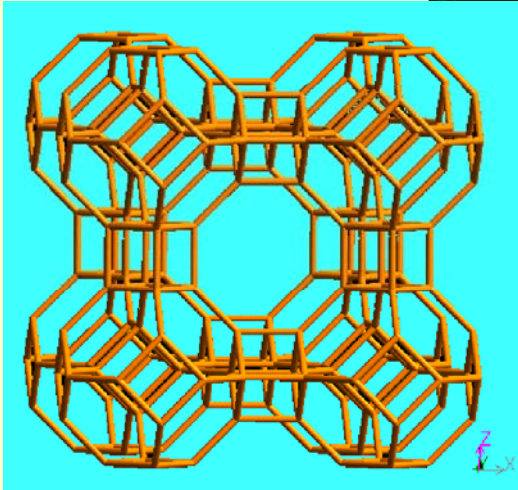


Influencia de la textura y la química superficial en la adsorción



Rafael García Lovera
Universidad de Concepción
Concepción, Chile

San Luís, Argentina, Febrero de 2009

Dr. Rafael García Lovera, Universidad de Concepción, Chile (rgarcia@udec.cl)

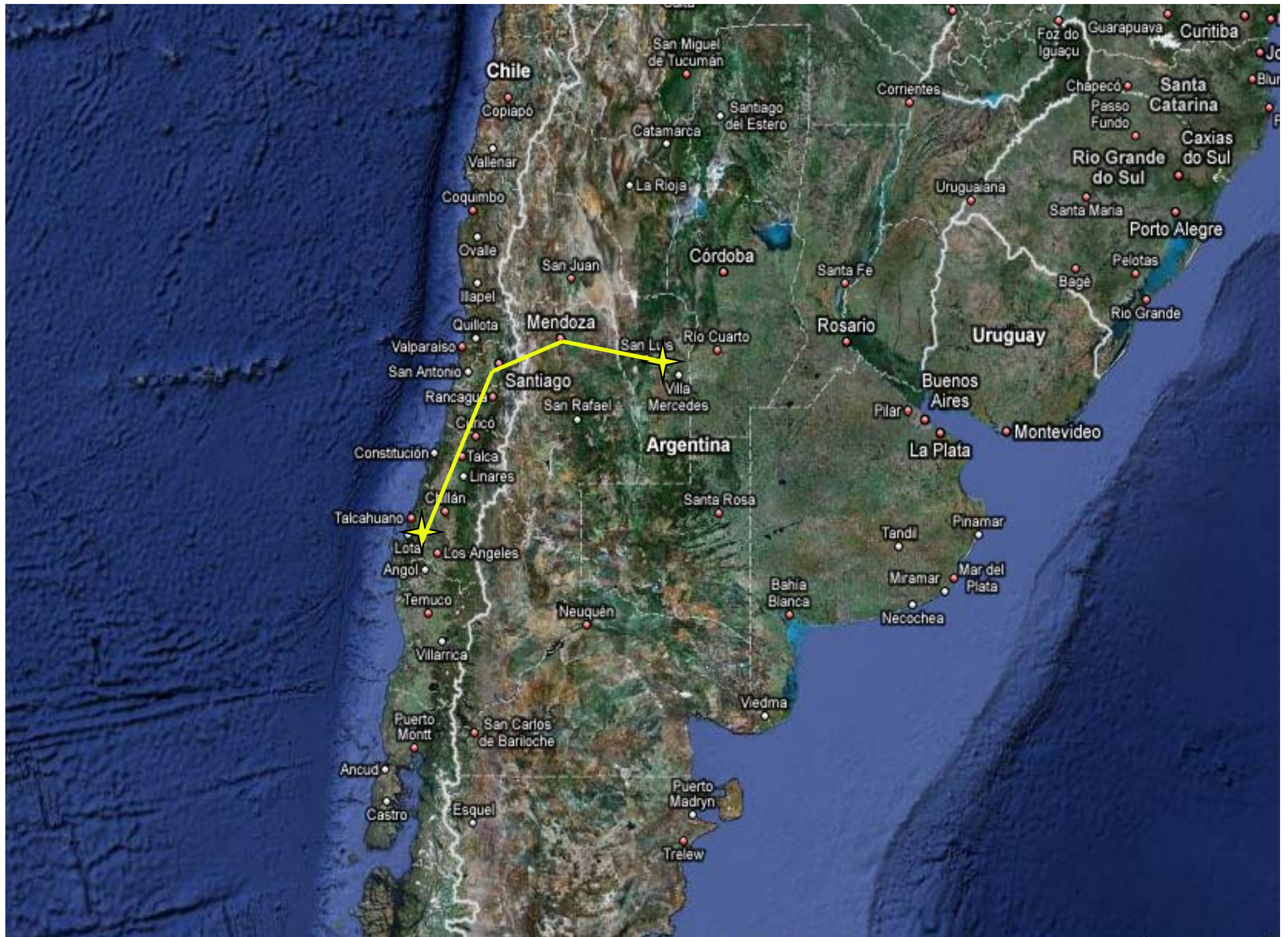










