

FENÓMENOS DE SUPERFICIE

ADSORCIÓN

Los procesos en las superficies gobiernan muchos aspectos de la vida cotidiana, incluyendo la vida misma. Aunque se limite la atención a las superficies sólidas, la importancia de los procesos apenas se reduce. La viabilidad de una industria está determinada bien constructivamente, como en la catálisis, o bien destructivamente, como en la corrosión, por procesos que tienen lugar en las superficies sólidas. Por otra parte, en los sistemas biológicos, la transferencia de materiales hacia el interior y hacia el exterior de las células tiene lugar mediante adsorción sobre la membrana celular, penetración en la misma y desorción en la superficie opuesta de la membrana.

Se llama adsorción al fenómeno de acumulación de partículas sobre una superficie. La sustancia que se adsorbe es el adsorbato y el material sobre el cual lo hace es el adsorbente. El proceso inverso de la adsorción es la desorción.

Las características principales de la adsorción son:

1º.- La adsorción es altamente selectiva. La cantidad adsorbida depende en gran medida de la naturaleza y del tratamiento previo al que se haya sometido a la superficie del adsorbente, así como de la naturaleza de la sustancia adsorbida. Al aumentar la superficie de adsorbente y la concentración de adsorbato, aumenta la cantidad adsorbida.

2º.- Es un proceso rápido cuya velocidad aumenta cuando aumenta la temperatura, pero desciende cuando aumenta la cantidad adsorbida.

3º.- Es un proceso espontáneo, es decir, que ΔG es negativa, y en general está asociada con un aumento en el orden del adsorbato, lo que significa que ΔS es negativa, por lo cual, y de acuerdo con la ecuación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, es generalmente exotérmica, lo que quiere decir que ΔH es negativo. El cambio en la entalpía cuando un mol de adsorbato es adsorbido por la cantidad apropiada del adsorbente se conoce como la entalpía de adsorción.

4º.- Dado que los procesos de adsorción son generalmente exotérmicos, al aumentar la temperatura disminuye la cantidad adsorbida.

Son muchos los tipos de adsorción existentes (sólido-gas, sólido-líquido, líquido-gas..), pero esta práctica se ceñirá al estudio de la adsorción sólido-líquido. Los sólidos son capaces de adsorber uno o más componentes de una mezcla líquida, o bien el soluto o el disolvente de una solución.

Atendiendo a las fuerzas de interacción entre las moléculas de adsorbente y adsorbato, se acepta la existencia de dos tipos fundamentales de adsorción. Cuando estas fuerzas son del tipo dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido o fuerzas de dispersión, se usa el término de **adsorción física** o **fisisorción**. Cuando las fuerzas son enlaces covalentes se aplica el término de **adsorción química** o **quimisorción**.

La adsorción física está asociada con una entalpía de adsorción numéricamente inferior a -40 kJ mol^{-1} , mientras que valores numéricamente mayores a -80 kJ mol^{-1} son característicos de la quimisorción. La entalpía de adsorción física es comparable a la entalpía de condensación, mientras que la entalpía de quimisorción es comparable a la entalpía de las reacciones químicas.

La adsorción física es la más frecuente, mientras que la quimisorción se manifiesta, únicamente, cuando el

adsorbente y el adsorbato tienden a formar un compuesto.

En general, el proceso de adsorción física puede invertirse con facilidad; por el contrario, la quimisorción es difícil de revertir y generalmente tiene lugar con mayor lentitud que en el caso anterior.

La capa adsorbida en la adsorción física puede variar en espesor, desde una molécula a muchas moléculas, debido a que las fuerzas de Van der Waals se pueden extender desde una capa de moléculas a otras. En cambio, la quimisorción no puede, por sí misma, dar lugar a una capa de más de una molécula de espesor, debido a la especificidad del enlace entre el adsorbente y el adsorbato. Sin embargo, cabe que capas subsiguientes de varias moléculas puedan estar físicamente adsorbidas sobre la primera capa.

Algunas de las reacciones industriales más importantes comprenden la catálisis heterogénea – i.e., el uso de un catalizador presentado en una fase distinta a las especies reaccionantes, usualmente un catalizador sólido en contacto con una disolución gaseosa o líquida de los reactivos. Tal catálisis, superficial o heterogénea, se cree que se efectúa por adsorción química de los reactivos sobre la superficie del catalizador.

Los catalizadores de superficie se emplean en los convertidores catalíticos de los automóviles para convertir sustancias que pueden ser contaminantes atmosféricos, por ejemplo CO y NO en sustancias inocuas, por ejemplo CO₂ y N₂.

A temperatura constante, la cantidad adsorbida aumenta con la concentración adsorbato y la relación entre la cantidad adsorbida (x) y la concentración (C) de la disolución en el equilibrio, se conoce como **isoterma de adsorción**. Sólo a muy bajas concentraciones x es proporcional a C. Por regla general, la cantidad adsorbida se incrementa menos de lo que indicaría la proporcionalidad a la concentración, lo que se debe a la gradual saturación de la superficie y, en muchos casos, la isoterma se puede representar por una ecuación de la forma:

$$\frac{x}{m} = K C^n$$

siendo m la cantidad de sustancia adsorbente, K y n constantes para el sistema y temperatura dados. La constante n es, generalmente, menor que la unidad.

Esta expresión se conoce como isoterma de adsorción de FREUNDLICH.

Si tomamos logaritmos, quedará:

$$\log \frac{x}{m} = \log K + n \log C$$

Por lo tanto, al representar log x/m en función de log C dará una recta de pendiente igual a n y ordenada en el origen log K.