

Vuelve a aparecer esta sección en la revista. Su objetivo es recibir y dispersar propuestas para abordar los temas de enseñanza de la química en forma integral, buscando relacionar los tres ejes centrales sobre los que se construye la ciencia de hoy: teoría, experimento y simulación.

Sobre adsorción

Iván Tubert y Vicente Talanquer*

Abstract

The problem of adsorption on a solid substrate is reviewed in the context of an integral educational approach: "To know, To do, To simulate". The basic physicochemical principles of adsorption from a vapor or a liquid solution are presented, as well as a simple experiment on the subject and its corresponding computer simulation.

Para saber...

La adsorción es un fenómeno fisicoquímico de gran importancia, debido a sus aplicaciones múltiples en la industria química y en el laboratorio. En particular, resulta fundamental en procesos químicos que son acelerados por la presencia de catalizadores cuyo estado de agregación es distinto al de los reactivos. Este tipo de catálisis heterogénea se utiliza en procesos como la pirólisis del petróleo, el proceso Haber para la síntesis de amoníaco (catalizador de Fe), la fabricación de ácido sulfúrico (con V_2O_5) y nítrico (con Pt/Rh), la hidrogenación catalítica de aceites y grasas (con Pt/Pd), y muchos más. Otro ejemplo lo encontramos en los convertidores catalíticos de los automóviles, donde los contaminantes se adsorben sobre catalizadores de Pt/Pd. Incluso a nivel biológico, el primer paso en el proceso de catálisis enzimática es la adsorción del sustrato sobre la superficie de la enzima que se encuentra en suspensión coloidal (Atkins, 1991; Greenwood, 1984; Snyder, 1995; West, 1956).

En cromatografía de líquidos y gases la adsorción se utiliza para separar los componentes de una mezcla. Esta separación se basa en los diferentes grados de interacción de cada compuesto con el adsorbente. El mismo principio está detrás del funcionamiento de filtros de uso doméstico e industrial, desde el extractor de la cocina hasta las mascarillas antigases (Christian, 1994; Glasstone, 1968).

La adsorción de gases sobre carbón de madera fue observada por primera vez por C. W. Scheele (químico sueco, descubridor del cloro) en 1773, aunque los primeros estudios sistemáticos fueron realizados por T. de Saussure en 1814. La adsorción de sustancias en disolución se conoce por lo menos desde 1785, por los trabajos de T. Lowitz (Glasstone, 1968).

Durante la adsorción de un gas o de un soluto en disolución, sus partículas se acumulan sobre la superficie de otro material. La sustancia que se adsorbe se denomina

adsorbato y el material sobre el que lo hace es el *adsorbente* (el proceso inverso a la adsorción se conoce como *desorción*). La adsorción se distingue de la *absorción* en que esta última implica la acumulación de la sustancia absorbida en todo el volumen del adsorbente, no solamente en su superficie.

En general se identifican dos tipos básicos de adsorción: la adsorción física, o *fisiadsorción* y la adsorción química, o *quimiadsorción*. La diferencia entre ellas radica en el tipo de interacciones entre el adsorbente y el adsorbato. En la adsorción física las interacciones predominantes son de tipo van der Waals, mientras que en la adsorción química las interacciones semejan enlaces químicos. Esto da lugar a entalpías de adsorción muy diferentes: alrededor de -20 kJ/mol para la fisiadsorción y cerca de -200 kJ/mol para la quimiadsorción (Atkins, 1991).

La formación de enlaces durante la adsorción química hace que el proceso sea más selectivo, es decir, que dependa marcadamente de la naturaleza de las sustancias involucradas. El helio, por ejemplo, no se adsorbe químicamente sobre una superficie ya que no forma enlaces ni compuestos. Es común que la interacción química entre el adsorbente y el adsorbato produzca cambios en la estructura de los compuestos involucrados. Esto puede modificar su reactividad y de ello depende la capacidad catalítica del adsorbente.