Image © 2009 DigitalGlobe
© 2009 Inav/Geosistemas SRL

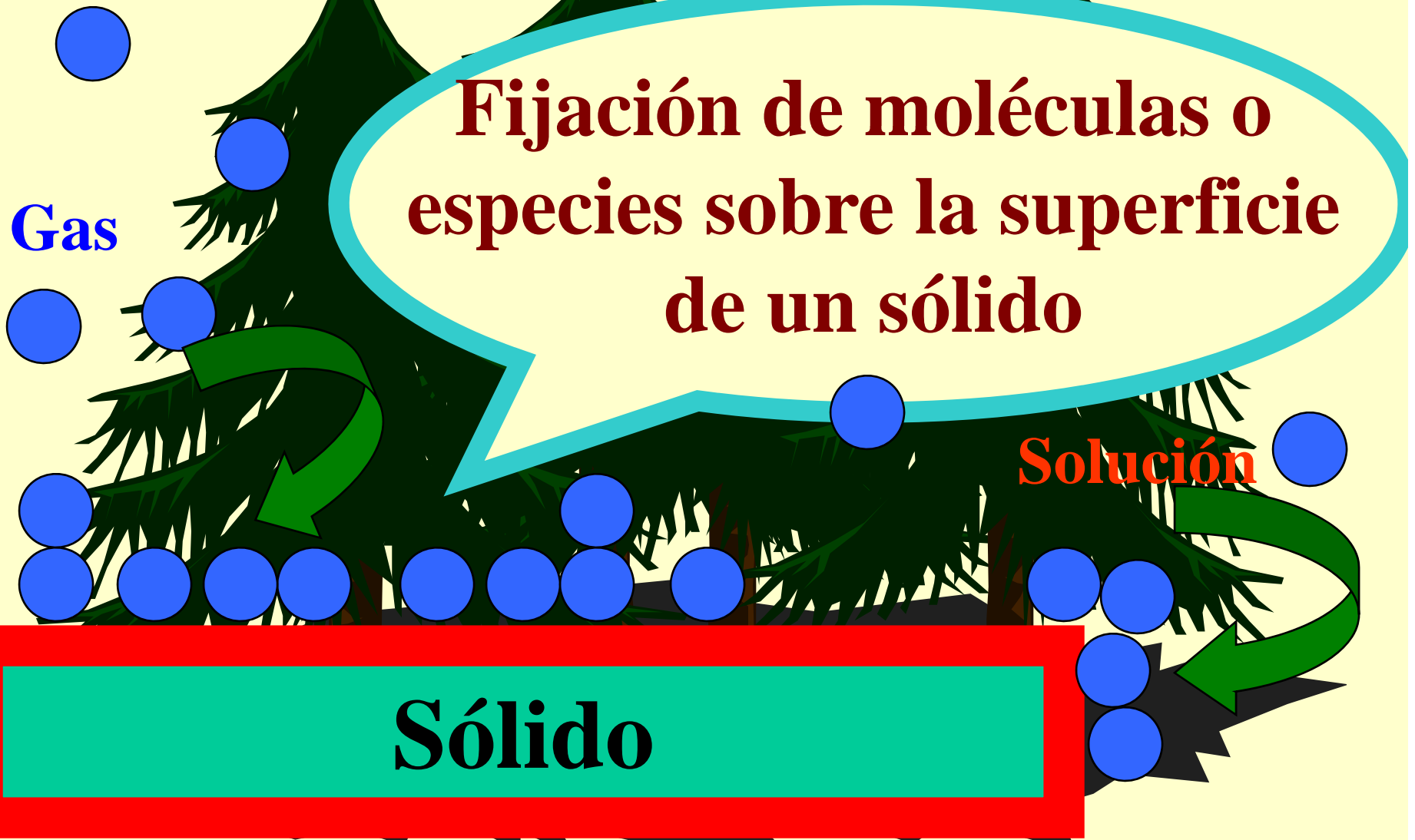
© 2009 DMapas

36°50'12.86" S 73°01'56.54" O elev. 272 pie(s)

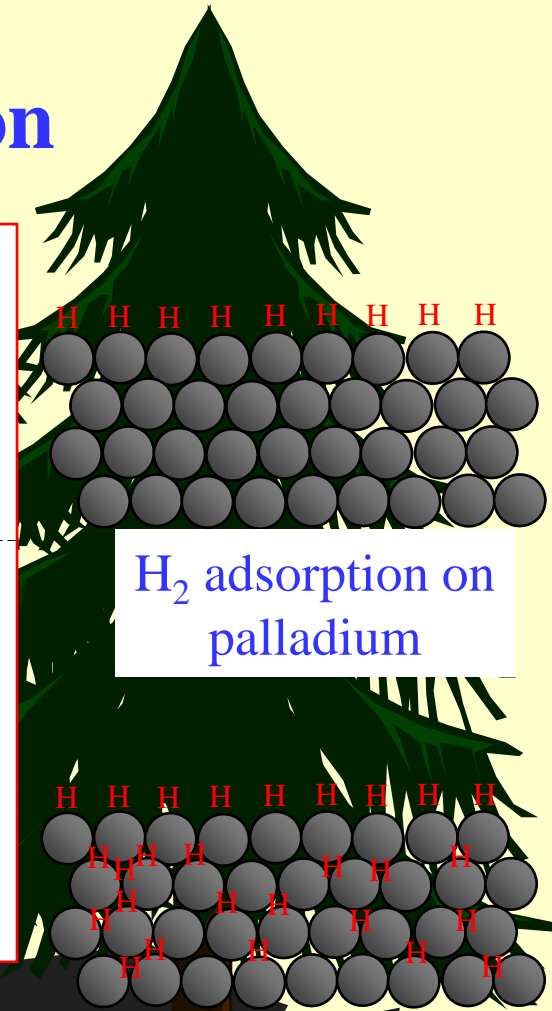
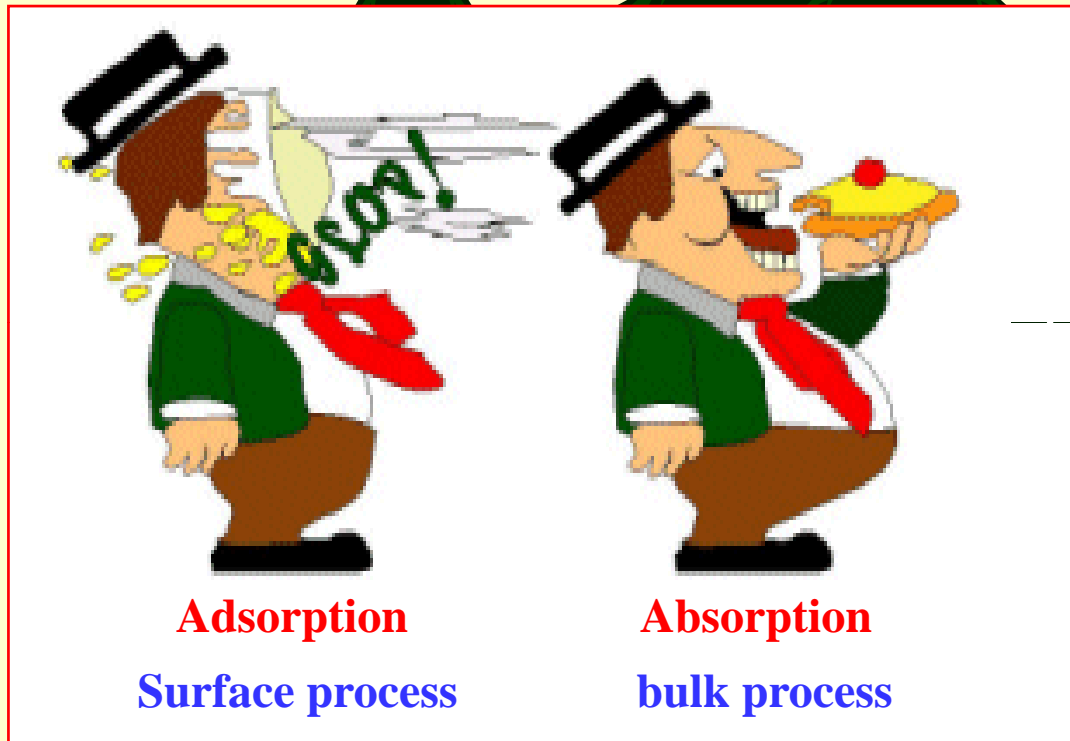
©2009 Google

Alt. elev. 3795 pie(s)

Adsorción : (gas-sólido) (liq.-sólido)



