

TEMA 4. Adsorción de gases por sólidos.

Isotermas de adsorción-desorción. Porosidad

4.1 Aspectos generales

4.2 Terminología

4.3 Descripción cualitativa de un sólido poroso

4.4 Origen de la estructura porosa

4.5 Principales métodos para la caracterización de un sólido poroso.

4.6 Adsorción física: caracterización de la textura porosa

4.7 Determinación de las isotermas de adsorción. Procedimiento experimental

4.1 Aspectos generales

- ✓ La superficie de los sólidos es una región singular, que es responsable o al menos condiciona muchas de sus propiedades.

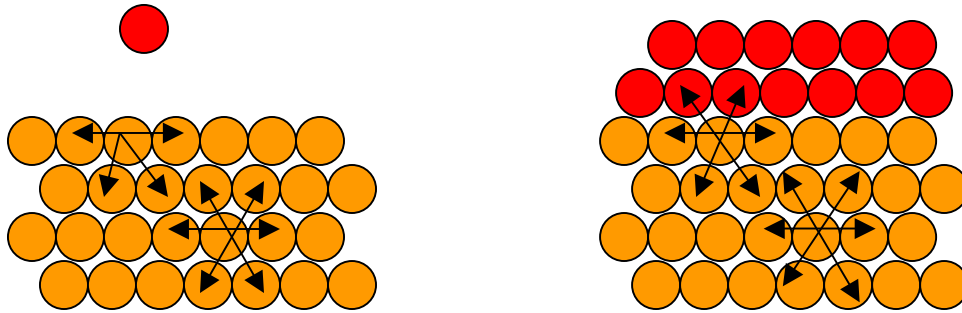


Figura 1: Esquema de las fuerzas de cohesión en un sólido y en un sólido con un gas adsorbido

- ✓ La **adsorción**, se define como la acumulación de material (denominado **adsorbato**) en una superficie, es muy diferente de la **absorción**, que es un fenómeno de volumen.
- ✓ Tipos de adsorción:
 - Fisisorción** : la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química
 - Quimisorción**. la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación, más o menos intensa, para dar lugar a una especie distinta.
- ✓ Otras diferencias:
 - En la fisisorción, el gas se adsorbe formando capas sucesivas, mientras que en la quimisorción la adsorción queda restringida a una monocapa.
 - La energía de adsorción es mayor para la quimisorción que en el caso de la fisisorción.
 - La fisisorción es un fenómeno más general y menos específico.

- iv) La transformación química de la especie adsorbida (quimisorción) requiere una cierta energía de activación, que no es necesaria en la fisisorción, por lo que esta última suele ocurrir a temperaturas menores.

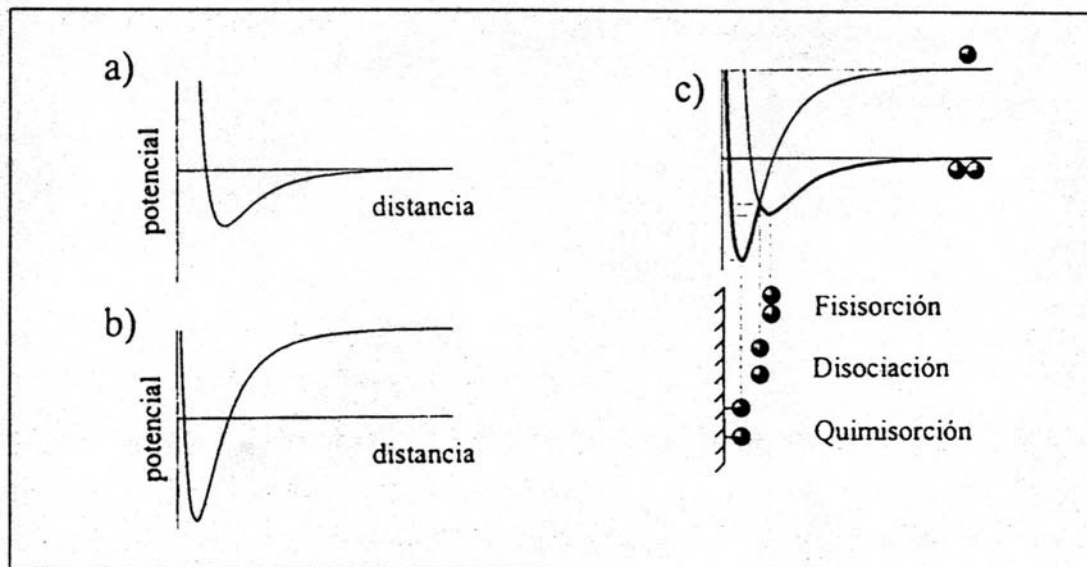


Figura 2: Esquema de la evolución de la energía potencial de una molécula de gas acercándose a una superficie plana. a) Fisisorción. b) fisisorción de una molécula disociada, c) fisisorción seguida de quimisorción.

