



Universidad
de Oviedo

EXPERIMENTACIÓN
EN QUÍMICA



EUITIG

INGENIERO TÉCNICO EN QUÍMICA INDUSTRIAL

PRÁCTICA Nº 12

Apellidos y Nombre:

Grupo:_____.

Apellidos y Nombre:

Pareja:_____.

Química de Superficies: Adsorción de Ácido Acético sobre Carbón Activo

OBJETIVOS: Adquisición y comprensión de algunos conceptos ligados a la **Química de Superficies: adsorción e isothermas de adsorción**. Determinación experimental del **área superficial** de una muestra de carbón activo.

MATERIAL

1 bureta de 50 mL
1 pipeta de 10 mL
2 probetas de 100 mL
2 vasos de precipitados de 100 mL
1 vaso de precipitados de 250 mL
6 matraces Erlenmeyer de 250 mL con tapón
2 matraces Erlenmeyer de 100 mL
Cuentagotas, varilla, embudo y pera de pipetas.
Papel de filtro Albet-135.

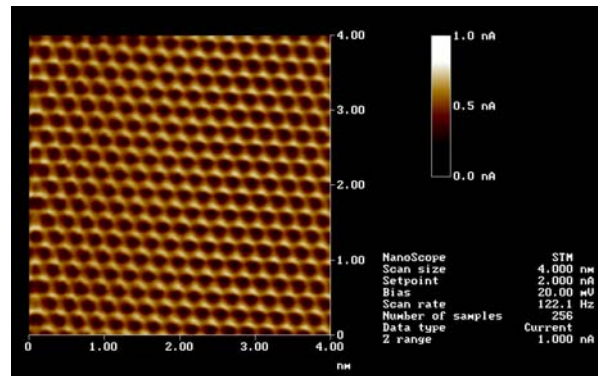
REACTIVOS

NaOH 1.0 M
Ácido Acético 0.5 M
Carbón vegetal activo (charcoal)
Fenolftaleína

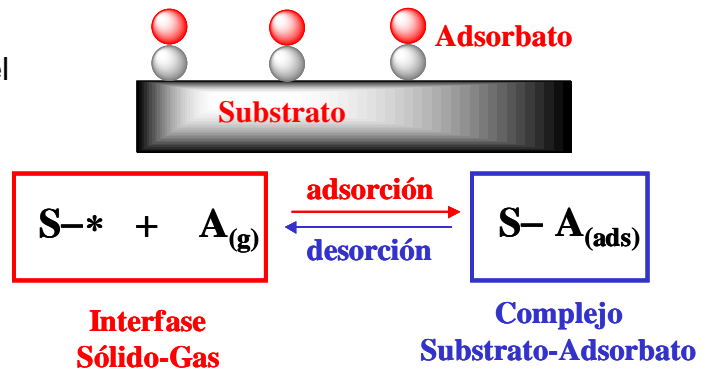
Adsorción

La **adsorción** es el fenómeno de concentración de una especie química en una **interfase**. El término adsorción tiene un significado en ocasiones **estructural** y en otras **dinámico** (proceso de adsorción). El estudio y determinación de la adsorción está relacionado con múltiples aplicaciones: la catálisis heterogénea, la preparación de nuevos materiales, la nanotecnología, los procesos electroquímicos, los análisis cromatográficos, el tratamiento de residuos contaminados, etc. En realidad, en la era de la microelectrónica y nanotecnología, la **Química de Superficies** es un área interdisciplinar que contribuye a casi todos los avances tecnológicos.

Buena parte de los avances en Química de Superficies tienen su base en la *determinación estructural* de las superficies a escala atómica mediante técnicas de **microscopía de fuerza atómica** o **efecto túnel**. En la imagen se ilustra un detalle a escala atómica de la superficie de carbón gráfico.



La especie química que resulta adsorbida sobre la superficie de un material recibe el nombre de **adsorbato**. Para el caso de la adsorción sobre superficies sólidas, el sólido recibe el nombre de **substrato**. El proceso inverso de la adsorción se denomina **desorción**. Fíjate en el esquema adjunto que representa la adsorción **sólido-gas**.



Un excelente ejemplo de substrato es el **carbón activo**, que encuentra diversas aplicaciones gracias a su habilidad para adsorber casi todo tipo de sustancias orgánicas. Su capacidad de adsorción se extiende también a los metales y sus iones, de modo que los carbones activos también se emplean como **soportes** de metales catalíticos o electroactivos (baterías).