Adsorption versus Absorption



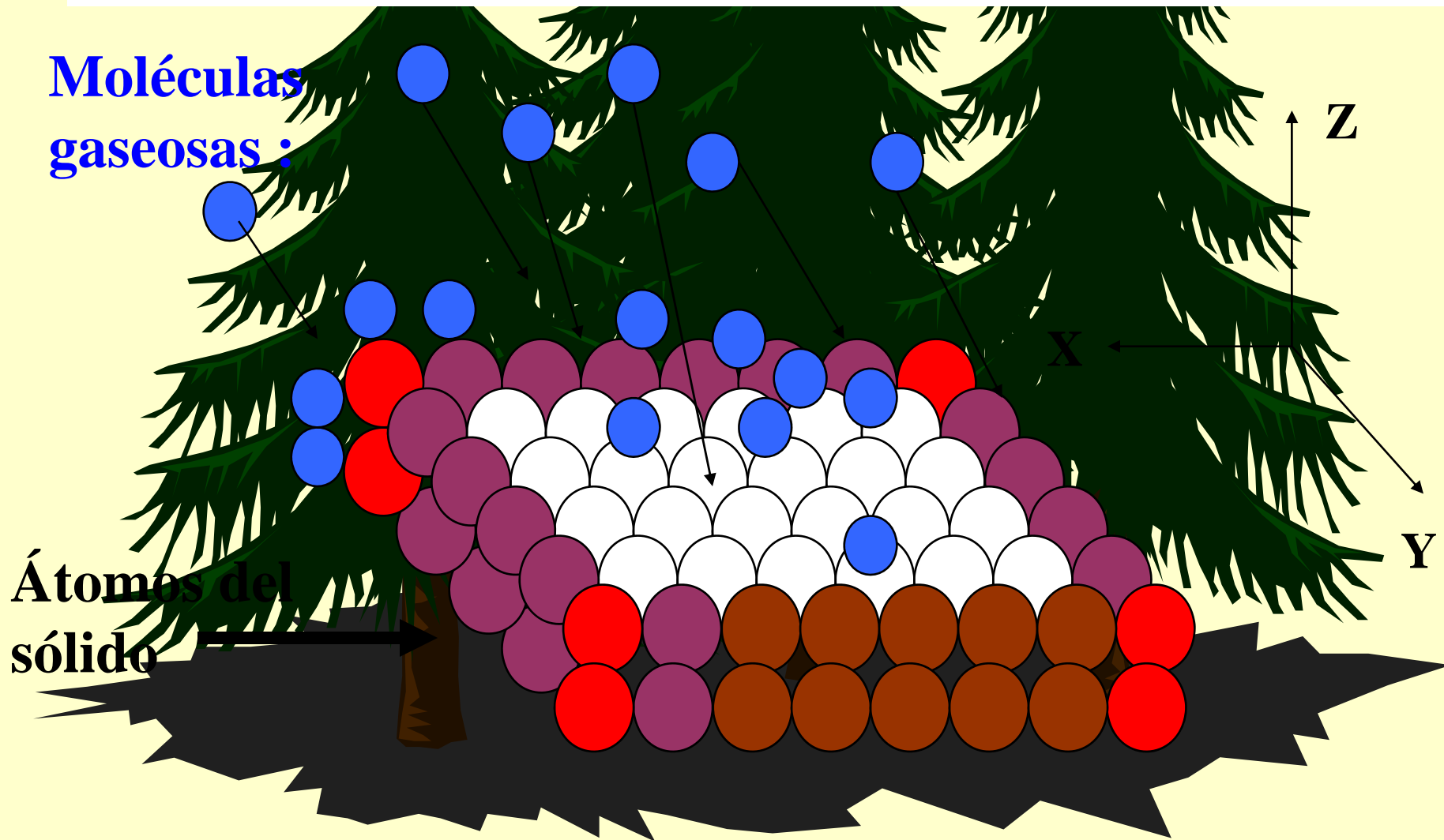
H₂ adsorption on
palladium

H₂ absorption →
palladium hydride


Dr. King Lun Yeung
Department of Chemical Engineering
Hong Kong University of Science and Technology

La adsorción se produce por la existencia de enlaces insaturados en la superficie del sólido :

Moléculas gaseosas :



Átomos del sólido

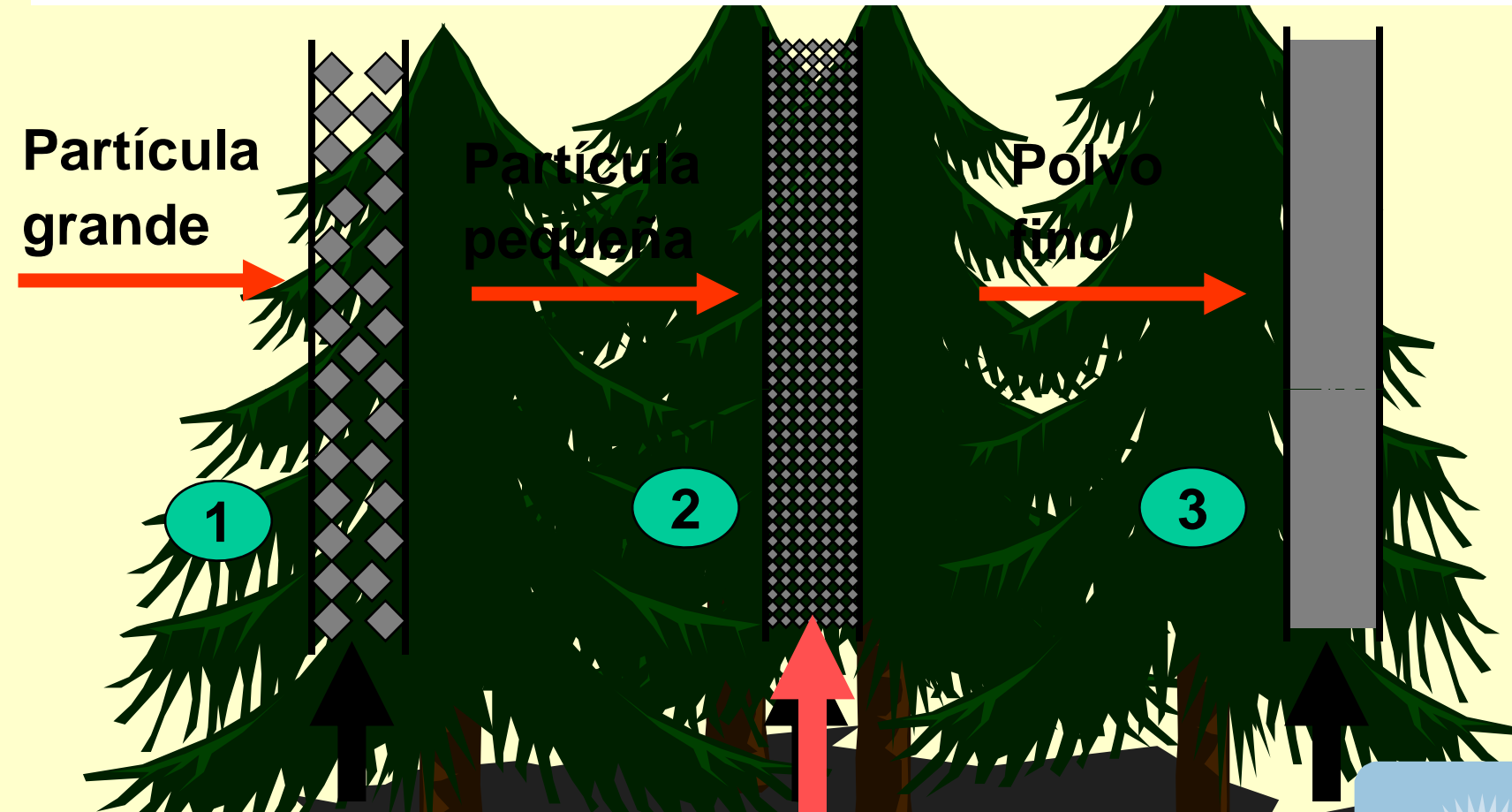


La adsorción es
un fenómeno de
superficie!!!

¿Cómo se puede
aumentar la
adsorción?

¡Aumentand
o
la superficie
de contacto!

Purificación de aire, contaminado con benceno mediante adsorción del benceno (C_6H_6) en Carbón activado

