(aC e^{x\theta_i})^\gamma} \quad (43)$$

El modelo competitivo se representa por el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\theta_{i1} = \phi_1 \{1 - e^{[a_1 C_1 e^{x_1 \theta_{11} + x_{12} \theta_{12}} + a_2 C_2 e^{x_2 \theta_{21} + x_2 \theta_{22}}]^\gamma}\} \quad (44a)$$

$$\theta_{i2} = \phi_2 \{1 - e^{[a_1 C_1 e^{x_1 \theta_{11} + x_{12} \theta_{12}} + a_2 C_2 e^{x_2 \theta_{21} + x_2 \theta_{22}}]^\gamma}\} \quad (44b)$$

En el caso particular de una superficie homogénea, el modelo representado en la ecuación 43 se reduce a una ecuación que bien puede considerarse como un modelo Jovanovic con interacción lateral [6]:

$$\theta = 1 - e^{(KC e^{x\theta})^\gamma} \quad (45)$$

Si se asume que $X = 0$, y por tanto se desprecian las interacciones laterales, la ecuación (45) se transforma en el modelo de Jovanovic.

El modelo multicomponentes representado por las ecuaciones (44), en caso de una superficie ho-

mogénea, se reduce al modelo descrito en las ecuaciones siguientes:

$$\theta_1 = \frac{K_1 C_1 e^{x_1 \theta_1 + x_{12} \theta_2}}{[K_1 C_1 e^{x_1 \theta_1 + x_{12} \theta_2} + K_2 C_2 e^{x_2 \theta_2 + x_{21} \theta_1}] \{1 - e^{-[K_1 C_1 e^{x_1 \theta_1 + x_{12} \theta_2} + K_2 C_2 e^{x_2 \theta_2 + x_{21} \theta_1}]} \}} \quad (46a)$$

$$\theta_2 = \frac{K_2 C_2 e^{x_2 \theta_2 + x_{21} \theta_1}}{[K_1 C_1 e^{x_1 \theta_1 + x_{12} \theta_2} + K_2 C_2 e^{x_2 \theta_2 + x_{21} \theta_1}] \{1 - e^{-[K_1 C_1 e^{x_1 \theta_1 + x_{12} \theta_2} + K_2 C_2 e^{x_2 \theta_2 + x_{21} \theta_1}]} \}} \quad (46b)$$

7. Predicción del equilibrio multicomponentes a partir de datos experimentales de los compuestos puros mediante la teoría de la solución adsorbida

La TSA, fundamentada en principios termodinámicos, se emplea para predecir el equilibrio multicomponente conociendo el equilibrio de adsorción de los compuestos puros. Tiene como base la isoterma de adsorción de Gibbs. La teoría fue desarrollada inicialmente por Myers y Prausnitz [26]. Análogamente al equilibrio líquido-líquido, se asume un estado estándar en función del componente puro. Rudisill y LeVan [27] hacen un análisis del estado estándar para el tratamiento de la TSA. La principal desventaja del modelo radica en que las ecuaciones resultantes deben ser resueltas de modo iterativo lo que limita su introducción en los modelos para la simulación numérica [28].

El más simple de estos modelos es el de la solución adsorbida ideal. Éste asume un comportamiento ideal de las fases adsorbida y líquida en equilibrio (coeficiente de actividad = 1). En un inicio se desarrolló para la adsorción de gases y posteriormente se aplicó en la adsorción de sistemas líquidos diluidos.

Las ecuaciones básicas de la TSA ideal en el caso de la adsorción de gases tienen la siguiente forma:

$$P_i = \gamma_i x_i P_i^o [T, \Pi] \quad (47)$$

Donde:

p_i y x_i : presión parcial del gas y fracción molar de la fase adsorbida del componente i respectivamente.

$\gamma_i = 1$ si existe comportamiento ideal.

P_i^o : presión del gas puro en equilibrio que produce la misma presión de dispersión.