Termodinámica de la Adsorción

La adsorción de un gas sobre una superficie es *siempre* un proceso exotérmico. En disolución, también es frecuente (aunque no siempre) que la adsorción de un soluto sea exotérmica. Dado que $\Delta G_{ads} < 0$ para que el proceso sea espontáneo y que en general la adsorción de un soluto o un gas sobre una superficie implica $\Delta S_{ads} < 0$, entonces, se tiene que $\Delta H_{ads} < 0$ en fase gas. Así, se dice que las **interacciones atractivas substrato-adsorbato** son la fuerza termodinámica de la adsorción.

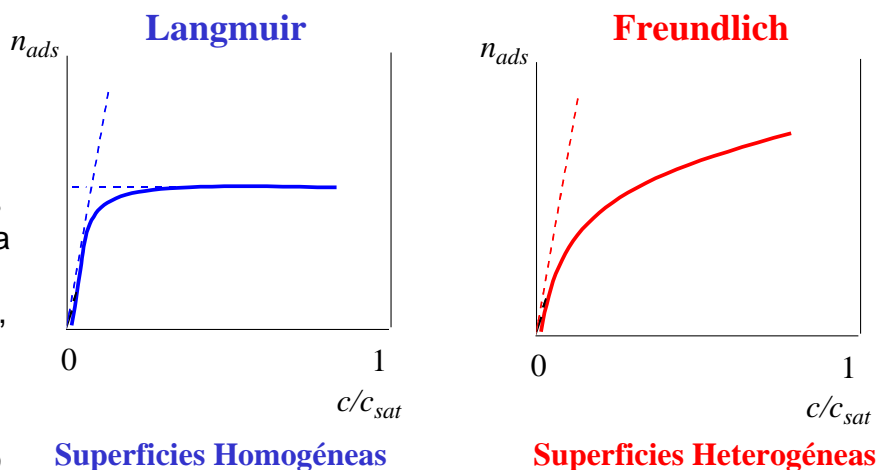
- Demuestra el carácter exotérmico de ΔH_{ads} a partir de la definición de función de Gibbs. ¿Por qué es razonable suponer que $\Delta S_{ads} < 0$?
- A partir de la relación $\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads}$, ¿cuál es el efecto de la temperatura sobre la Adsorción? ¿Es más favorable la adsorción a bajas o altas temperaturas?

En esta práctica vas a estudiar cuantitativamente el fenómeno de adsorción en una interfase Sólido-Líquido.

Isotermas de Adsorción en la Interfase Sólido-Líquido

Tanto experimental como teóricamente, la descripción cuantitativa más conveniente de un fenómeno de **adsorción en equilibrio** hace uso de **relaciones a T constante** (isotermas). Si se adsorbe un soluto sobre una superficie, la isoterma de adsorción es una función del tipo $n_{ads} = f_T(C)$, donde n_{ads} representa genéricamente la cantidad de adsorbato presente en la interfase en equilibrio con una concentración C del mismo adsorbato en una disolución a una temperatura dada. Las isotermas de adsorción son útiles para obtener otras propiedades termodinámicas y/o el **área superficial** del sustrato.

Para el caso de adsorción en disolución, las dos principales clases de isotermas de adsorción están representadas esquemáticamente en la Figura 1. La **isoterma de Langmuir** tiende a un límite de adsorción, que podemos interpretar en términos de un *recubrimiento completo* de la superficie por una cantidad n_{max} de adsorbato (límite de monocapa).

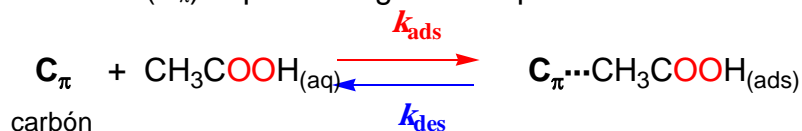


Este tipo de isoterma es típica de **superficies homogéneas**. Para el caso de las **superficies heterogéneas**, la isoterma de adsorción no presenta un límite claro de adsorción en monocapa. Se trata de una **isoterma de Freundlich**. En particular, la adsorción moléculas pequeñas sobre carbón activo (una superficie bastante homogénea) es un fenómeno intermedio entre la isoterma de Langmuir y la de Freundlich.