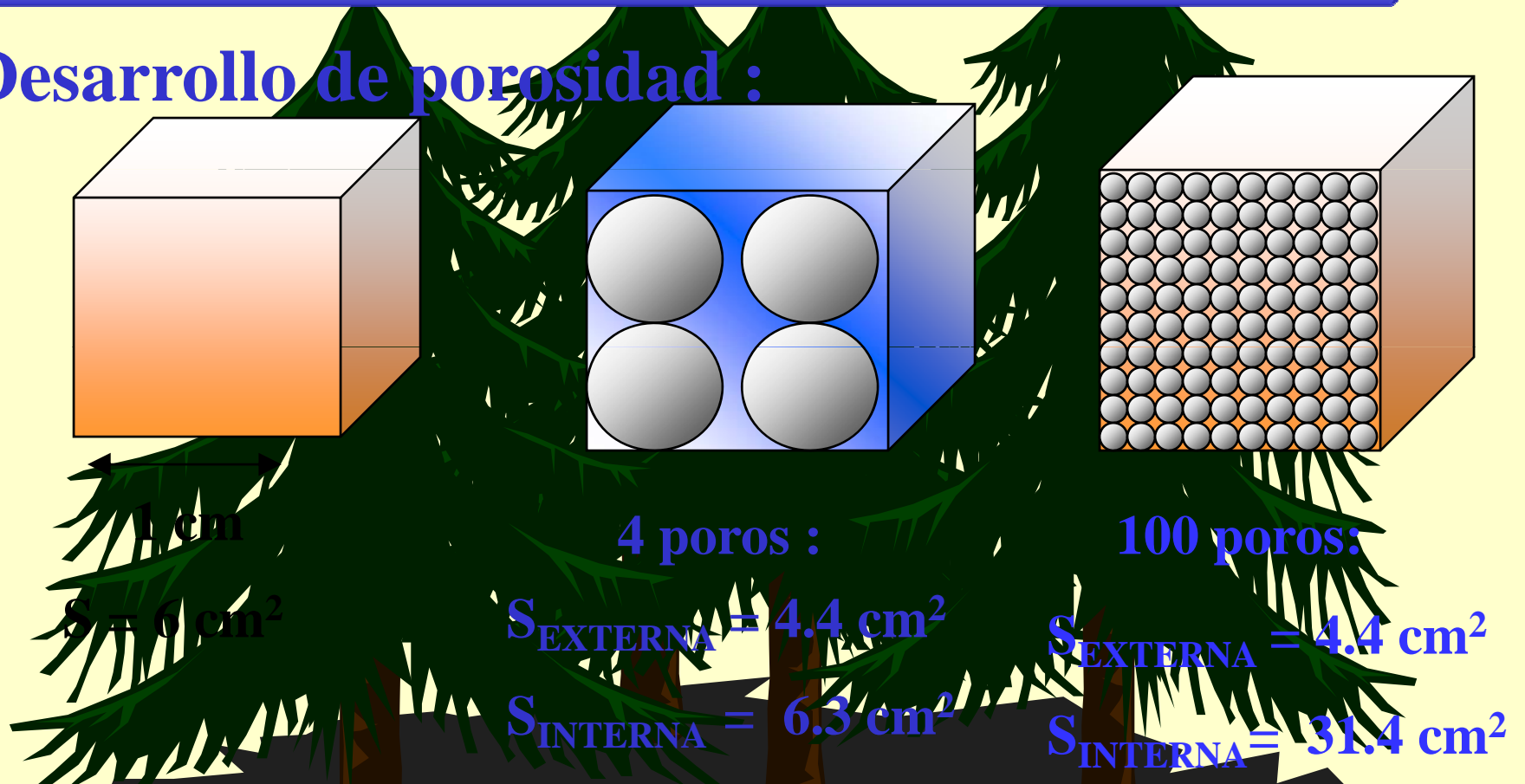


Superficie de contacto : 3 > 2 > 1
Adsorción : 3 > 2 > 1
Pérdida de carga : 3 > 2 > 1



A mayor superficie mayor adsorción :

Desarrollo de porosidad :



Es posible obtener sólidos con $S_g : 2000 \text{ m}^2/\text{g} !!$

Clasificación de tamaño de poros (IUPAC) :

Microporos : Poros con diámetros medios inferiores a 2 [nm] o 20 [Å].

Mesoporos: Poros con diámetros medios comprendidos entre 2 a 50 [nm] (20 a 500 [Å])

Macroporos: Poros con diámetros medios superiores a 50 [nm] o 500 [Å].

Dubinín:

Microporos : Diámetros medios inferiores a 0.7-0.8 nm

Supermicroporos: Diámetros medios comprendido entre 0.7-0.8 nm hasta 2 nm

**Superficie específica
(m²/g)**

**Capacidad de
adsorción**

**Porosidad
Distribución de
tamaño de poros**

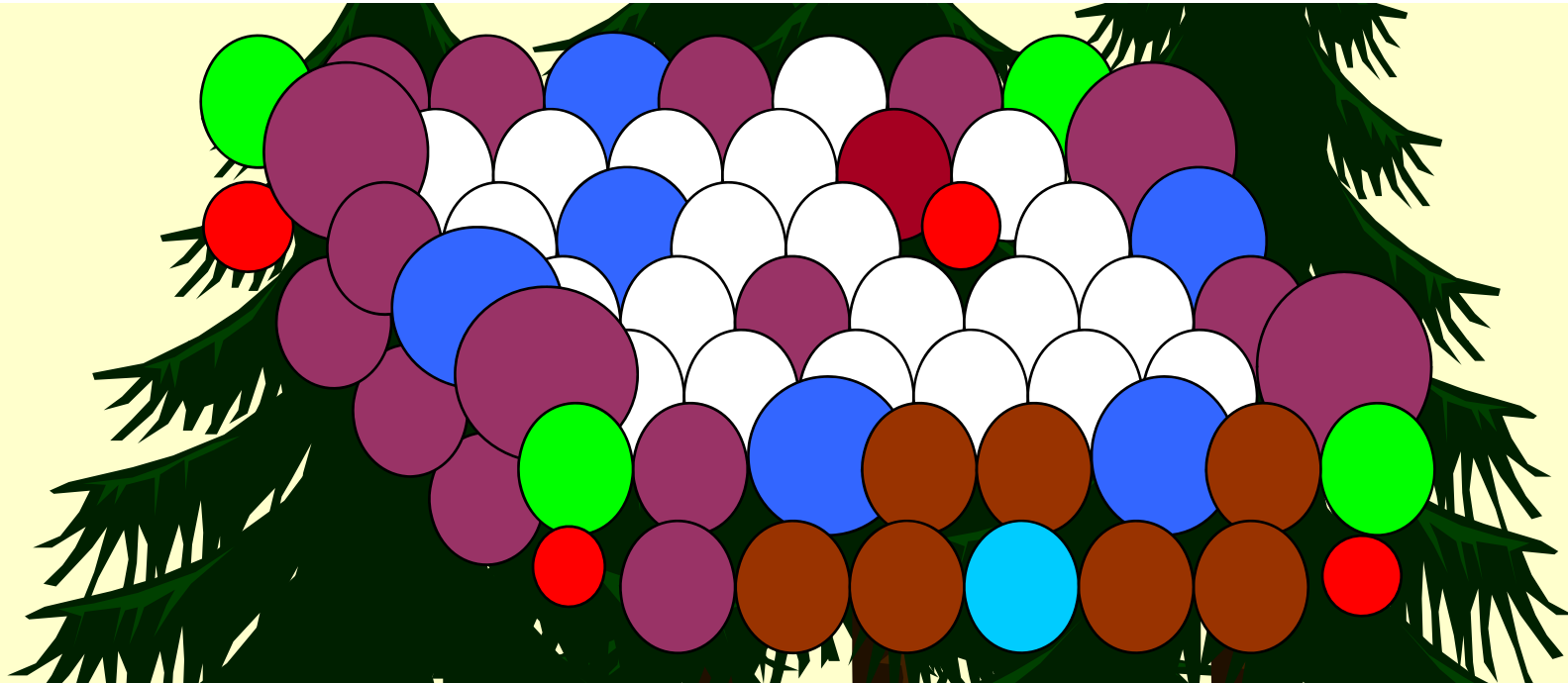
**Limita el acceso de
las moléculas hacia la
superficie interna o
centros activos**

La adsorción se produce por la existencia de enlaces insaturados en la superficie del sólido :