- ✓ La distancia para la cual la energía del sistema respecto a la molécula a ser adsorbida es mínima conoce como *distancia de adsorción*

$$(d_{\text{fisisorción}} < d_{\text{quimisorción}})$$

- ✓ Debido a que el potencial de atracción para la especie quimisorbida es mayor que la fisisorbida, la molécula estará más cerca de la superficie.
- ✓ La fisisorción es una etapa previa y necesaria para que ocurra la quimisorción, que tiene una mayor interacción con la superficie y, por lo tanto, menor distancia de adsorción.

4.2 Terminología

- ✓ *Sólido poroso*: es un sólido con poros, esto es, cavidades, canales e intersticios, que son más profundos que anchos.
- ✓ *Volumen de poros (V_p)*: volumen de los poros medido por un determinado método.
- ✓ *Tamaño de poro*: distancia entre dos paredes opuestas del poro
- ✓ *Distribución del tamaño de poros*: representado por las derivadas (dA_p/dr_p) o (dV_p/dr_p), como una función de r_p , donde A_p , V_p y r_p son el área de las paredes de los poros, el volumen y el radio de los poros.
- ✓ *Área superficial*: extensión de la superficie total determinada por un determinado método en unas condiciones establecidas.

4.3 Descripción cualitativa de un sólido poroso

- ✓ Cualquier material que contenga cavidades, canales o intersticios puede ser considerado como poroso.
- ✓ Clasificación de los poros de acuerdo a su disponibilidad a un fluido externo:
 - **Poros cerrados:** totalmente aislados de sus vecinos. Influencian propiedades macroscópicas como la densidad, fortaleza mecánica y conductividad térmica, pero son inactivos en procesos como flujo de fluidos y adsorción de gases.
 - **Poros abiertos:** poseen canales continuos de comunicación con la superficie externa del material.
- ✓ Las geometrías más frecuentes de los poros son:
 - *Poros cilíndricos* (por ejemplo, en alúmina y óxido de magnesio).
 - *Poros en forma de rendija o hendidura* (en carbones activados y arcillas).
 - *Espacios o huecos* entre esferas de sólido conectadas (en sílice y otros sólidos obtenidos a partir de geles).
 - *Poros en forma de bote de tinta* (ink-bottle shaped): el cuerpo del poro es mayor que su boca).
 - *Poros en forma de embudo* (funnel shaped): contrario al anterior.
- ✓ La IUPAC reconoce tres tipos de poros atendiendo a su tamaño:
 - Macroporos* → > 50 nm
 - Mesoporos* → 2 - 50 nm
 - Microporos* → < 2 nm

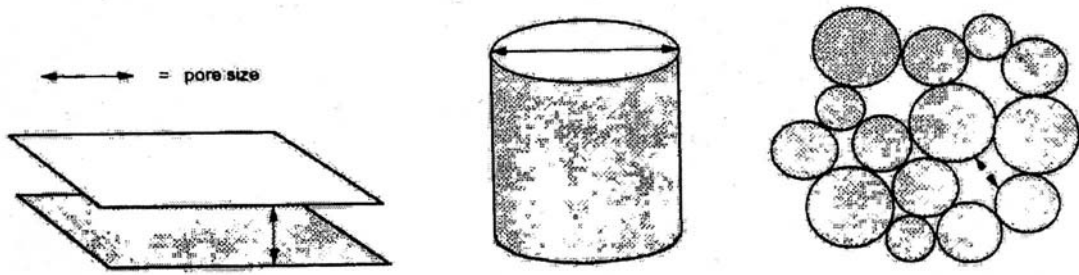


Fig. 1. Common models of pores.