Isoterma de Langmuir

Por su sencillez, su fácil deducción y su utilidad para determinar el **área superficial** del material, en esta práctica vas a ajustar los datos experimentales con una ecuación de la isoterma de Langmuir.

Primero, vamos a deducir una relación del tipo $n_s = f_T(C)$ para la **adsorción en monocapa** sin más que suponer que la superficie del sustrato es **homogénea** y que la ΔH_{ads} **es constante** y no varía con el grado de recubrimiento. En estas condiciones, un equilibrio de adsorción química puede tratarse de modo análogo a un equilibrio químico en un sistema homogéneo. Por ejemplo, la adsorción de ácido acético en disoluciones acuosas por carbón activo (C_π) implica el siguiente equilibrio:



donde k_{ads} y k_{des} son las **constantes cinéticas** de los procesos de **adsorción** y **desorción**, respectivamente, y C_π representa un **centro activo** en la superficie del carbón activo capaz de dar adsorción con una molécula de ácido acético.

Suponiendo que:

- a) la **velocidad de adsorción** v_{ads} es proporcional a la concentración de soluto (ácido acético, en nuestro experimento) y al número de centros activos libres ($n_{max} - n_{ads}$)
- b) la **velocidad de desorción** v_{des} es proporcional al número de moléculas adsorbidas n_{ads} .

podemos plantear las siguientes **ecuaciones cinéticas empíricas**:

$$v_{ads} = k_{ads} C (n_{max} - n_{ads}) \quad (1)$$

$$v_{des} = k_{des} n_{ads}$$

En estas ecuaciones cinéticas, C **representa la concentración de soluto**, n_{ads} es la cantidad de ácido acético adsorbido y n_{max} es el **valor máximo** de cantidad adsorbida.

La **condición de equilibrio** $v_{ads} = v_{des}$, nos conduce a una expresión para el **grado de recubrimiento** $\theta = \frac{n_{ads}}{n_{max}}$, conocida como la isoterma de *Langmuir*.

$$v_{ads} = v_{des} \quad \theta = \frac{n_{ads}}{n_{max}} \quad \Rightarrow \quad k_{ads} (n_{max} - n_{ads}) C = k_{des} n_{ads} \quad \Rightarrow \quad k_{ads} (1 - \theta) C = k_{des} \theta \quad \Rightarrow$$

Ecuación de la Isoterma (2) **Significado Termodinámico de b**

$$\theta = \frac{n_{ads}}{n_{max}} = \frac{bC}{1 + bC}$$

$$b = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \equiv K_{eq}$$

$$\Delta G_{ads} (Langmuir) = -RT \ln b$$

donde $b = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$ puede interpretarse como la *constante de equilibrio* del proceso de adsorción a una temperatura dada y está relacionada con la energía libre de Gibbs de adsorción.

- ¿Cuál es el comportamiento límite de la isoterma de Langmuir (ecuación (2)) cuando $C \rightarrow \infty$ y $C \rightarrow 0$? Representalo gráficamente.

La finalidad del experimento de adsorción consistirá en determinar algunos pares de puntos (n_{ads} , C) de la isoterma de adsorción del ácido acético sobre carbón activo a **temperatura ambiente**. A partir de los datos experimentales, realizarás un ajuste por mínimos cuadrados que te permitirá conocer los parámetros de la isoterma (en realidad, el ajuste lo hará un programa informático). Para ello, es conveniente re-escribir el grado de recubrimiento como:

$$\theta = \frac{(n_{ads}/w)}{(n_{max}/w)}$$

donde w es la masa de sustrato (carbón activo). Así, el cociente (n_{ads}/w) expresa los moles de soluto adsorbidos por unidad de masa de sustrato. Además, **se reajusta la ecuación de Langmuir a una forma lineal**:

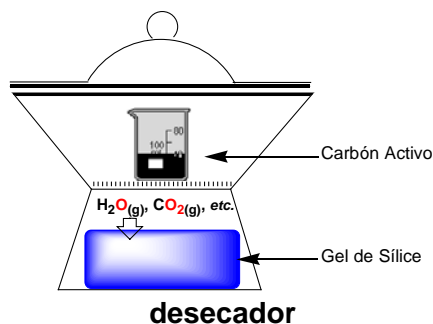
$$\frac{w}{n_{ads}} = \left(\frac{w}{n_{max}} \right) + \left(\frac{w}{n_{max}b} \right) \frac{1}{C} \quad (3)$$

siendo w la masa de sustrato. El proceso de ajuste lineal por mínimos cuadrados de $\frac{w}{n_s}$ frente a $\frac{1}{C}$ te permitirá obtener los dos **parámetros de la isoterma, n_{max} y b** .