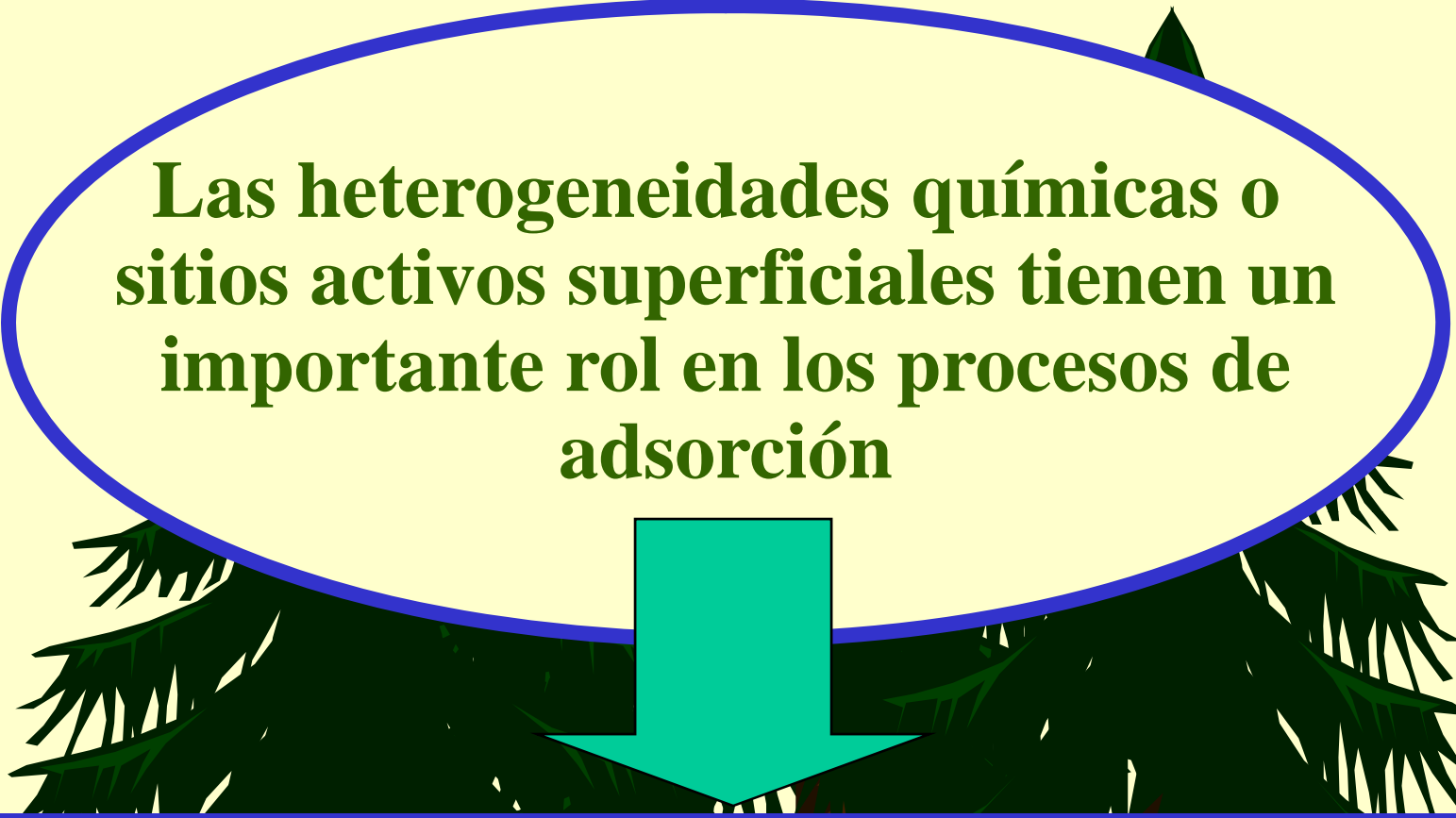
Moléculas gaseosas :



Al, Si, C, O, H, grupos funcionales superficiales, OH, Si-OH, etc.



Prácticamente todos los adsorbentes presentan una heterogeneidad Química y geométrica en su superficie



Las heterogeneidades químicas o sitios activos superficiales tienen un importante rol en los procesos de adsorción

Condicionan la “actividad” y “selectividad” del proceso de adsorción

Carbones Activados

Principales características :

Elevada Superficie específica : 1000 m²/g

Porosidad muy variada:
Microporosos, Micro, Meso y Macroporosos

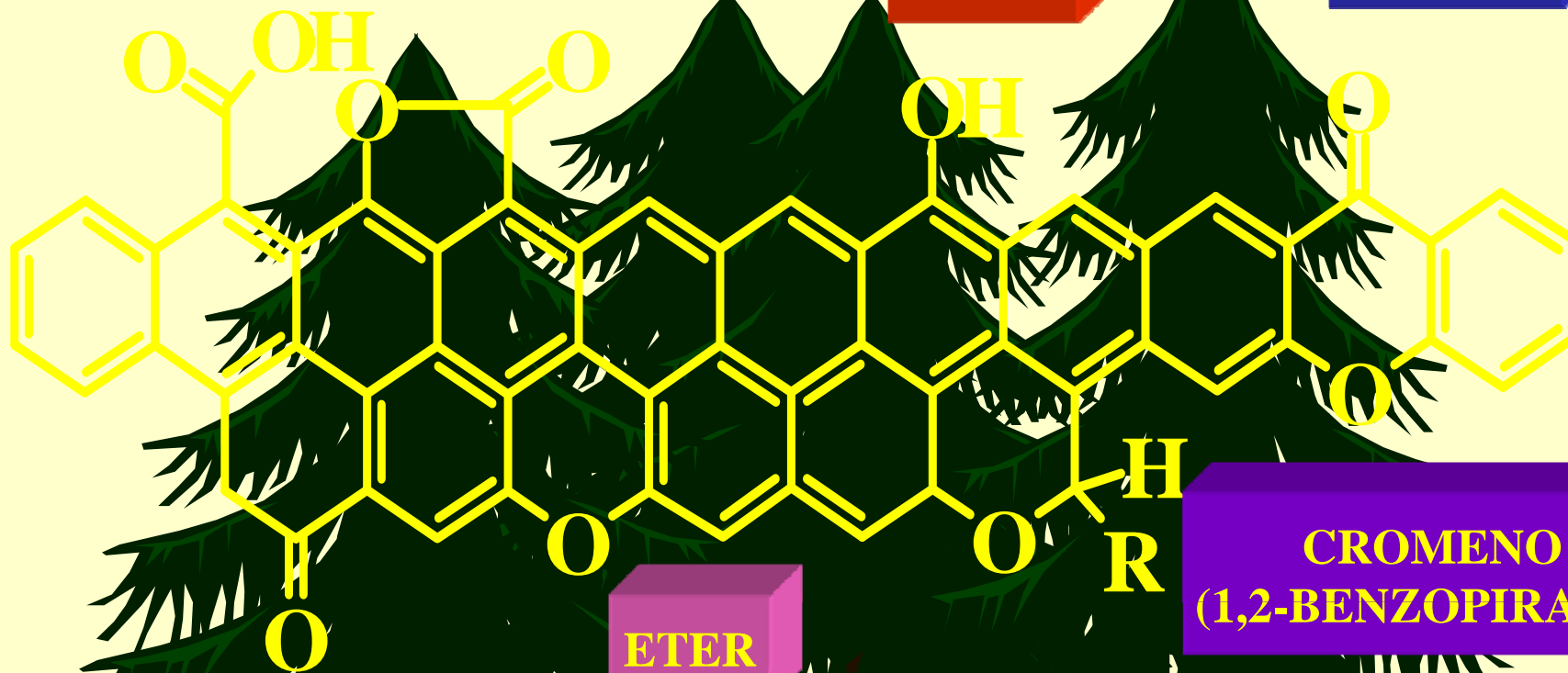
**Presencia de una gran variedad de grupos
funcionales superficiales**

ACIDO
CARBOXILICO

LACTONA

FENOL

γ -PIRONA



GRUPO
CARBONILO

ETER

CROMENO
(1,2-BENZOPIRANO)

Composición típica :

- 1 a 22 % de O
- 0.5 a 5 % de H
- 73 a 99 % de C
- Cenizas 1 a 20 %

Caracterización textural:

Textura :

Sg

Porosidad

La porosidad se relaciona con las cavidades, espacios, canales o intersticios existente al interior de la partícula del sólido.