La cantidad de material adsorbido en un sistema depende de la temperatura y la presión o la concentración del adsorbato. Si la temperatura se mantiene constante durante

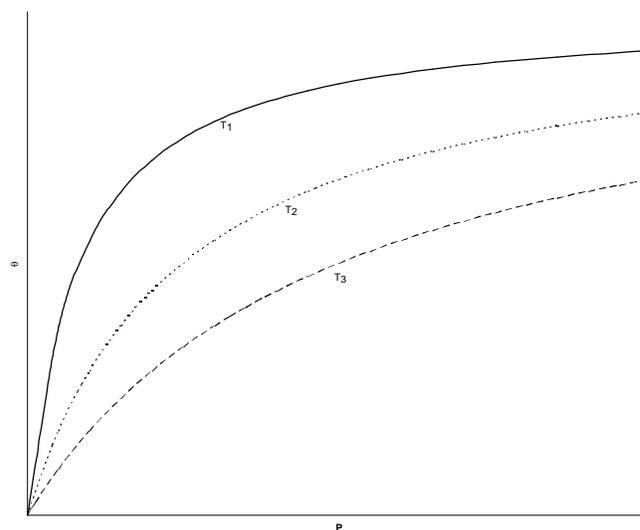


Figura 1. Isothermas de adsorción a diferentes temperaturas. T_1 es la temperatura más baja, θ representa el grado de adsorción.

* Facultad de Química, UNAM, 04510, México, D. F.

Recibido: 25 de junio de 1997; aceptado: 2 de agosto de 1997.

el experimento, el grado de adsorción puede estudiarse como función de la presión o la concentración y generar así lo que se conoce como la isoterma de adsorción (figura 1).

Cuando el proceso dominante es la fisisorción, las características cualitativas de las isotermas de adsorción de diversos materiales son muy similares. De hecho, los resultados de la adsorción de solutos diversos se ajustan bastante bien, en un intervalo restringido de concentraciones (m), a los que predice la siguiente ecuación empírica, propuesta en 1909 por Freundlich:

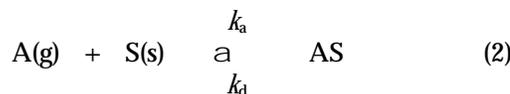
$$N = c_1 m^{c_2} \quad (1)$$

donde N es la cantidad de sustancia adsorbida por gramo de adsorbente y c_1 y c_2 son constantes experimentales sin ningún significado físico (c_2 es siempre mayor que 1, y usualmente se encuentra entre 2 y 4) (Glasstone, 1968).

En 1916, Langmuir desarrolló un modelo simple para tratar de predecir el grado de adsorción de un gas sobre una superficie como función de la presión del fluido. En este modelo se supone que:

- 1) el adsorbato forma una capa monomolecular sobre la superficie;
- 2) todos los sitios de la superficie son equivalentes;
- 3) no hay interacción entre las partículas adsorbidas y
- 4) las moléculas adsorbidas no tienen movimiento sobre la superficie (Daniels, 1984).

En el modelo de Langmuir se propone el siguiente esquema dinámico para representar la adsorción:



donde A simboliza al adsorbato gaseoso, S al adsorbente sólido, y AS al complejo adsorbente-adsorbato. Los procesos de adsorción y desorción están caracterizados por el valor de las constantes de rapidez k_a y k_d , respectivamente. Si se define la variable θ como la fracción de la superficie cubierta, o grado de recubrimiento (θ siempre está entre 0 y 1), y se asume que la rapidez de adsorción $(d\theta/dt)_a$ es proporcional a la presión del gas y a la fracción descubierta de la superficie, se tiene:

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_a = k_a p (1 - \theta) \quad (3)$$

Durante la desorción, la rapidez del proceso $(d\theta/dt)_d$ debe ser entonces proporcional al grado de recubrimiento de la superficie:

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_d = k_d \theta \quad (4)$$

En el equilibrio dinámico la rapidez de ambos procesos se iguala $(d\theta/dt)_a = (d\theta/dt)_d$, de donde resulta que:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad (5)$$

y la constante $K = k_a/k_d$ determina el estado de equilibrio a una presión dada. Esta relación da lugar a la conocida isoterma de Langmuir, que tiende a ajustarse a los datos experimentales mejor que la isoterma de Freundlich.