Π : presión de dispersión de la mezcla.

La presión de dispersión es la análoga bidimensional de la presión. No está sujeta a medición directa, por lo que debe ser calculada a partir de la isoterma de adsorción de Gibbs:

$$\frac{\Pi A}{RT} = \int_0^{P_i^o} \frac{n_i}{P_i} dP_i \quad (48)$$

donde n_i es la concentración en la fase adsorbida.

El número total de moles adsorbidos se calcula por medio de la siguiente expresión:

$$\frac{1}{n_{tot}} = \sum \frac{x_i}{n_i^o} \quad (49)$$

$$n_{tot} = \sum n_i \quad (50)$$

Donde:

n_i^o : cantidad específica de adsorbato a la misma presión de dispersión.

La cantidad del compuesto i en el adsorbato es $n_i = x_i n_{tot}$. Por un procedimiento de tanteo y error deben probarse diferentes valores de Π o de $\Pi A/PT$ hasta encontrar uno que satisfaga la ecuación 48 y $\sum x_i = 1$.

Frey y Rodrigues [28] propusieron dos formulaciones para esta teoría que produce relaciones explícitas de las concentraciones en la fase adsorbida. El modelo de la TSA ideal puede extenderse al modelo de la TSA Real en el caso de fases adsorbidas que exhiben desviaciones de la idealidad. Esta generalización se realiza introduciendo un coeficiente de actividad en la fase adsorbida [29]. Además, se ha ampliado la teoría

para tener en cuenta la heterogeneidad superficial [30]. Un modelo de la teoría de la solución adsorbida no ideal fue aplicado por Quiñones y colaboradores para predecir el equilibrio de adsorción de mezclas ternarias [31].

8. Modelos basados en el mecanismo de partición líquido-líquido

Se han desarrollado modelos para la cromatografía líquida de fase reversa basados en el mecanismo de partición líquido-líquido [32, 33]. Estos consideran la fase estacionaria como una fase líquida. Los líquidos más empleados para modelar los empaques de fase reversa son el 1-octanol y el hexano. Además, consideran que las moléculas de la fase líquida no penetran en la fase estacionaria y que las moléculas de la fase estacionaria no se difunden en la fase líquida. Se supone que el sistema está en equilibrio por medio de la siguiente ecuación:

$$\mu_a^0 + RT \ln x_a^s \gamma_a^s = \mu_a^0 + RT \ln x_a^m \gamma_a^m$$

Donde:

μ_a^0 representa el potencial químico del analito en estado estándar.

x_a^s, γ_a^s, x_a^m y γ_a^m : fracción molar y los coeficientes de actividad del componente de interés en la fase estacionaria y en la fase móvil, respectivamente.

T : temperatura absoluta.

R : constante universal de los gases. El método más empleado para obtener los coeficientes de actividad es el de contribución de grupos UNIFAC [34]. Este modelo proporciona una buena representación del equilibrio multisoluto a bajas concentraciones, aunque falla al describir los datos de equilibrio a altas concentraciones y para describir su dependencia con la temperatura. La pobre representación de la dependencia de los datos experimentales con la temperatura son atribuibles al modelo UNIFAC utilizado para la obtención de los coeficientes de actividad [31].

9. Utilización de los modelos de adsorción para la modelación de los procesos cromatográficos

Los modelos descritos anteriormente aportan la relación entre C y q , imprescindible para modelar los perfiles de elución o cromatogramas. Los cromatogramas se calculan utilizando los modelos ideal y semi-ideal, según la ecuación (52) [1]. El modelo ideal se obtiene despreciando la dispersión aparente, $D_{ap} = 0$.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + F \frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = D_{ap} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (52)$$

Donde:

C : concentración en la fase móvil.

q : cantidad adsorbida sobre la superficie sólida en equilibrio con C .

u : velocidad de flujo de la fase móvil.

