

ADSORCIÓN

Cuando un gas se pone en contacto con un sólido bajo adecuadas condiciones de temperatura y presión, se dice que las moléculas gaseosas son adsorbidas por la superficie del sólido. Un ejemplo común es la adsorción de gases por el carbón activo. El sólido se conoce como *adsorbente*; la sustancia adsorbida se denomina *adsorbato*. Realmente, pueden actuar como adsorbentes no sólo los sólidos, sino también los líquidos, de igual manera que los adsorbatos pueden ser gases, líquidos, solutos o disolventes. Los ejemplos de adsorción más estudiados y mejor conocidos son los sistemas gas-sólido y líquido-sólido.

Si las moléculas de los adsorbatos se mantienen exclusivamente en la interfase con el adsorbente, el proceso se denomina *adsorción*; si penetran en el interior del adsorbente, el proceso se llama *absorción*.

La acción de recoger un gas o un líquido por un adsorbente se designa algunas veces como “sorción” cuando no se desea especificar o no se conoce si dicho proceso es una adsorción o una absorción.

Adsorción gas-sólido.

La adsorción de los gases por los sólidos admite perfectamente su clasificación en adsorción física y en adsorción química. La adsorción física se denomina *adsorción física* porque se supone que la operación se verifica merced a fuerzas físicas, o de Van der Waals, entre el sólido adsorbente y las moléculas del adsorbato. Como es de esperar, la extensión de la adsorción física por un sólido dado está relacionada con el punto de ebullición de los adsorbatos, más bien que con la naturaleza química del sólido o del adsorbato. La adsorción química difiere de la adsorción física en que depende de la formación de enlaces químicos entre el adsorbente y el adsorbato. La adsorción química es, por lo tanto, altamente específica.

Adsorción física.

El fenómeno de adsorción física se conoce hace muchos años. No obstante, debido a la falta de un método para medir la extensión de las superficies, existe notable confusión en muchos de los primitivos trabajos respecto del espesor de la capa adsorbida. Actualmente, con la ayuda de nuevos métodos para medir las superficies de los sólidos, es posible establecer con bastante certeza que la adsorción física puede constar de capas atómicas, capas múltiples o condensación del adsorbato como un líquido en los capilares diminutos del adsorbente; puede, inclusive, reunir las tres formas a la vez. En todos los casos, sin embargo, se comprende bien que la adsorción física está estrechamente relacionada con la condensación en la que intervienen fuerzas físicas que actúan entre las moléculas del adsorbato y entre el adsorbato y el adsorbente.

Una revisión de la bibliografía de los últimos años indica que toda la adsorción física puede expresarse por uno de los cinco tipos de isothermas de adsorción o gráficas de volumen de gas adsorbido frente a la presión. Estos cinco tipos de isothermas están representados en las siguientes figuras.

ads

Tipo I Tipo II Tipo III Tipo IV Tipo V Ps

El tipo I es característico de la adsorción física de los vapores por sólido cuyos poros son lo suficientemente pequeños para evitar la formación de películas más espesas que la constituida por una capa simple. La adsorción de la mayor parte de vapores (particularmente no polares) por carbón produce isothermas del tipo I. Si la adsorción física se realiza en capas múltiples de espesor indefinido a presiones

relativas suficientemente elevadas, se obtiene las isothermas del tipo II. Estas han resultado ser muy útiles para medir por un método de adsorción las superficies de los sólidos porosos o finamente divididos. Si el calor de adsorción de un gas o un vapor es menor que el calor de licuación, se observan las isothermas del tipo III. La adsorción del vapor de agua por grafito o por negro de humo desoxigenado es de este tipo. Si un sólido tiene poros de tamaño medio (20 a 500 Å de diámetro por ejemplo), da las isothermas de adsorción del tipo IV, que se supone representan una combinación de la adsorción en capas únicas, la adsorción en capas múltiples y la condensación capilar. El catalizador sálce-alúmina del tipo usado en el cracking de hidrocarburos para formar gasolina produce, generalmente, este tipo de isoterma. Finalmente, si el calor de adsorción es pequeño, los sólidos que tienen poros diminutos producirán las isothermas del tipo V. Este puede ilustrarse por las curvas de la adsorción del vapor de agua por carbón.

El espacio no nos permite tratar con detalle de la termodinámica de la adsorción física. Quizá sea suficiente apuntar dos hechos. En primer lugar, puesto que la adsorción de un gas por un sólido envuelve una disminución de la energía libre y también de la entropía, se deduce que la adsorción puede calcularse a partir de los datos de adsorción mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron

en la que p_1 y p_2 son las presiones de adsorción necesarias para hacer que un volumen dado de gas sea adsorbido a las temperaturas T_1 y T_2 , respectivamente. Para las isothermas de los tipos I, II y IV el calor de adsorción es frecuentemente del 50 al 100 % más elevado que el calor de licuación; mientras que para los tipos II y IV es igual o menor que el calor de licuación del adsorbato.