- Deduce la expresión (3) a partir de (2).

Activación del Carbón.

Antes de realizar un experimento de adsorción con **carbón activo** (polvo de carbón finamente dividido) es necesario **activar** la muestra de carbón a tratar. Sin embargo, para agilizar la ejecución del experimento, la activación del carbón activo ha sido realizada con anterioridad por los profesores. El procedimiento de activación del carbón es por calentamiento en la estufa (200 °C durante 1.5 horas).



Posteriormente, el carbón activado se guarda en un **desecador con gel de sílice** para preservar perfectamente sus propiedades.

- Explica en términos de adsorción/desorción cuál puede ser la finalidad del pre-tratamiento térmico al que se somete al carbón activo.
- ¿Por qué es necesario mantener el carbón activo en el desecador?

Determinación Experimental de la Isotherma

En esencia, la estrategia experimental consta de las siguientes etapas

- Preparación de una serie de disoluciones de ácido acético con concentraciones conocidas a las que añadirás carbón activo que se mantendrá en suspensión y sobre cuya superficie tendrá lugar el fenómeno de adsorción.
- Una vez alcanzado el equilibrio de adsorción (dejar pasar un tiempo), valorarás las disoluciones de ácido acético con $\text{NaOH}_{(aq)}$ e indicador químico fenolftaleína.
- Una vez conocida la concentración de ácido en equilibrio con el ácido adsorbido calcularás los moles de acético adsorbido por gramo de sustrato
- Finalmente, el tratamiento de los datos te conducirá a los parámetros de la isoterma.

Pasos concretos a ejecutar:

- Realiza una **valoración de 10.0 mL de ácido acético 0.5 M** utilizando el **NaOH 1.0 M** como agente valorante. Los pasos a tomar son:

-Lava la bureta con una pequeña porción de $\text{NaOH}_{(aq)}$.

-Pipetea 10 mL exactos de CH_3COOH y recógelos en el matraz erlenmeyer de 100 mL. Añade dos gotas de indicador **fenolftaleína**.

$V_e \text{ NaOH (punto final) = } \quad \text{mL}$

Concentración Exacta de $\text{CH}_3\text{COOH} =$.

- Prepara las muestras de carbón activo.** Pesa, cuidadosamente, seis muestras de 2.00 gramos de carbón activo y utilizando los **matraces Erlenmeyer numerados** tápalos posteriormente. **Anota el peso exacto de cada muestra en la Tabla de datos.**

**ATENCIÓN: MANEJA CON MUCHO CUIDADO EL CARBÓN ACTIVO
DISPENSA EL SÓLIDO EN EL ERLLENMEYER EVITANDO
QUE SE ADHIERA EN EL CUELLO DEL MATRAZ.**

- Utilizando probetas distintas,** mide consecutivamente los volúmenes de ácido acético $\sim 0.5 M$ y agua destilada indicados en la siguiente Tabla. Añade estas cantidades en los correspondientes matraces Erlenmeyer con carbón activo.

Matraz N°	1	2	3	4	5	6
w Carbón (g)						
Agua (mL)	0	20	40	60	80	90
CH_3COOH (mL)	100	80	60	40	20	10
$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{inicial}}$						

**UNA VEZ PREPARADAS LAS MEZCLAS MANTÉNLAS
EN AGITACIÓN DURANTE UNA HORA**

- ¿Para qué agitar los matraces con las mezclas?
- Calcula la molaridad inicial de ácido acético en cada mezcla, $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{inicial}}$, y completa la anterior Tabla. ¿Crees que será razonable la aproximación de *volúmenes aditivos*? Discute este aspecto con tus profesores.

- 4) Para determinar la concentración de CH_3COOH una vez alcanzado el equilibrio de adsorción sigue los siguientes pasos:
- **Filtra por gravedad** aproximadamente 20 mL de la disolución 1.
 - **Recoge exactamente 10 mL de la disolución filtrada** en la probeta con la pipeta y dispénsalos en el matraz Erlenmeyer para valoraciones. Añade dos gotas de **fenolftaleína**.
 - Averigua la concentración de ácido acético en equilibrio con el carbón activo ($[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{equilibrio}}$) por valoración con $\text{NaOH}(\text{aq})$.
 - Repite estos pasos con las disoluciones **2-6**.
 - Realizada la primera valoración de todas las disoluciones, repite el proceso de filtrado y valoración de una segunda porción de 10 mL de cada una de ellas.