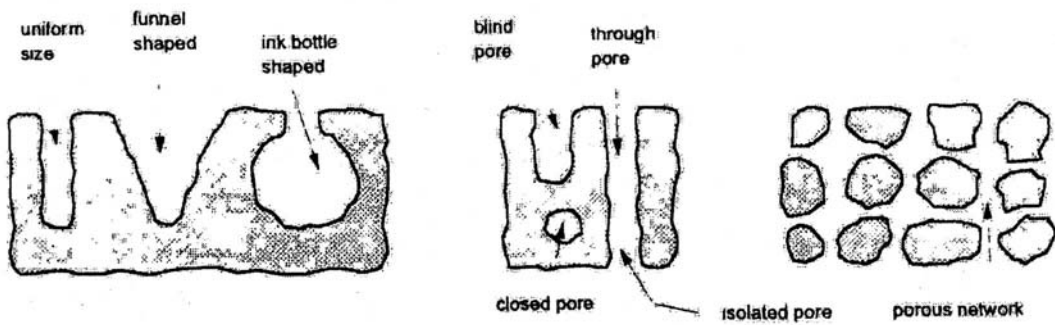


Fig. 2. Types of pores.

Figura 3: Modelos y tipos de poros.

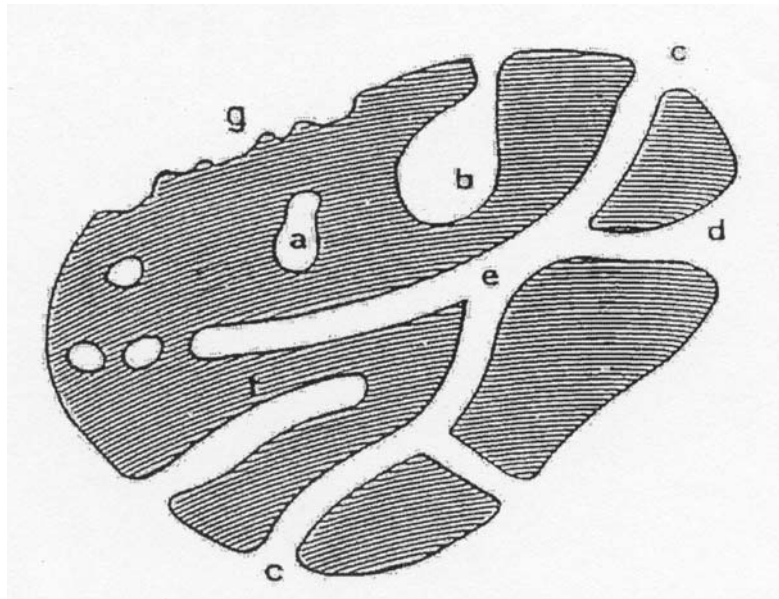


Figura 4: Esquema de la sección de corte de un sólido poroso.

4.4 Origen de la estructura porosa

- ✓ La textura porosa surge del método de preparación de los sólidos:
 - La precipitación a partir de una disolución origina partículas precursoras que se aglomeran y forman una estructura porosa.
 - La cristalización hidrotermal produce zeolitas u otros sólidos microporosos cristalinos, donde el peculiar ordenamiento de sus unidades de construcción genera cavidades intracristalinas de tamaño molecular.
 - La eliminación de materias volátiles durante tratamientos térmicos.
 - La disolución selectiva de algunos componentes puede producir poros.

- ✓ Debe distinguirse entre los siguientes términos:
 - *Agregado* es un conjunto de partículas sueltas, no consolidadas.
 - *Aglomerado* es un conjunto rígido de partículas consolidadas.

4.5 Principales métodos para la caracterización de un sólido poroso.

- ✓ *Estereología*. Basada en la observación directa de cortes transversales mediante su estudio por microscopia electrónica u óptica.
- ✓ *Dispersión de la radiación*. La dispersión de la radiación en un sólido poroso experimenta variaciones en la longitud de la radiación dispersada.
- ✓ *Picnometría*. La medida de desplazamiento de fluidos permite estimar la densidad aparente de un sólido.
- ✓ *Flujo de fluidos*. Se pretende obtener la estructura porosa de un taco de material a partir de su permeabilidad a un flujo de fluido.
- ✓ *Métodos calorimétricos*. Se basan en estudiar el cambio de entalpía que ocurre cuando una muestra se sumerge en un líquido o absorbe gases o líquidos.
- ✓ Otros métodos: *Cromatografía de exclusión de tamaños; NMR de Xenon.*
- ✓ *Adsorción de gases.*

4.6 Adsorción física: caracterización de la textura porosa

- ✓ Las medidas de adsorción de gases se utilizan ampliamente para la caracterización de una amplia variedad de sólidos porosos, como óxidos, carbones, zeolitas o polímeros orgánicos.
- ✓ A medida que disminuye el tamaño del poro aumenta el potencial de adsorción.
- ✓ En el caso de que el poro sea suficientemente ancho las moléculas se irán adsorbiendo formando una monocapa, y a medida que aumenta la cantidad adsorbida, el adsorbato se ordena en capas sucesivas (llenado en multicapas).