Caracterización textural: (Sg y porosidad)

Medidas de Adsorción.

Porosimetría de Mercurio

Picnometría de He y Hg

Microscopía Electrónica (TEM o SEM)

Adsorción de Moléculas de prueba

Caracterización de la Química Superficial:

Usar una adecuada complementación de varias técnicas, tales como :

Análisis químico

Difracción de Rayos-X (DRX)

Análisis térmico (DTP)

Espectroscopía infraroja (FTIR)

Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

Resonancia magnética nuclear de estado sólido (RMN)

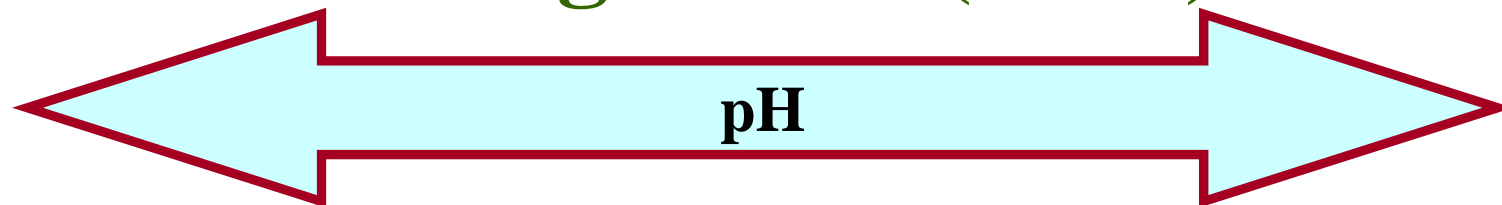
Adsorción en disoluciones acuosas:

Se debe considerar:

- pH del medio**
- ZPC del sólido**
- Diagrama de especiación**



Punto de carga cero (ZPC):



$\text{pH} < \text{ZPC}$

$\text{pH} = \text{ZPC}$

$\text{pH} > \text{ZPC}$



Atracción preferente de aniones

MODELO SIMPLIFICADO

Atracción preferente de cationes

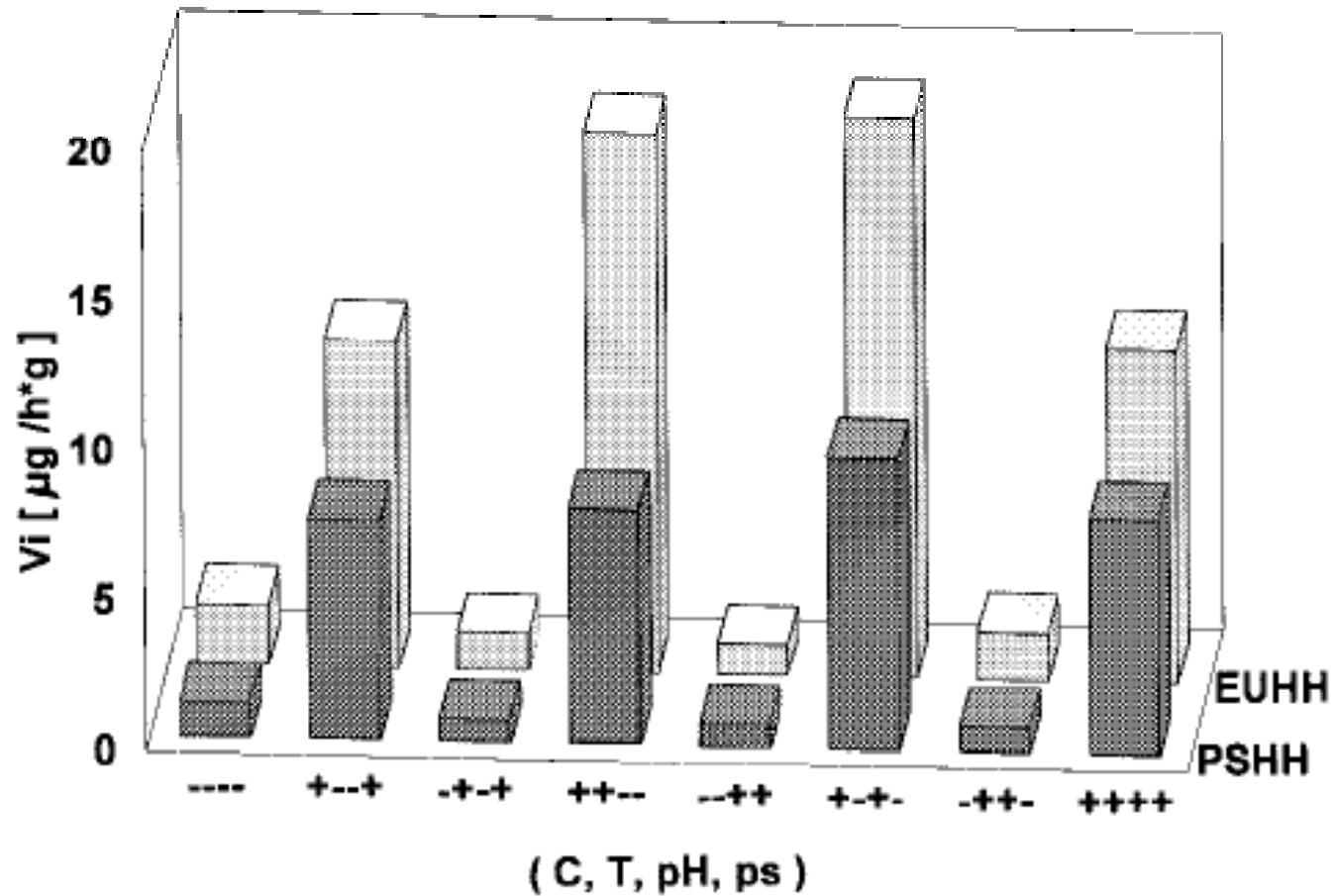


Figure 9. Initial retention rate of Hg(II) in EUHH and PSHH activated carbons in factorial fractional experiment design.

Retention of Cr(VI) and Hg(II) in Eucalyptus globulus- and peach stone-activated carbons; G. Bello, R. Cid, R. García and R. Arriagada;
 J Chem Technol Biotechnol 74:904±910 (1999)