F : = relación de fases $(1-\varepsilon_T)/\varepsilon_T$.

ε_T : porosidad total del lecho.

$D_{ap} = uL/2N$: coeficiente de dispersión aparente.

N : número de platos teóricos.

L : longitud de la columna.

Mediante la expresión (52), en sus dos variantes, se han modelado, generalmente con buenos resultados, muchos sistemas cromatográficos. También se han empleado para realizar estudios comparativos entre los diferentes modos de cromatografía líquida preparativa, para optimizar procesos cromatográficos y determinar la influencia de diferentes parámetros en el resultado del proceso [35-41]. Además, los modelos ideal y semi-ideal pueden utilizarse en estudios dirigidos a escalar procesos cromatográficos [42]. El trabajo con columnas sobrecargadas hace al escalado de la cromatografía un proceso complejo. La estrategia implementada consiste en determinar los parámetros de la isoterma en columnas analíticas y simular el proceso en grandes columnas mediante el modelo 52.

Hasta el momento, la selección de una isoterma para ajustar determinados datos de equilibrio y modelar los perfiles de elución no es una tarea trivial. Cada modelo tiene sus particularidades y responde a los diferentes criterios bajo los cuales fueron derivados. Para seleccionar una isoterma debe estudiarse la correlación de los datos experimentales a los modelos existentes. En muchas ocasiones los modelos más simples pueden ajustar correctamente el sistema bajo estudio [43].

El modelo de Langmuir, pese a ser de los más antiguos, sigue siendo uno de los más empleados para modelar el equilibrio de adsorción. El modelo permite representar los cromatogramas en poco tiempo de cálculo con los algoritmos y programas existentes y es capaz de predecir satisfactoriamente el equilibrio de adsorción de múltiples sistemas. En general, éste ajusta correctamente los datos de equilibrio de compuestos puros de bajo peso molecular en sistemas de fase reversa [44], pero falla para predecir sistemas más complejos debido a que no considera fuentes no ideales como la heterogeneidad superficial o las interacciones entre los compuestos adsorbidos. Un ejemplo de su utilización exitosa es la separación de los enantiómeros del 3-cloro1-fenil-1 propanol sobre tribenzoato de celulosa [43]. Es una ventaja que los coeficientes del modelo competitivo puedan ser determinados a partir de los datos de adsorción de los compuestos puros. Este tipo de modelos se denominan predictivos.

Otro modelo muy empleado, debido a su simplicidad, es el bi-Langmuir. La adsorción de enantiómeros sobre fases quirales construidas con proteínas inmovilizadas se representa generalmente con buenos resultados por esta expresión [45]. Este modelo representa la adsorción sobre una superficie con parches de dos tipos diferentes. También proporciona buenos ajustes de los datos de equilibrio de los isómeros del ketoprofeno [25] y de fármacos como la buspirona, doxepina y diltiazem [46].

Los modelos más complejos como FG/LF, FG/JF y algunos de los modelos de adsorción sobre superficies homogéneas con interacción lateral,

tienen el inconveniente de incluir funciones implícitas de gran complejidad respecto a la concentración de la fase adsorbida [$f(C,q) = 0$]. A pesar de utilizarse para ajustar datos experimentales cromatográficos [21], generalmente con mejores resultados que los modelos Langmuir, no se utilizan en las simulaciones debido a que incrementan excesivamente los tiempos de cálculo. Kaczmarski y Antos [47] propusieron una metodología de cálculo para resolver este inconveniente en un tiempo de cálculo prudente. Este trabajo pudiera promover la utilización de las isothermas que consideran interacciones laterales y superficies heterogéneas. El principal inconveniente continúan siendo los largos tiempos de cálculo en comparación con la utilización del modelo de Langmuir.