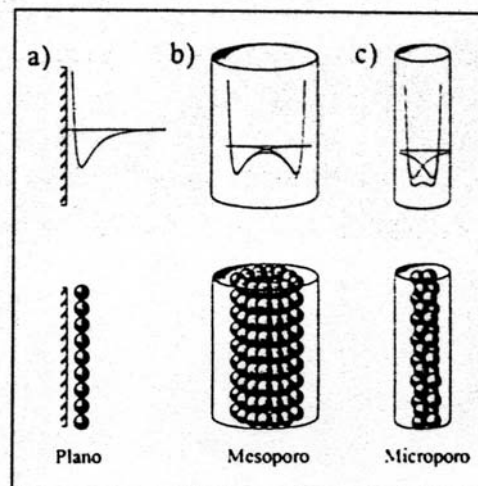


Figura 5: Esquema de la adsorción física en a) una superficie plana, b) un mesoporo y c) un microporo.

- ✓ La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como *isoterma de adsorción*.

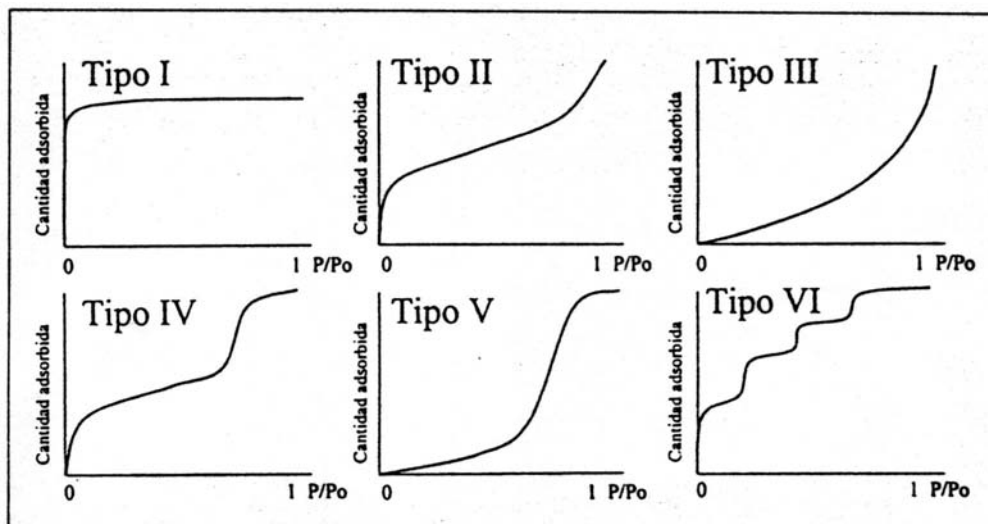


Figura 6: Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción.

- ✓ La *isoterma tipo I* se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas baja. Característica de los sólidos microporosos.
- ✓ La *isoterma tipo II* es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón.
- ✓ La *isoterma tipo III* ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Ejemplo: adsorción de agua en negros de carbón grafitizados.
- ✓ La *isoterma tipo IV* es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.
- ✓ La *isoterma tipo V*, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.
- ✓ La *isoterma tipo VI* es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Ejemplo: adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

- ✓ Medida de la superficie específica → método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