Matraz N°	1	2	3	4	5	6
1ª Valoración	$V_e \text{ NaOH (mL)}$					
2ª Valoración	$V_e \text{ NaOH (mL)}$					
	$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{equilibrio}}$					

- A la vista de los resultados de las valoraciones, ¿se puede asegurar que se ha alcanzado el equilibrio de adsorción satisfactoriamente en todos los experimentos?

Tratamiento de los Resultados Experimentales.

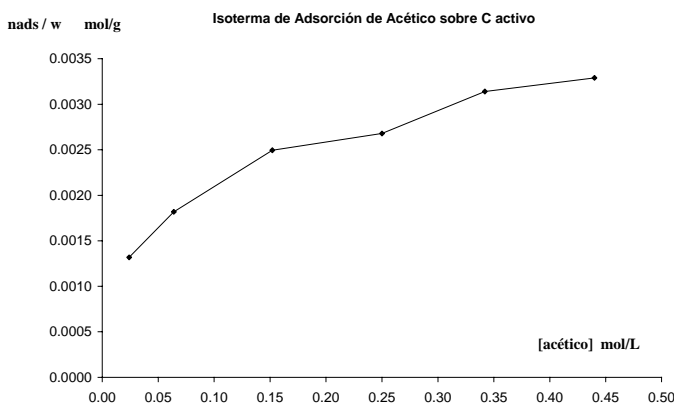
Una vez completados todos los experimentos, es el momento de reunir los datos obtenidos y obtener por simples cálculos estequiométricos, la cantidad de ácido acético adsorbido por unidad de masa de carbón activo. Completa la siguiente Tabla:

Matraz N°	1	2	3	4	5	6
W masa de Carbón (g)						
$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{iniciales}}$						
Moles <u>Iniciales</u> de acético en disolución						
$C = [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{equilibrio}}$						
Moles <u>Finales</u> de acético en disolución						
n_{ads} = Moles de acético <u>Adsorbido</u>						
n_{ads}/W						

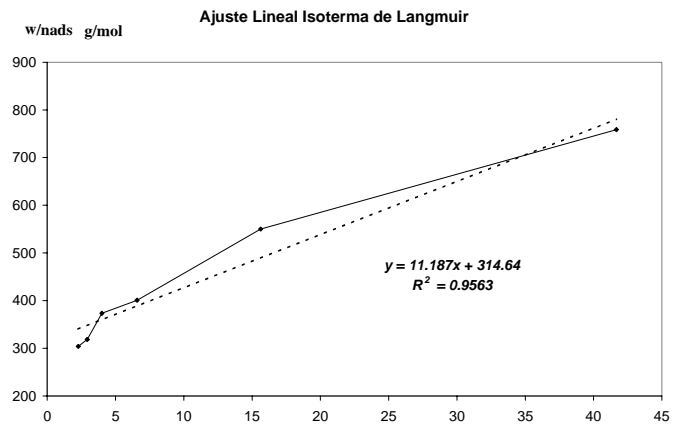
Posteriormente, representa gráficamente la isoterma de adsorción experimental a temperatura ambiente en forma de n_{ads}/W frente a C . Asimismo, para el examen de la isoterma de Langmuir, debes representar gráficamente W/n_{ads} frente a $1/C$ y obtener mediante ajuste los dos parámetros de la isoterma, n_{max} y b (Ecuación 3).

