Universidad Tecnológica Nacional
Facultad Regional Rosario
Cátedra de Ing. De las Reacciones

Trabajo practico Nº 2:
Adsorción de Acido Acético en Carbón Activado

Ing. Roque Masciarelli - Ing Silvia Stancich - Ing. Stoppani Fernando

OBJETIVO

Determinar la constante de equilibrio de adsorción de un líquido sobre un sólido a una temperatura dada y el volumen de la monocapa. También se desea calcular el área efectiva del carbón activado.

FUNDAMENTOS

La *adsorción* por un sólido es la *captación de moléculas de la fase gaseosa o de una solución por la superficie del sólido*. El término superficie incluye tanto las superficies geométricas externas como la superficie "interna" de los capilares, las grietas y los intersticios. En toda adsorción hay un *adsorbente* (sólido) que es la superficie y un *adsorbato* que es la sustancia adsorbida (líquido/gas).

La teoría de Langmuir para la adsorción se basa en las siguientes hipótesis:

- La adsorción ocurre solamente en una monocapa
- No existe ningún tipo de interacción entre las moléculas adsorbidas
- La superficie es completamente homogénea, o sea, no hay centros activos preferenciales
- Se llega a un equilibrio dinámico adsorción-desorción
- Se considera que el único componente adsorbido es el soluto

Al poner en contacto un sólido con una solución líquida, a temperatura constante, se verifica:

$$\text{Velocidad de adsorción} = k_{ads} \cdot C_A (1 - \theta)$$

$$\text{Velocidad de desorción} = k_{des} \cdot \theta$$

Dónde:

- K_{ads} y K_{des} son las constantes de adsorción y desorción respectivamente
- C_A es la concentración de ácido acético en la solución en contacto con el carbón activado
- θ es la fracción de la superficie total del carbón activado cubierta
- $(1 - \theta)$ es la fracción de la superficie total del carbón activado descubierta

Por lo tanto podemos decir que la velocidad de adsorción es proporcional a la concentración de A y a la fracción de área descubierta (1 - θ). En tanto que la velocidad de desorción, es proporcional a la porción de área cubierta (θ).Supondremos que el solvente de la solución no será adsorbido por el sólido.

Cuando el sistema solución-sólido, alcance el equilibrio dinámico, la fracción de área cubierta permanecerá constante, aunque se continúe verificando el proceso de adsorción-desorción.

$$Vel.\ \ adsorción = Vel.\ \ desorción \quad \Rightarrow \quad K_{ad}\, C^{*}_{A_{eq}} (1-\theta) = K_{des}\, \theta \qquad (1)$$

Trabajando se llega a: $\theta = \dfrac{K\, C^*_{A_{eq}}}{1 + C^*_{A_{eq}} K}$ *donde* $K = \dfrac{K_{ads}}{K_{des}}$

Definiendo a $N = moles \;\; soluto \;\; adsorbido / gramo \;\; de \;\; adsorbente$

Si toda la superficie del sólido estuviese cubierta se alcanzaría N_{max}, en función del cual podemos definir la fracción de área cubierta como:

$$\theta = \frac{N_{eq}}{N_{\max}} \qquad \Rightarrow \qquad \frac{N_{eq}}{N_{\max}} = \frac{K\, C^*_{A_{eq}}}{1 + C^*_{A_{eq}} K}$$

Reordenando

$$\boxed{N_{eq} = \frac{K\, C^*_{A_{eq}} N_{\max}}{1 + C^*_{A_{eq}} K}} \quad (2)$$

La ecuación (2) representa lo que se conoce como isoterma de Langmuir. Se puede trabajar algebraicamente para expresar la isoterma de la forma:

$$\boxed{\underbrace{\frac{C^*_{A_{eq}}}{N_{eq}}}_{y} = \underbrace{\frac{1}{N_{\max}}}_{m} \underbrace{C^*_{A_{eq}}}_{x} + \underbrace{\frac{1}{K\, N_{\max}}}_{h}} \quad (3)$$

Si el sistema sigue el comportamiento descripto por la isoterma de Langmuir, la gráfica de (y vs x) debe dar una línea recta de pendiente $\dfrac{1}{N_{\max}}$ y ordenada al origen $\dfrac{1}{K\, N_{\max}}$.