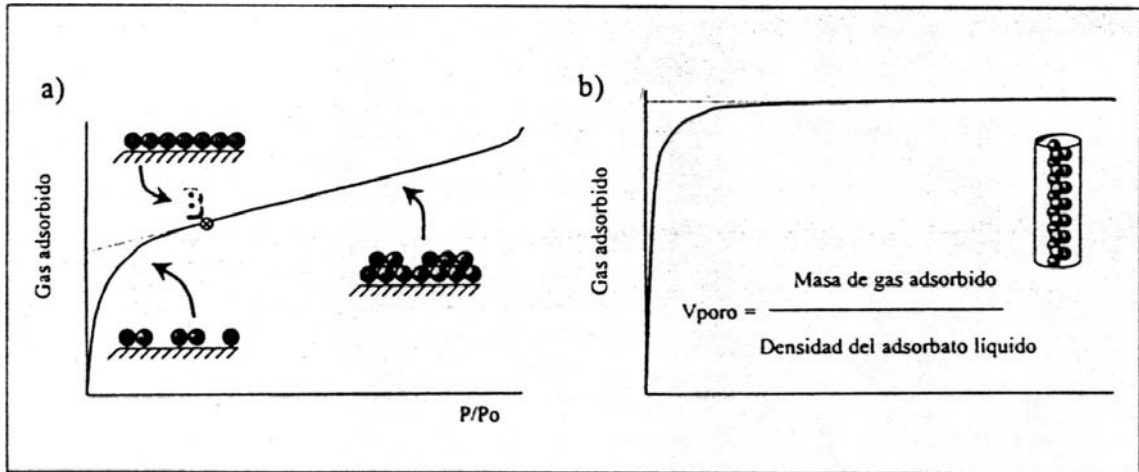


Figura 7: a) Isotherma en la que se muestran la zona de llenado de la monocapa, la multicapa y el punto B; y b) Isotherma tipo I en la que se señala cómo calcular el volumen de poro a partir de la cantidad máxima de gas adsorbido.

- ✓ La idea central del método BET → conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas → es posible estimar el área del sólido.
- ✓ Estimación de la cantidad de gas adsorbido necesario para la formación de una monocapa, n_m :

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m} \cdot \frac{P}{P_0}$$

- ✓ En el caso de las isothermas tipo I, el volumen de poros puede estimarse de forma sencilla:

masa total de gas adsorbido / densidad de la fase adsorbida

- ✓ El método de Dubinin-Radushkevich (DR) permite obtener el valor del volumen de microporos:

$$W = W_0 \exp\left(-\frac{K}{\beta^2 (RT \ln(P/P_0))^2}\right)$$

W : es el volumen adsorbido a cada presión relativa

W_0 : es el volumen de poros

K : una constante dependiente de la estructura

β : el coeficiente de afinidad, que es el cociente entre los potenciales de adsorción de dos gases.

- ✓ El método t y sus extensiones suministran una manera simple de comparar la forma de una isoterma dada con la de un sólido no poroso estándar.
- ✓ En el método t original, la cantidad adsorbida se representa frente a t, el grosor correspondiente a la multicapa calculado a partir de la isoterma estándar obtenido con un sólido de referencia no poroso.
- ✓ Para la evaluación de la microporosidad, es preferible reemplazar t por la adsorción "reducida", α_s , definida como (n^a/n^a_s) donde n^a_s es la cantidad adsorbida por el sólido de referencia a una presión relativa fija, $P/P^0 = s$.
- ✓ Es esencial que las isothermas estándar (o curvas t) se obtengan con sólidos de referencia que sean no porosos o de estructura superficial conocida.

- ✓ Existe una gran variedad de adsorbatos: N₂, O₂, Ar, Kr, CO₂ y algunos hidrocarburos, como el benceno y algunos alcanos y alcoholes de cadena corta.
- ✓ Sin embargo, la adsorción de N₂ a 77 °K es la que más se utiliza: cubre todo el rango de porosidad e interacciona débilmente con la mayoría de sólidos.
- ✓ La microporosidad estrecha se estudia con CO₂ a 273 °K.
- ✓ Es necesario emplear una serie de moléculas sonda para establecer fiablemente la distribución del tamaño de microporos.
- ✓ El análisis del tamaño de macroporos emplea la porosimetría de mercurio.

Ciclos de histéresis

- ✓ La *histéresis* que aparece en el rango de multicapa de las isothermas de fisisorción se asocia normalmente con la condensación capilar en la estructura de mesoporos.

✓ Tipos ciclos de histéresis:

- *Tipo A*. Característica de capilares de forma tubular abiertos en ambos extremos, y de capilares con forma de bote de tinta.