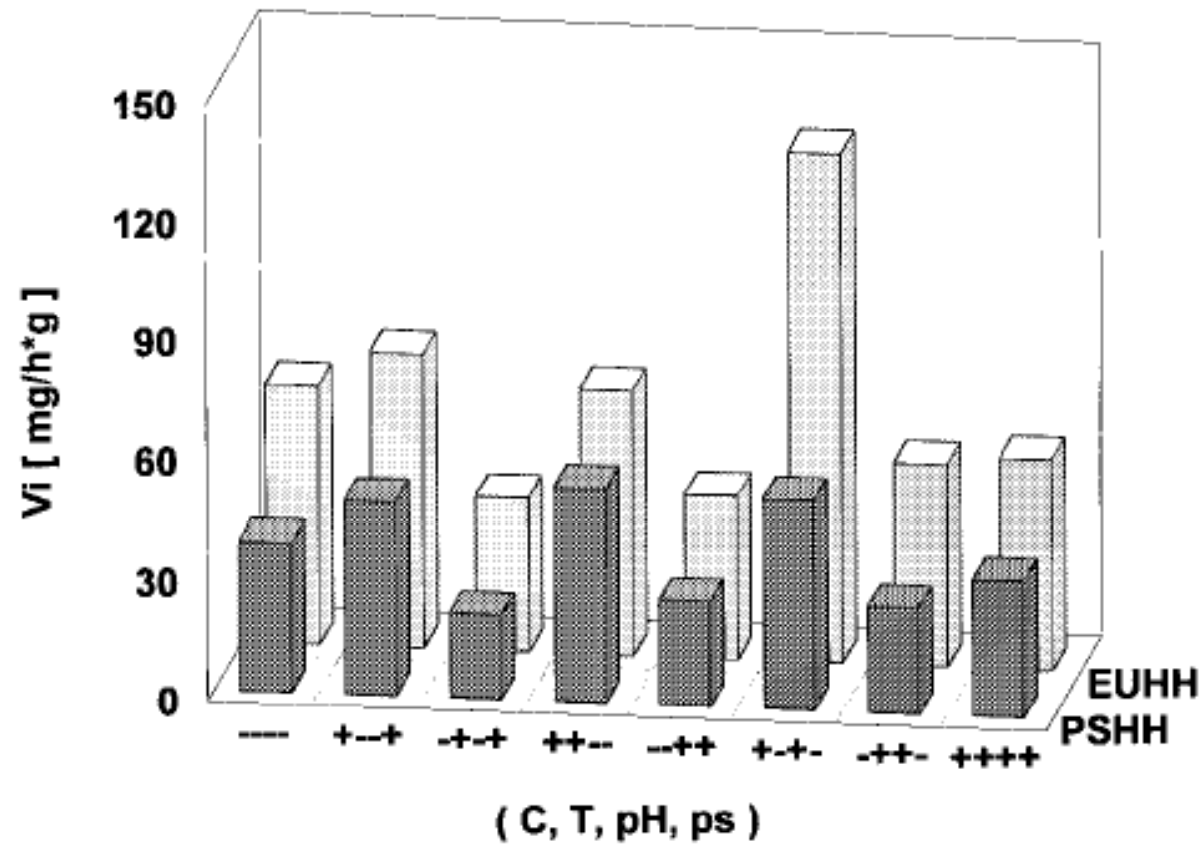
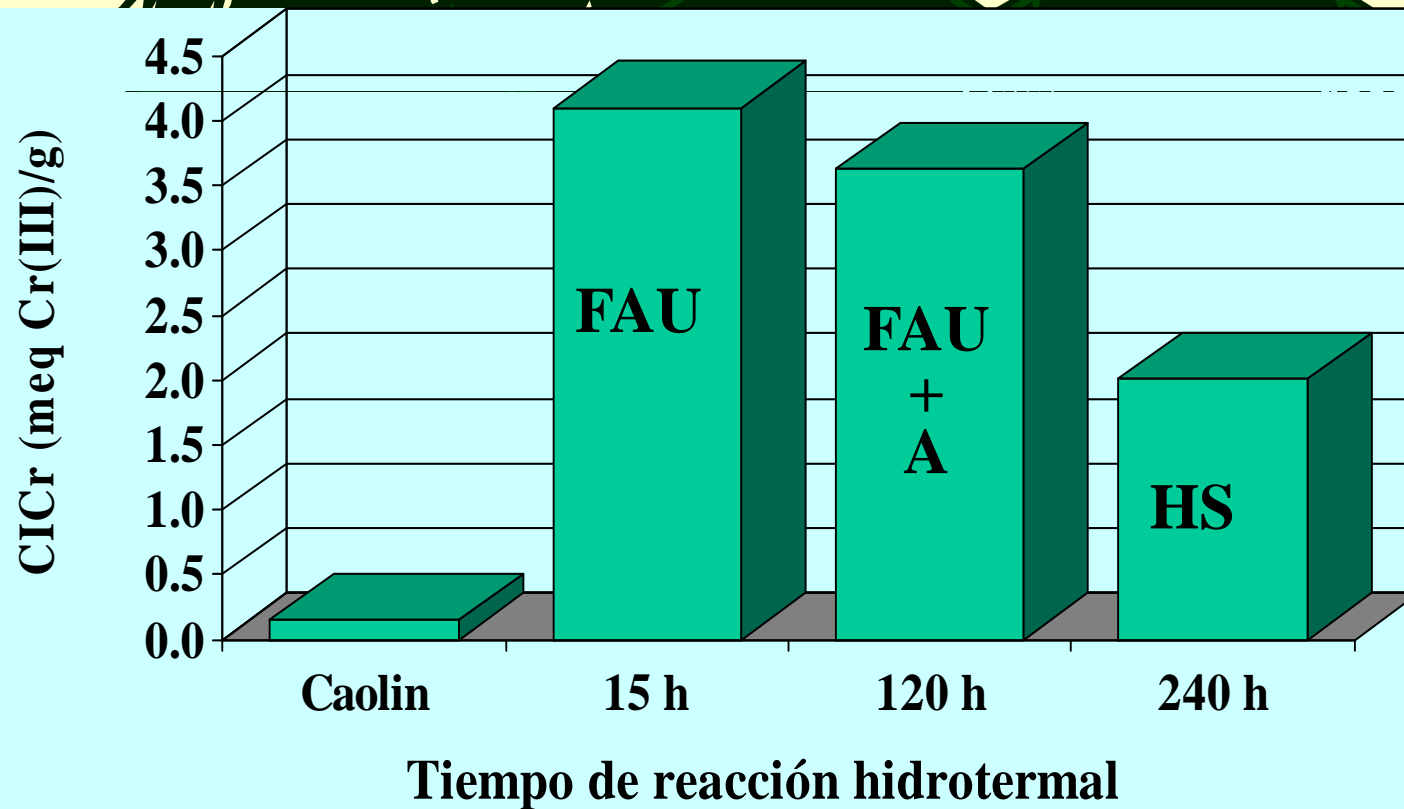


Figure 8. Initial retention rate of Cr(VI) in EUHH and PSHH activated carbons in factorial fractional experiment design.

Retention of Cr(VI) and Hg(II) in Eucalyptus globulus- and peach stone-activated carbons; G. Bello, R. Cid, R. García and R. Arriagada;
 J Chem Technol Biotechnol 74:904±910 (1999)

Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite

C. Covarrubias, R. García, R-Arriagada, J. Yañez, M. T. Garland
Microporous and Mesoporous Materials 88 (2006) 220–231



Hidroxisodalita (HS): Anillos de 6 miembros (0.22 nm)

Zeolita A: Anillos de 8 miembros (0.42 nm)

Faujasita (FAU) (X Y): Anillos de 12 miembros (0.74 nm)

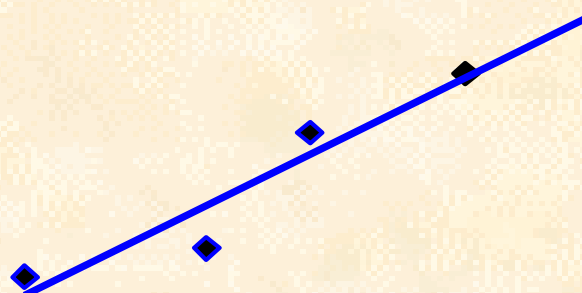
**Cr(III) Radio Iónico
Hidratado 0.461 nm**

The chromium exchange on FAU zeolites is favored by the larger pore opening, which facilitates the diffusion of large hydrated chromium ions into the internal cation exchange sites.