A partir de la diferencia de concentraciones inicial (C_{A0}) y final o de equilibrio ($C^*_{A_{eq}}$), el volumen de disolución utilizado (V_o) y la masa de sólido empleado (m_c) se puede calcular el *número de moles de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente* (N), a la temperatura de la experiencia:

$$N_{eq} = \frac{V_o \left(C_{A0} - C^*_{A_{eq}} \right)}{m_c} \qquad \left[N_{eq} \right] = \frac{moles \;\; soluto \;\; adsorbido}{gramo \;\; de \;\; adsorbente}$$

A partir de N_{max} podemos calcular el volumen de la monocapa según:

$$\boxed{V_m = \frac{N_{\max} . M_A}{\rho_A}} \quad (4)$$

Donde:

- M_A es la masa molar de ácido acético
- δ_A la densidad del ácido acético puro a la temperatura de la experiencia
- V_m volumen de soluto adsorbido por unidad de masa de carbón activado

Siendo las unidades:

$$V_m = \frac{\left[\frac{moles\ soluto\ adsorbido}{masa\ sólido\ adsorbente}\right].\left[\frac{masa\ soluto}{mol\ soluto}\right]}{\left[\frac{masa\ soluto}{vol\ soluto}\right]} = \left[\frac{vol\ soluto\ adsorbido}{masa\ sólido\ adsorbente}\right]$$

A veces suele ser de interés determinar lo que sucede en la superficie del adsorbente, conociendo el valor de la extensión de su superficie. La mayor parte de los sólidos que se utilizan son irregulares y es un buen parámetro de comparación entre dos adsorbentes poder determinar el área específica de los mismos. Para este cálculo solo se necesita conocer el área que ocupa cada molécula de ácido acético sobre la superficie del carbón activado. El área total por gramo de carbón activado se calcula según:

$$\boxed{A_{Esp} = N_{Máx} N_O \sigma} \quad (5)$$

Donde:

- A_{Esp} es área específica
- $N_{Máx}$ es número máximo de moles adsorbidos
- N_O es el número de Avogadro
- σ es el área de la molécula de ácido acético

DROGAS

- Soluciones de ácido acético 0,01 – 0,02 – 0,04 – 0,06 – 0,08 y 0,1 M, (100 cm^3 de c/u por comisión)
- Carbón activado.
- Solución de Na(OH) 0,05 N para titular (300 ml por grupo)

MATERIALES DE LABORATORIO

- Pera de aspiración
- Erlenmeyers de 150 ml aprox. (6)
- Bureta
- Soporte universal
- Embudo para bureta
- Papel de aluminio o nylon.
- Banditas elásticas.

(en caso de no disponer de erlenmeyers con cuello esmerilado y tapa)

- Vidrio reloj
- Papel de filtro
- Refrigerante
- Piseta

TÉCNICA OPERATORIA

Pesar 6 porciones de aprox. 1 g de C activado. Tomar 100 cm^3 de cada una de las soluciones de ácido acético y colocar una parte en un erlenmeyer, agregar una de las porciones de carbón activado, y utilizar el resto de los 100 cm^3 para recoger los restos de carbón activado que hayan quedado en el vidrio reloj e incorporarlos al erlenmeyer. Tapar utilizando el papel de aluminio y las banditas elásticas. Dejar reposar 24 hs., tiempo en el cual se supone que se ha alcanzado el estado de equilibrio. Tomar la temperatura ambiente; ésta será la temperatura en el equilibrio.

Filtrar el contenido de cada erlenmeyer. Para esta operación se debe tener en cuenta que el papel de filtro es también un adsorbente del soluto, así como también parte del solvente puede quedar retenido en el filtro lo cual modifica la concentración de la solución. Este error se puede eliminar desechando los primeros 10 ml de filtrado. Tomar una alícuota del filtrado y titular para evaluar C_A en cada caso.