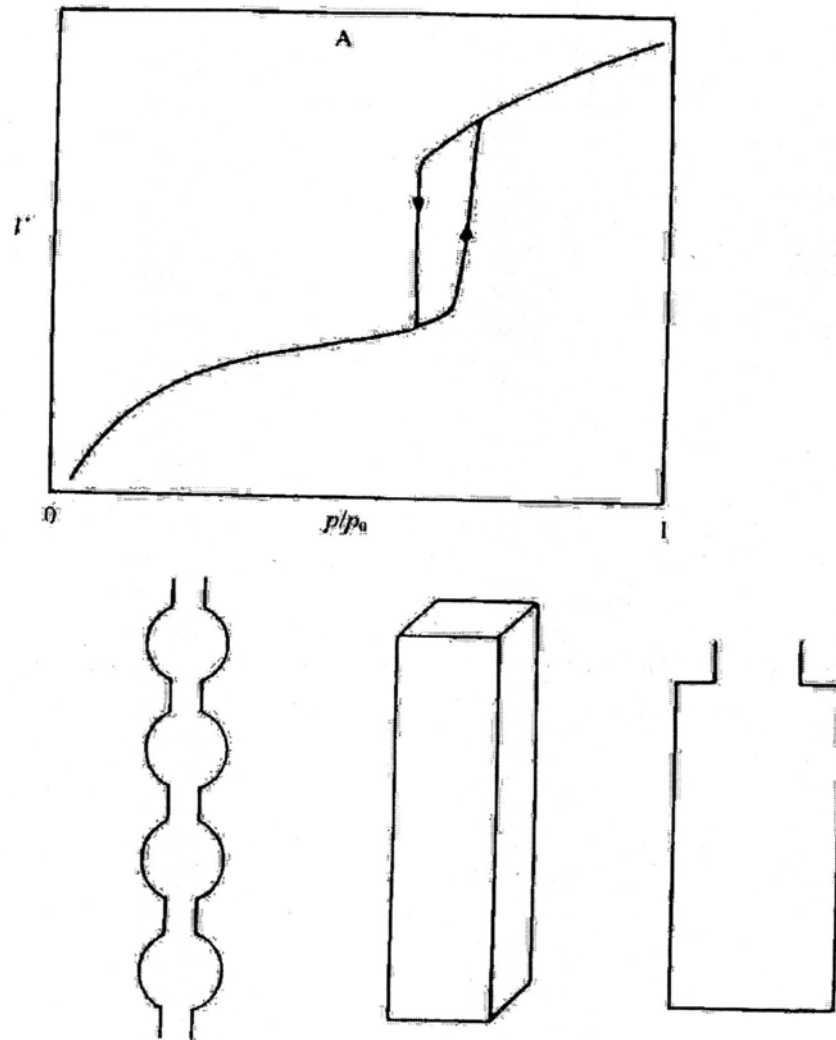
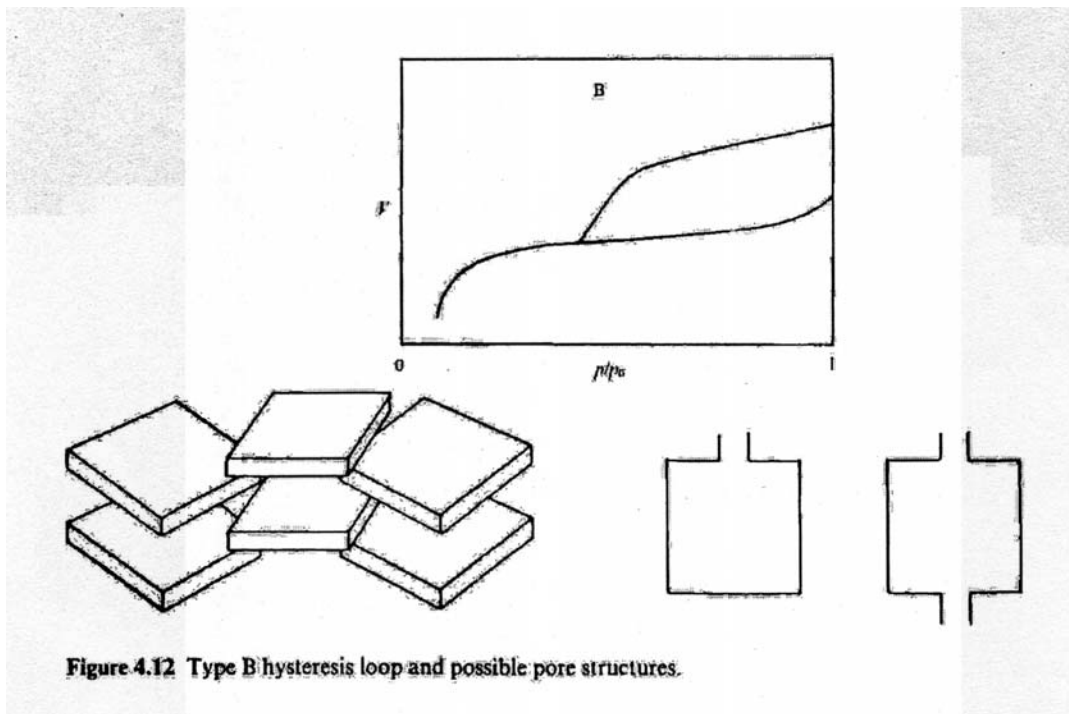
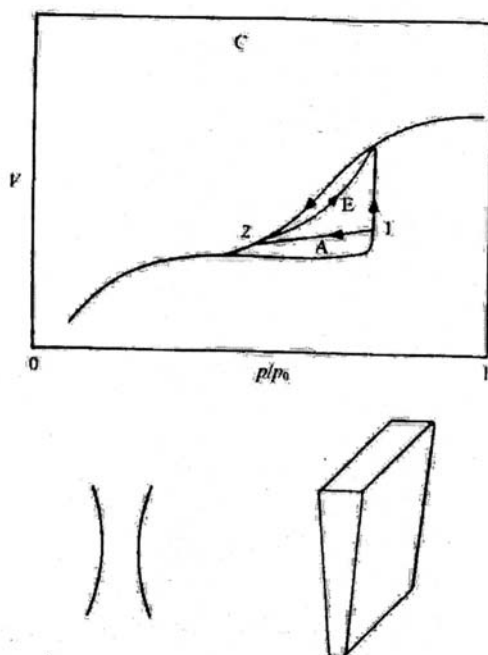