LAS GRÁFICAS Y EL AJUSTE SE HARÁN MEDIANTE ORDENADOR. CONSULTA CON LOS PROFESORES ANTES DE UTILIZAR EL ORDENADOR

El tipo de gráficas resultantes se muestran a continuación.



$$n_{\text{ads}} = f_T(C)$$



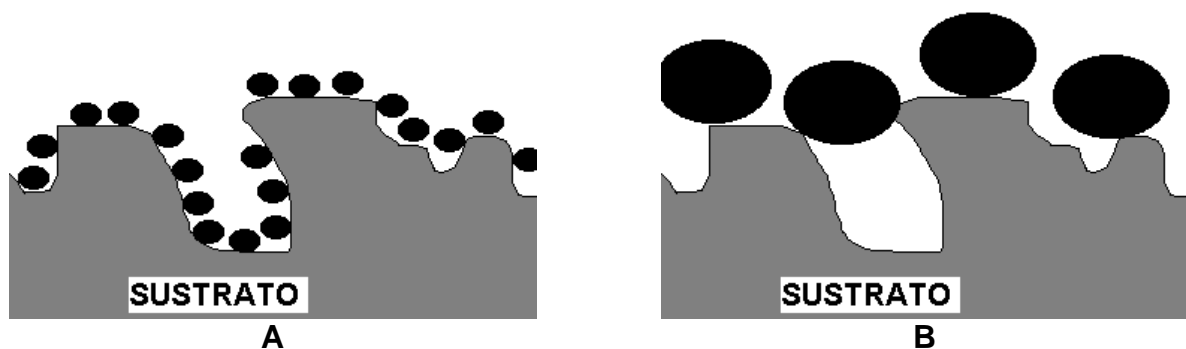
$$\frac{W}{n_{\text{ads}}} = \frac{W}{n_{\text{max}}} + \left(\frac{W}{n_{\text{max}} b} \right) \frac{1}{C}$$

- ¿Crees que tus datos experimentales se ajustan satisfactoriamente a la forma funcional de la isoterma de Langmuir? Justifica tu respuesta basándote en el valor del parámetro R^2 (**coeficiente de correlación**) que se obtiene del ajuste.
- A partir de la ecuación lineal de ajuste proporcionada por el ordenador, ¿qué valores tienen los parámetros de la isoterma w/n_{max} y b ?

Área Superficial:

El área superficial, Σ , es un parámetro básico para estimar la actividad superficial de un material. No obstante, debido al carácter irregular de las superficies sólidas a escala microscópica, el área superficial de un sólido es una magnitud física *elusiva*, muy difícil de definir sin apelar a un procedimiento de medida. Por ejemplo, el recubrimiento completo de una superficie sólida por un adsorbato dado, es un método particular para obtener escalas *relativas* de áreas superficiales. Si $N(\sigma)$ es el número de moléculas con **área molecular** σ necesarias para recubrir la superficie de un sólido, entonces $\Sigma = N(\sigma)\sigma$ es una medida del área superficial del sólido.

- Fíjate en las situaciones esquemáticas **A** y **B** que representan una superficie cubierta por una monocapa de moléculas de adsorbato. ¿Cómo variarán los valores de Σ medidos en las situaciones A y B? ¿Cuál de ellos será más exacto?

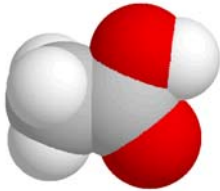


El parámetro n_{max}/w de la isoterma de Langmuir (considerado en nuestro caso particular como el número de moles de CH_3COOH requerido para recubrir un gramo de la muestra de carbón activo) puede ser útil para estimar el área superficial del substrato por unidad de masa como $\Sigma = \left(\frac{n_{max}}{w}\right)N_A\sigma$, donde N_A , y σ son el número de Avogadro y el **área molecular** del adsorbato, respectivamente.

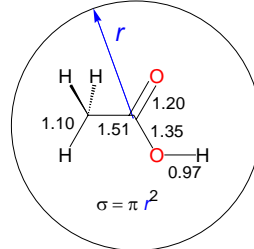
- Está claro que necesitas estimar el área molecular del adsorbato σ . Existen varias alternativas para estimar el valor de σ . Por ejemplo, supón que una molécula de acético se asemeja a un **disco** con área $\sigma = \pi r^2$, donde r sería un **radio molecular**. A partir de los datos contenidos en la siguiente tabla, debes proponer un valor para el radio molecular del ácido acético. Discute las posibles alternativas con tus profesores.

Todos los datos están en Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)

Ácido Acético



Molécula ~ Disco



Radios Atómicos (van der Waals)	
C	1.5
O	1.4
H	1.2

- Calcula finalmente el área superficial Σ de 1 gramo de carbón activo haciendo uso del valor de σ que has determinado. Recuerda que $\Sigma = \left(\frac{n_{\text{max}}}{w} \right) N_A \sigma$. Da el resultado en m^2/g y comenta los resultados. (DATO $N_A = 6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)