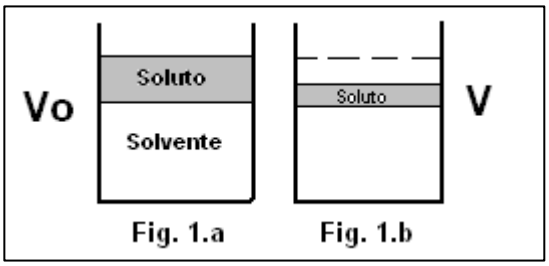
Si se desea estudiar la influencia de la temperatura, colocar en baño termostatizado, los erlenmeyers con cuello esmerilado para adaptar refrigerante a reflujo, y repetir las operaciones anteriores.

CÁLCULOS Y RESULTADOS

1. Corrección de la concentración por variación en el volumen:

Es necesario corregir la concentración de la solución titulada, debido a que el volumen de la solución de ácido acético varía a medida que este es adsorbido por el carbón activado, para que los resultados de las titulaciones en el laboratorio se correspondan con los valores reales.

Al considerar la solución inicial, se tiene que está formada tanto por moléculas de solvente (agua), y soluto (ácido acético). El soluto se encuentra distribuido uniformemente en todo en solvente (solución homogénea), pero una representación esquemática de dicha solución inicial puede darse como la figura 1.a. Una vez alcanzado el equilibrio el volumen de la solución se redujo en una cierta cantidad, ya que ahora parte del soluto ha dejado la misma para adherirse al carbón activado. La situación en el equilibrio se puede representar por la figura 1.b. La diferencia entre el volumen inicial V_O y el volumen final V viene dado por:



$$V_O - V = \left(moles\ A_O - moles\ A_{Eq}\right)\frac{M_A}{\delta_A}$$

Donde: M_A y δ_A son la masa molar de *A* y la densidad de *A* en estado puro. Además se sabe que:

$$moles\ A_O = C_{AO}V_O \quad y \quad moles\ A_{Eq} = C_{AEq}V$$

Reemplazando estas expresiones en la ecuación anterior y reordenando se llega a:

$$\frac{V}{V_O} = \frac{1 - C_{AO}\dfrac{M_A}{\delta_A}}{1 - C_{AEq}\dfrac{M_A}{\delta_A}}$$

En las determinaciones realizadas en el laboratorio la concentración de ácido acético en el equilibrio viene dada por: $C_{AEq} = moles\ A_{Eq} / V$ pero se necesita saber $C_{AEq} = moles\ A_{Eq} / V_O$, debido que V es un volumen desconocido y V_O si es conocido. La concentración corregida por volumen viene dada entonces por la siguiente expresión:

$$C^*_{AEq} = C_{AEq}\frac{V}{V_O} = \frac{moles\ A_{Eq}}{V}\frac{V}{V_O} = C_{AEq}\frac{1 - C_{AO}\dfrac{M_A}{\delta_A}}{1 - C_{AEq}\dfrac{M_A}{\delta_A}}$$

2. Completar las siguientes tablas:

La densidad de ácido acético puro en función de la temperatura viene dado por la siguiente expresión, cuando *T* esta en *ºC* y δ_A en *gr/ml*:

$$\delta_A(T) = 1{,}0724 - 1{,}1229.10^{-3}T + 5{,}8.10^{-9}T^2 - 2{,}0.10^{-9}T^3$$

Temp. (°C)	
Vol. Ac. Acético (lts)	0.1
Densidad de HAc	
Normalidad Na(OH)	
Peso Molecular HAc	60.032

	Ácido Acético		Carb. Act. *(gr)*	Na(OH) titulación (ml)			C_{Aeq} (mol / l)	C^*_{Aeq} (mol / l)	N_{eq}	C^*_{Aeq}/Neq
	C_{Ao} (Mol / l)	Muestra p/titular *(ml)*		1°	2°	prom				
Sol 1										
Sol 2										
Sol 3										
Sol 4										

3. Graficar la isoterma de adsorción representando por la ecuación (3)

4. Regresionar los valores y calcular con los datos de pendiente y ordenada al origen N_{max} y K.

5. Calcular el volumen de la monocapa según (4).

6. Calcular el área especifica según (5)

Nota: La entrega del informe debe ir acompañada de conclusiones.