Al consultar los trabajos experimentales relacionados con el estudio del fenómeno de adsorción empleando diferentes solutos se observa que la mayoría de estos se dedican a la determinación experimental de isothermas de compuestos puros y en menor cantidad se publican estudios dedicados a sistemas binarios. La determinación experimental de sistemas binarios y ternarios es un proceso muy costoso, por lo que es un reto para los que trabajan en este campo lograr modelar el equilibrio multicomponente a partir de datos de adsorción de compuestos puros [1]. Nicoud y Seidel-Morgenstern [48] resumen y analizan los métodos experimentales más empleados para la determinación de isothermas de adsorción. Recientemente se publicó el primer artículo que reporta estudios para mezclas ternarias en sistemas cromatográficos [31]. Para lograr modelos confiables se necesita generar la mayor cantidad posible de datos experimentales de estos sistemas considerados más complejos.

El desarrollo de modelos predictivos es una variante económica sobre la que debe trabajarse, debido a que, hasta el momento, los resultados no han sido completamente satisfactorios [12]. Se ha encontrado que el modelo competitivo de FG y dos versiones del modelo Kiselev son, de los modelos que representan interacciones laterales en la capa adsorbida, los que predicen me-

yor este equilibrio a partir de datos de los compuestos puros [17]. Sin embargo, como no pueden invertirse analíticamente con respecto a la fase adsorbida, tienen el mismo inconveniente para la modelación cromatográfica que los modelos FG/LF y FG/JF.

Otra alternativa es el empleo de TSA. Su uso posibilita obtener los datos multicomponentes con menor trabajo experimental. A pesar de que tienen que ser resueltos a través de iteraciones son utilizados, generalmente, con resultados favorables y buenos ajustes en la modelación de los perfiles [31].

Por otra parte, los modelos que consideran la adsorción con formación de varias capas, como el BET, no se emplean para ajustar datos cromatográficos. Aunque es importante destacar su uso para determinar el área superficial de los adsorbentes y comparar las capacidades de adsorción.

10. Conclusiones

En este trabajo se ha hecho una revisión de los modelos de adsorción más utilizados y publicados en la literatura hasta la fecha. Tomando en cuenta los diferentes criterios sobre los mecanismos de la adsorción, estos modelos se clasifican en:

- Modelos de adsorción sobre superficies homogéneas, con interacción lateral y sin ella.
- Modelos multicapas
- Modelos sobre superficies heterogéneas, con interacción lateral y sin ella.
- Modelos basados en la TSA.
- Modelos basados en el mecanismo de partición líquido-líquido.

De los modelos desarrollados el modelo de Langmuir y los derivados de él continúan siendo los más empleados. No obstante, para el tratamiento de sistemas complejos los modelos de superficies heterogéneas con interacción lateral y

de la TSA comienzan a desempeñar un papel importante al garantizar mejor predicción del comportamiento del proceso de sorción. Se continúa trabajando en el establecimiento de modelos para la descripción de la adsorción multicomponentes a partir de los datos de las isothermas de adsorción de los compuestos puros, lo que es de vital importancia, dados los altos costos de las determinaciones experimentales de las isothermas de adsorción en sistemas multicomponentes.