Como la adsorción es un proceso exotérmico, el incremento de temperatura favorece la desorción del adsorbato y θ disminuye si se mantiene la presión constante. En algunos sistemas la fisisorción es el proceso dominante a bajas temperaturas, mientras la adsorción química se manifiesta a altas temperaturas. Tal es el caso de la adsorción de hidrógeno sobre níquel (Glasstone, 1968).

Experimentar...

El fenómeno de adsorción puede estudiarse con relativa facilidad en el laboratorio. Para ello se han desarrollado métodos diversos entre los que se encuentran los métodos de flujo, la desorción súbita (o "flash"), la gravimetría y los métodos con trazadores radiactivos (Atkins, 1991).

Una de las técnicas más sencillas para analizar el grado de adsorción de un material sobre un adsorbente consiste en trabajar con disoluciones del adsorbato a diferentes concentraciones. El problema se reduce entonces a comparar la concentración del soluto antes y después de llegar al equilibrio con el adsorbente. Estas concentraciones se pueden determinar de varias maneras: las más comunes son la titulación y la espectrofotometría (Potgeiter, 1991; Shoemaker, 1972). El método permite trabajar con adsorbentes distintos como carbón activado, gel de sílice, alúmina, zeolitas, y también el uso de diversos disolventes. Para ilustrar los principios en que se basa, aquí describimos el procedimiento y los resultados obtenidos para el caso particular de la adsorción de ácido acético en disolución acuosa sobre carbón activado.

El trabajo se inicia preparando disoluciones de ácido acético con las siguientes concentraciones aproximadas: 0.15 M, 0.12 M, 0.09 M, 0.06 M, 0.03 M, y 0.015 M, las cuales se valoran con una disolución de hidróxido de sodio estándar (0.0961 M, en nuestro caso) con el fin de determinar su concentración exacta (C_0).

Posteriormente se toman alícuotas de 100 mL, medidas con exactitud, que se colocan en seis matraces de 125 mL y en cada uno de ellos se agrega 1.0 g de carbón activado. Estas disoluciones se dejan reposar durante un día y después se filtran, desechando los primeros 10 mL de filtrado (esto se recomienda porque el ácido acético puede ser adsorbido

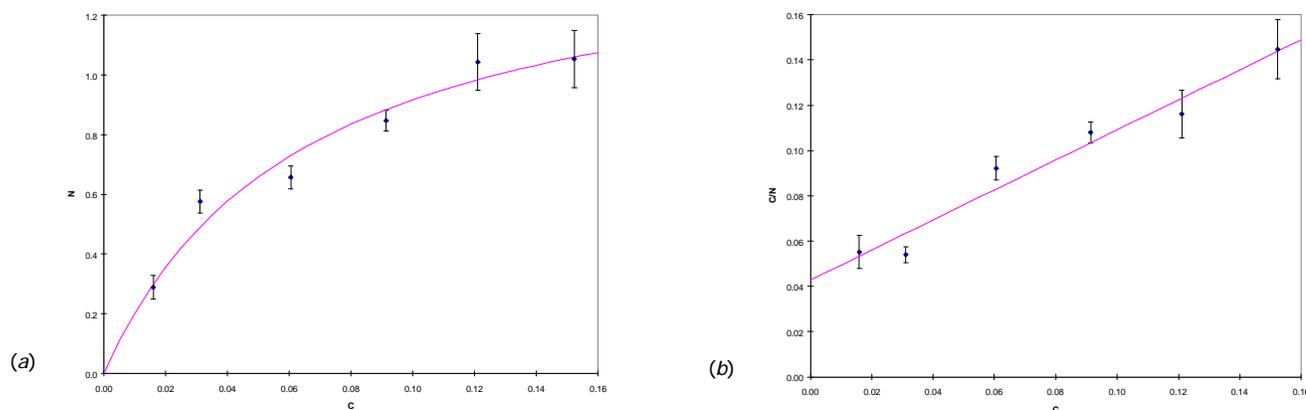


Figura 2. Resultados experimentales. a) isoterma de adsorción del ácido acético sobre carbón activado. Se muestra la isoterma de Langmuir que mejor se ajusta a los datos. b) Gráfica de C/N vs. C . Se muestra la recta que mejor se ajusta a los datos.