Figure 4.11 Type A hysteresis loop and possible pore structures.

- **Tipo B.** Característica de poros formados por dos láminas paralelas. Este tipo de histéresis ocurre en el grafito, montmorillonitas e hidróxidos de aluminio.



- **Tipo C.** Característica de materiales con poros esferoidales todos con un radio de la cavidad circular pero con entradas de varios tamaños.



- *Tipo D.* Tipo raro de histéresis poco frecuente.
- *Tipo E.* Ocurre para poros en forma de bote de tinta con cuerpos grandes y radios efectivos variables y cuellos pequeños y estrechos.

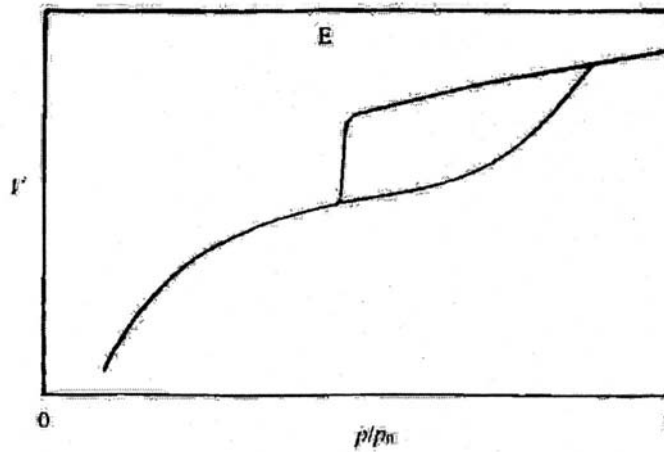


Figure 4.15 Type E hysteresis loop.

4.7 Determinación de las isothermas de adsorción. Procedimiento experimental

- ✓ Desgasificación del adsorbente → exposición de la superficie a un elevado vacío
- ✓ Para conseguir una buena limpieza de la superficie se fluye un gas inerte sobre el adsorbente a elevadas temperaturas.
- ✓ Una isoterma de adsorción muestra cómo la cantidad adsorbida depende de la presión de equilibrio del gas a temperatura constante.
- ✓ Procedimientos utilizados para la determinación de la cantidad de gas adsorbido:
 - i) aquellos que dependen de la medida de la cantidad de gas eliminada de la fase gaseosa (*método volumétrico*)
 - ii) aquellos que implican la medida del gas retenido por el adsorbente
- ✓ En la práctica, pueden usarse técnicas estáticas o dinámicas para determinar la cantidad de gas adsorbido.