Referencias

1. Guiochon, G. et al. A.M. *Fundamentals of Nonlinear and Preparative Chromatography*. Academic Press. Boston, 1994.
2. Ruthven, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Wiley-Interscience. New York. NY. 1984.
3. Jaroniec M. Madey R. *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids*. Elsevier Amsterdam. 1998.
4. Valenzuela, D. P. and Myers, A. L. *Adsorption Equilibrium Data Handbook*. Prentice Hall. Englewood Cliffs. N. J. 1989.
5. Langmuir, I. "The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids". *J. Am. Chemical. Soc.*, 38, 2,221, 1916.
6. Quiñones, I. and Guiochon, G. "Extension of a Jovanovic-Freundlich isotherm model to multicomponent adsorption on heterogeneous surfaces". *J. Chromatogr. A*. 796, 15, 1998.
7. Schwab, G. M. *Ergebnisse der exacten Naturwissenschaften*, Vol. 7. Springer, Berlin, 1928. p. 276.
8. LeVan, M.D. and Vermeulen, T. "Binary Langmuir and Freundlich Isotherms for Ideal Adsorbed Solutions". *J. Phys. Chemical*. 85, 3247, 1981.
9. Jovanovic, D.S. *Physical adsorption of gases*. *Kolloid Z.*, 235, 1203, 1969.
10. Popa, V. and Segal, E. *Adsorption of gaseous mixtures within the framework of Jovanovic model*. *Rev. Roum. Chim.* 21, 977, 1976.
11. Vlad, M. and Segal, E. *A kinetic analysis of Langmuir model for adsorption within the frame work of Jovanovic theory: A generalization of the Jovanovic isotherm*. *Surface Sci.*, 79, 608, 1979.
12. Quiñones, I. and Guiochon, G. "Application of different isotherm models to the description of single-component and competitive adsorption data". *J. Chromatogr. A*, 734, 83, 1996.
13. Jandera, P. et al. "Fitting competitive adsorption isotherms to the distribution data in normal phase systems with binary mobile phases". *J. Chromatogr. A*, 831, 131, 1999.
14. Fowler, R. H. and Guggenheim, E. A. *Statistical Thermodynamics*. Cambridge University Press: Cambridge, U. K. 1960.
15. Zhu, J. et al. "Comparison of various isotherm model for predicting competitive adsorption data". *J. Chromatogr. A.*, 552, 71, 1991.
16. Moreau, M. et al. *Adsorption isotherm model for multicomponent adsorbate-adsorbate interactions*. *J. Colloid Interface Sci.* 141, 127, 1991.
17. Quiñones, I. and Guiochon, G. *Isotherm Models for Localized Monolayers with Lateral Interactions. Application to Single-Component and Competitive Adsorption Data*. *Langmuir*, 12, 5,433, 1996.
18. Berezin, G. I. and Kiselev, A. V. *Adsorbate-adsorbate association on a homogeneous surface of a nonspecific adsorbent*. *J. Colloid Interface Sci.* 38, 227, 1972.
19. Brunauer, S. et al. *Adsorption of gases in multimol. Layers*. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309, 1938.
20. Freundlich, H. *Adsorption in Solution*. *Phys. Chemie*, 57, 384, 1906.
21. Quiñones, I. and Guiochon, G. *Derivation and Application of a Jovanovic-Freundlich Isotherm Model for Single-Component Adsorption on Heterogeneous Surfaces*. *J. Colloid Interface Sci.*, 183, 57, 1996.
22. Radke, C.J. and Prausnitz, J. "Thermodynamics of Multisolute Adsorption from Dilute Liquid Solutions" *En: AIChE Journal*, 18, 761, 1972.
23. Hines, A. L. et al. *A New Isotherm for Adsorption on Heterogeneous Adsorbents*. *Sep. Sci. Technol.* 25, 869, 1990.
24. Honig, J. M. and Reyerson, L. H. "Adsorption of Nitrogen, Oxygen, and Argon on Rutile at Low Temperatures; Applicability of the concept of Surface Heterogeneity". *J. Phys. Chemical*. 56, 140, 1952.
25. Charton, F. et al. "Modeling of the adsorption behavior and the chromatographic band profiles of enantiomers. Behavior of methyl mandelate on immobilized cellulose". *J. Chromatogr. A.*, 630, 21, 1993.
26. Myers, A., Prausnitz, J. "Thermodynamics of mixed gas adsorption". *AIChE. J.* 11, 121, 1965.
27. Rudisill, E.N., LeVan D. "Standard States For The Adsorbed-Solution Theory" *en: Chemical Engineering Science*, 47, 5, 1992.
28. Frey, D. D., Rodrigues, A. E. *Explicit Calculation of Multicomponent Equilibria for ideal Adsorbed Solutions*. *AIChE J.*, 40, 1, 1994.