sobre el papel). Las disoluciones filtradas se valoran de nuevo con hidróxido de sodio para determinar la concentración de equilibrio C .

A partir de la diferencia de concentraciones inicial (C_0) y final (C) de ácido acético en cada matraz, el volumen de disolución empleado (100 mL) y la masa de carbón activado utilizada (m_c) se puede calcular N , que es el número de moles adsorbidos por gramo de adsorbente:

$$N = 0.1 \times \frac{C_0 - C}{m_c}$$

Si suponemos que N_{\max} es la cantidad máxima de adsorbato que se puede adsorber en un gramo de carbón activado, el grado de recubrimiento θ resulta ser $\theta = N/N_{\max}$. En estas condiciones, la isoterma de Langmuir (ec. 5) puede reescribirse de la siguiente forma:

$$N = \frac{N_{\max} KC}{1 + KC} \quad (6)$$

y reorganizarse como:

$$\frac{C}{N} = \frac{C}{N_{\max}} + \frac{1}{KN_{\max}} \quad (7)$$

Si el sistema sigue el comportamiento descrito por la isoterma de Langmuir, la gráfica del cociente C/N como función de la concentración de equilibrio C debe dar una línea recta de pendiente $1/N_{\max}$ y ordenada al origen $1/KN_{\max}$.

Los resultados de nuestro experimento se resumen en la tabla 1. La isoterma de adsorción experimental (N vs. C) se presenta en la figura 2a, junto con los valores predichos por la isoterma de Langmuir (ec. 6) para las constantes N_{\max} y K determinadas experimentalmente. Estos parámetros

pueden obtenerse de la representación gráfica en la figura 2b (C/N vs. C), la cual se aproxima a una recta. La regresión lineal de los datos indica que para este caso $N_{\max} = 1.51$ mmol/g y $K = 15.5$ mmol⁻¹.

Si se conoce el área que ocupa cada molécula de ácido acético sobre la superficie del adsorbente es posible calcular el área específica del carbón activado (el área específica es el área superficial total de un gramo de adsorbente). Se sugiere asumir un área $\sigma = 2.1 \cdot 10^{-19}$ m² (21 Å²) por cada molécula adsorbida (Shoemaker, 1972). El área total por gramo se calcula como $A = N_{\max} N_0 \sigma$, donde N_0 es el número de Avogadro. En nuestro experimento obtuvimos un área específica de 191 m²/g. Este valor se encuentra dentro del intervalo usual para adsorbentes constituidos por partículas pequeñas y porosas, entre 10 y 1 000 m²/g (Shoemaker, 1972).

Aunque en general el método descrito introduce cierta incertidumbre en la determinación de N , debido a que la diferencia $C_0 - C$ es muy pequeña, los resultados a los que da lugar permiten analizar la dependencia del grado de

Tabla 1. Resultados experimentales. C_0 , concentración inicial; C , concentración al equilibrio; m_c , masa de carbón activado; N , cantidad de ácido acético adsorbido por gramo de carbón.

C_0 (mol/L)	C (mol/L)	m_c (g)	N (mmol/g)
0.1523	0.1417	1.004	1.05
0.1211	0.1105	1.014	1.04
0.0914	0.0823	1.078	0.85
0.0605	0.0538	1.024	0.66
0.0311	0.0254	1.000	0.58
0.0160	0.0131	0.998	0.29

adsorción de un material con su concentración y los alcances del modelo de Langmuir para representar su comportamiento.