El estudio de la adsorción física ha recibido especial atención después del descubrimiento de la existencia de la adsorción multimolecular. Las isothermas de adsorción de forma S obtenidas usando N_2 como adsorbato y los catalizadores de hierro para la obtención de amoníaco sintético como adsorbentes, parecen de más fácil interpretación si concedemos que representan la constitución de capas múltiples a presiones relativas más elevadas. En efecto, aparece a que el punto final de baja presión en la larga parte lineal de tal isoterma (designado como "punto B") correspondía a una monocapa estadística de gas adsorbido. Esto condujo a la sugerencia que puede calcularse el área de un sólido por simple multiplicación del número de moléculas adsorbidas en el Punto B por un valor correspondiente a la sección eficaz de la molécula de nitrógeno adsorbido.

La condensación capilar, otro componente de la adsorción física, es de particular interés a causa de la información que puede dar acerca del tamaño del poro y la distribución de tamaño de poro en los diminutos capilares de los sólidos porosos. La ecuación de Kelvin

se dedujo en 1871 para demostrar la relación entre r , radio de un capilar; p/p_0 , presión relativa de vapor capilar; T , temperatura; V , volumen molar del adsorbato; γ , tensión superficial del adsorbato, y, θ , ángulo de humectación del capilar con el líquido adsorbato.

Puede decirse que se han encontrado nuevas aplicaciones a la adsorción física en forma de un nuevo instrumento para medir la extensión superficial de los sólidos finamente divididos y la superficie, tamaño de poro y distribución del tamaño de poro en los sólidos porosos. Además, es tradicional su utilización como medio por el cual los adsorbentes, tales como el carbón, pueden emplearse en las caretas antiguas para la separación de los gases venenosos de una corriente de aire o en aparatos comerciales para la recuperación de disolventes y para el acondicionamiento del aire. Otra utilidad, cada día más interesante, de la adsorción física la descubrimos en el campo de la cromatografía de gases, que se emplea ahora en el análisis de diversidad de gases.

Adsorción química.

La adsorción química participa de la mayor parte de las propiedades de las reacciones químicas. Ocurre sólo bajo condiciones en que, por razones químicas, debe esperarse la formación de un enlace incipiente

entre el calor que es, generalmente, del orden encontrado en las reacciones químicas (5 a 100 Kcal por mol de adsorbato, en la mayor parte de los casos). Además, la adsorción química es frecuentemente lenta y sensible a la temperatura. Las energías de activación para la adsorción química están a menudo comprendidas en el intervalo de 10 a 20 Kcal por mol. Sin embargo, circunstancialmente, la adsorción química o quimisorción ocurre instantáneamente.

Se supone, por definición que no existe la quimisorción en multicapas. Si un adsorbato es tomado químicamente en cantidades superiores a las de una monocapa, se supone que ha reaccionado al menos con algunas de las capas subyacentes del sólido y que ya no representa una quimisorción en el sentido más estricto de la palabra.

La adsorción química es importante principalmente a causa de que es uno de los esenciales en las reacciones catalíticas. Se cree generalmente que al menos una de las sustancias reaccionantes en una reacción catalítica ha de ser químicamente adsorbida durante la reacción. Una segunda aplicación de la adsorción química es su utilización para obtener una apreciación de la fracción superficial de ciertos catalizadores metálicos que se compone de átomos de metal.

Adsorción desde la fase líquida.

La adsorción en la fase líquida es quizás aún más importante que la adsorción de gases en sólidos. Aparentemente, es un aspecto esencial de muchos procesos coloidales que intervienen en el crecimiento de las plantas y de los animales. Sin embargo, los sistemas gas-líquido, líquido-líquido y líquido-sólido que comprenden este tipo de adsorción están mucho menos bien entendidos que la adsorción más simple gas-sólido. En consecuencia sólo pueden establecerse unas pocas generalidades con respecto a este tema.

Los sistemas en que existe una fase líquida sencilla pueden suponer adsorción de gases o de una sustancia disuelta en la superficie de un líquido. Se conoce relativamente poco sobre la primera, debido a las dificultades experimentales que se encuentran.

Los solutos, frecuentemente, tienden a concentrarse en la superficie del disolvente en que se disuelven. Aquellos que son así adsorbidos en la superficie se llaman “activos superficialmente”. Siguiendo con una especie de regla, tales sustancias disminuyen la tensión superficial del líquido en el proceso en que es adsorbido en la superficie. La bien conocida ecuación de Gibbs es una expresión de la relación entre el cambio de la tensión superficial, γ , y el número excesivo de moléculas de soluto presentes en cada centímetro cuadrado de superficie, n . La ecuación puede escribirse de la forma

en la que c es la concentración del soluto en el seno del líquido, R es la constante de los gases y T es la temperatura.

Se pueden mencionar dos aplicaciones especiales de la adsorción a partir de la fase líquida, debido a su utilidad en la tecnología química moderna. Son la cromatografía y el intercambio iónico.