29. Talu, O., Zwiebel, I. "Multicomponent Adsorption Equilibria of Nonideal Mixtures". *AICHE J.* 32, 1.263, 1986.
30. Valenzuela, D. P. et al. "Adsorption of gas mixtures: effect of energetic heterogeneity". *AICHE, J.* 34, 397, 1988.
31. Quiñones, I. et al. "Multisolute adsorption equilibria in a reversed-phase liquid chromatography system" *Chemical Engineering Science* 55, 909, 2000.
32. Dasko, L. "Application of the UNIFAC method for assessment of retention in reversed-phase liquid chromatography". *J. Chromatogr. A.*, 543, 267, 1991.
33. Park, J. H. et al. "UNIFAC model as a heuristic guide for estimating retention in reversed-phase liquid chromatography". *J. Chromatogr. A.*, 656, 69, 1993.
34. Hansen, H.K. et al. Vapor-Liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision and extension. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 30, 2.352, 1991.
35. Guan, H. et al. "Modeling the influence of the experimental conditions on the separation of the components of a binary mixture in isocratic overloaded elution preparative chromatography" *J. Chromatogr. A.* 734, 49, 1996.
36. Katti, A.M, Guiochon, G. "Quantitative comparison between the experimental band profiles of binary mixtures in overload elution chromatography and their profiles predicted by the semi-ideal model" *J. Chromatogr. A.* 499, 21, 2000.
37. Golshan-Shirazi, S., Guiochon, G. "Theory of optimization of the experimental conditions of preparative elution chromatography: optimization of the column efficiency". *Analytical Chemistry*, 61, 1638, 1989.
38. Zenhausern, R., Rippin, D. "Modelling and simulation of multicomponent nonlinear chromatography". *Computers Chem. Engng.* 22, 259, 1998.
39. Jacobson, S. et al. "Isotherm Selection for Band Profiles Simulations in Preparative Chromatography". *AICHE Journal*, 37, 836, 1991.
40. Felinger, A., Guiochon, G. "Comparing the optimum performance of the different modes of preparative liquid chromatography". *J. Chromatogr. A.* 796, 59, 1998.
41. Sajonz, P. et al. "Influence of the concentration dependence of the mass transfer properties on chromatographic band profiles. Accuracy of the determination of isotherm data by frontal analysis". *J. Chromatogr. A.* 731, 1, 1996.
42. Heuer, C. Et al. "Scale-up in preparative chromatography". *J. Chromatogr. A.* 752, 19, 1996.
43. Cherrak, D. E. et al. "Adsorption behavior and prediction of the band profiles of the enantiomers of 3-chloro-1-phenyl-1-propanol. Influence of the mass transfer kinetics". *J. Chromatogr. A.* 877, 109, 2000.
44. Jandera, P., Komers, D. "Fitting competitive adsorption isotherms to the experimental distribution data in reversed-phase systems". *J. Chromatogr. A.* 762, 3, 1997.
45. Fornstedt, T. et al. "Experimental and Theoretical Study of the Adsorption Behavior and Mass Transfer Kinetics of Propranolol Enantiomers on Cellulose Protein as the Selector". *Anal. Chemical.* 68, 2.370, 1996.
46. Quiñones, I. et al. "Adsorption equilibria and overload band profiles of basic drugs in reversed-phase system". *J. Chromatogr. A.* 877, 1, 2000.
47. Kaczmaski, K., Antos, D. "Calculation of Chromatographic Band Profiles with an implicit isotherm". *J. Chromatogr. A.* 862. 1, 1999.
48. Nicoud, R. M., Seidel-Morgenstern, A. "Adsorption Isotherms: Experimental Determination and Application to Preparative Chromatography". *Isolation and Purification*, 2, 165, 1996.