...Y simular

La simulación computacional del modelo de Langmuir para la adsorción de un gas o un soluto sobre una superficie sólida puede realizarse haciendo uso de un autómata celular (Dewdney, 1989). El lector puede encontrar aquí el listado del programa computacional en BASIC que le corresponde. Esta simulación permite observar como se modifica el grado de adsorción como función de la presión P (o la concentración C) del adsorbato y de la constante de equilibrio de adsorción K para el sistema. Además, muestra directamente en la pantalla de la computadora los cambios en el tiempo que sufre la superficie adsorbente del modelo.

Para entender los principios en que se basa esta simulación, imaginemos que se representa la superficie del adsorbente como una caja cuadrada plana dividida en $N_c \times N_c$ celdas en cada una de las cuales se puede adsorber una partícula. Si se elige un sistema de coordenadas cartesianas, es posible establecer el estado en que se encuentra la celda de la posición (I, J) asignándole un valor a la variable CEL(I, J). Por ejemplo, CEL(I, J) = 1 si hay una partícula adsorbida y CEL(I, J) = 0, si la celda está vacía. De esta manera se define la condición inicial en el programa anexo, la cual corresponde al caso en el que todas las celdas de la superficie están vacías.

Dame la presión de trabajo y la constante de equilibrio? 1, 1

Grado de adsorción:
 Simulación = 0.498
 Langmuir = 0.500



Figura 3. Despliegue en la pantalla del resultado del programa de simulación descrito en el texto. Se muestran los resultados para el caso $K = 1$ y $P = 1$.

Para continuar con la simulación es necesario establecer los valores para la presión P y la constante de equilibrio K con los que se realizará el cálculo. Estas cantidades determinan la probabilidad de que una partícula del adsorbato se adsorba o desorba en alguna celda de la superficie. En el modelo de Langmuir la probabilidad de adsorción P_a está dada por $P_a = K_a * K_p$ donde $K_a = K/(1+K)$ y $K_p = P/(1+P)$, y la de desorción $P_d = (1 - K_a) * (1 - K_p)$ (Daniels, 1984).

Una vez establecidas las condiciones de trabajo se procede a analizar cómo evoluciona el autómata celular en el tiempo. Para ello se visita cada celda del sistema y se analiza la probabilidad de que ocurra un evento. Esto se lleva a cabo eligiendo un número al azar (A) entre 0 y 1 y comparando su valor con las probabilidades de adsorción P_a y desorción P_d . Si la celda visitada está vacía y $P_a > A$ se permite la adsorción de una partícula. Si la celda ya estaba llena y $P_d > A$, se permite que la partícula se desorba.

El procedimiento descrito se repite con todas las celdas del sistema hasta completar una unidad de tiempo T. Al terminar el recorrido se calcula el grado de adsorción para esta configuración [TETA / (Nc * Nc) en el programa] y se representa gráficamente el estado de la superficie. En esta representación cada partícula adsorbida aparece como una celda cuadrada de color blanco en la pantalla de la computadora (figura 3).

El programa genera un total de Nt configuraciones distintas y determina el grado de adsorción en cada una de ellas; finalmente evalúa el grado de adsorción promedio para las condiciones en que se realiza la simulación (variable SIM). Esta cantidad se compara con la predicción teórica para θ (ec. 5) en el modelo de Langmuir (variable LANG en el programa). Ambos resultados aparecen desplegados en la pantalla (figura 3).

El autómata celular que aquí se presenta puede ser modificado con relativa facilidad para observar el efecto de variables diversas. ¿Cómo cambian los resultados si se modifica el número de celdas en la superficie N_c ? ¿Qué efecto tiene considerar un mayor o menor número de configuraciones Nt al evaluar el grado de adsorción promedio? ¿Qué sucede si la probabilidad de adsorción y desorción de una partícula depende del número de partículas vecinas que la rodean? Este último caso es de gran interés pues permite analizar el efecto de las interacciones moleculares entre las partículas adsorbidas (Adamson, 1990).

Una simulación computacional como ésta ofrece la oportunidad de construir un modelo sencillo para tratar de reproducir los resultados de un experimento, o bien poner a prueba las predicciones de un modelo teórico. En ambos casos se trata de una herramienta educativa muy poderosa, pues obliga a discriminar los factores físicos que determinan el comportamiento de un sistema. Para construir un progra-

ma de simulación sencillo es necesario tener una imagen física clara de lo que está pasando en la realidad, para así realizar el mejor bosquejo posible. Es un verdadero reto a nuestra capacidad de análisis y de síntesis. ■

Bibliografía

- Adamson, A.W., *Physical Chemistry of Surfaces*, 5ª edición, John Wiley and Sons, EUA, 1990.
- Atkins, P.W., *Fisicoquímica*, 3ª edición, Addison-Wesley Iberoamericana, EUA, 1991.
- Christian, G.D., *Analytical Chemistry*, 5ª edición, John Wiley and Sons, EUA, 1994.
- Daniels, F., *Fisicoquímica Versión SI*, CECSA, México, 1984.
- Dewdney, A.K., "Computer Recreations: A Cellular Universe of Debris, Droplets, Defects and Demons", *Scientific American*, **261**[2] 102-105 (1989).
- Glasstone, S., *Tratado de Química Física*, séptima edición, Ediciones Aguilar, Madrid, 1968.
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A., *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Cambridge, 1984.
- Potgeiter, J.H., "Adsorption of Methylene Blue on Activated Carbon", *J. Chem. Educ.*, **68**[4] 349-350 (1991).
- Shoemaker, D.F., *Experiments in Physical Chemistry*, McGraw Hill, 1972.
- Snyder, C.H., *The Extraordinary Chemistry of Ordinary Things*, 2ª edición, John Wiley and Sons, EUA, 1995.
- West, E.S., *Textbook of Biophysical Chemistry*, 2ª edición, MacMillan Co., Nueva York, 1956.



SIMULACIÓN COMPUTACIONAL: ADSORCIÓN SOBRE UNA SUPERFICIE SÓLIDA

```

SCREEN 2
Nc=25 : Nt=100
DIM CEL(Nc, Nc)
WINDOW (-1,-1)-(3*Nc/2,3*Nc/2)
LINE (-0.1, -0.2)-(Nc+0.1, Nc+0.1),, B

REM      "Condiciones iniciales "
FOR I=1 TO Nc
  FOR J=1 TO Nc
    CEL(I, J)=0
  NEXT J
NEXT I

INPUT "Dame la presión de trabajo y la constante
de equilibrio "; P, K
Ka=K / (1+K): Kp=P / (1+P)
Pa=Ka*Kp: Pd=(1-Ka)*(1-Kp)

REM      "Evolución temporal "
TETAM=0
FOR T=1 TO Nt
  TETA = 0
  FOR I = 1 TO Nc
    FOR J = 1 TO Nc
      A = RND
      IF (CEL(I, J) = 0 AND A<Pa) THEN CEL(I,J)
        =1: ELSE IF (CEL(I, J)=1 AND A<Pd) THEN
          CEL(I, J)=0
      TETA=TETA+CEL(I,J)
    NEXT J
  NEXT I
  TETAM=TETAM+TETA/(Nc*Nc)

REM      "Representación gráfica "
FOR I=1 TO Nc
  FOR J=1 TO Nc
    IF CEL(I, J)=0 THEN LINE (I-1, J-1)-(I, J),
0, BF:ELSE LINE(I-1, J-1)-(I, J),, BF
  NEXT J
NEXT I

NEXT T

REM      "Cálculo del grado de adsorción "
SIM=TETAM/Nt
LANG= K*P/(1+K*P)
LOCATE 3,7: PRINT "Grado de adsorción: "
LOCATE 4,9: PRINT USING "Simulación = #.### ";SIM
LOCATE 5,9: PRINT USING "Langmuir = #.### ";LANG
END

```