Velocidad de Retención de PCF

Pentachlorophenol retention on to lignocellulosic activated carbons; R. Arriagada and R. García*
J Chem Technol Biotechnol 74:870-876 (1999)

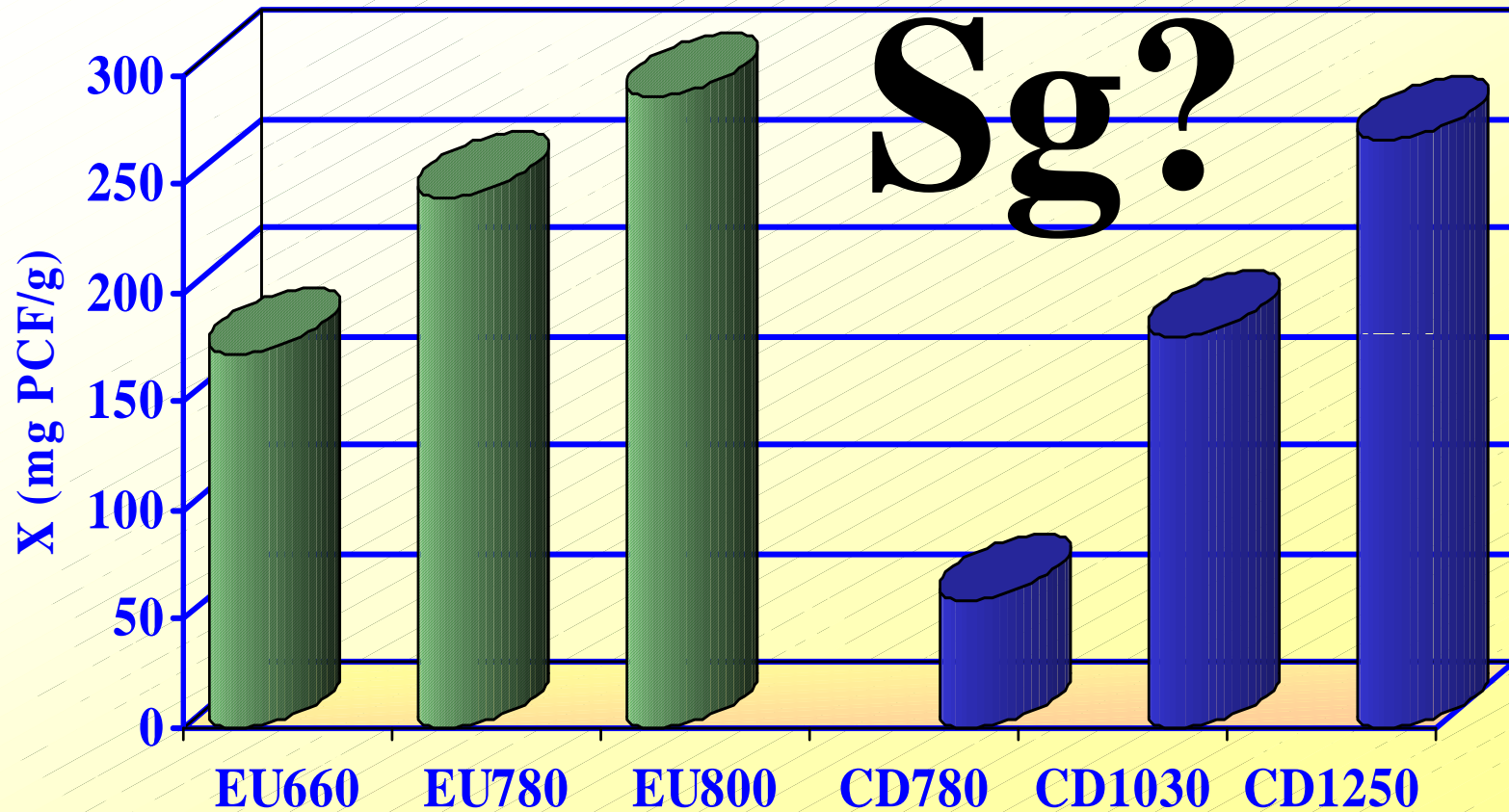
Poros de transporte !!



Capacidad de retención de PCF (mmoles/g)

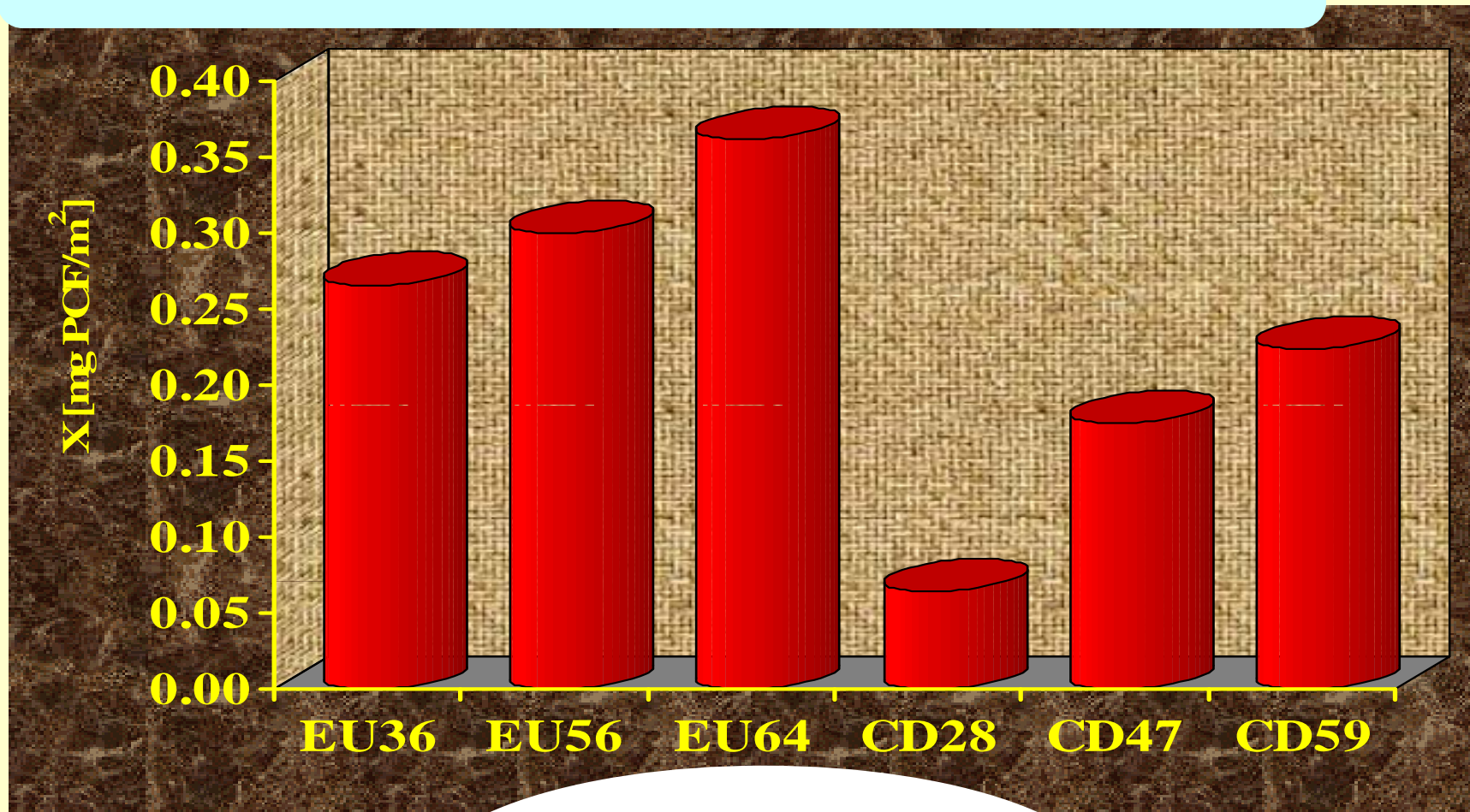


RETENCION DE PENTACLOROFENOL :



R. Arriagada and R. García; *J. Chem. Technol. & Biotechnol.*, 74, 870-876, (1999)

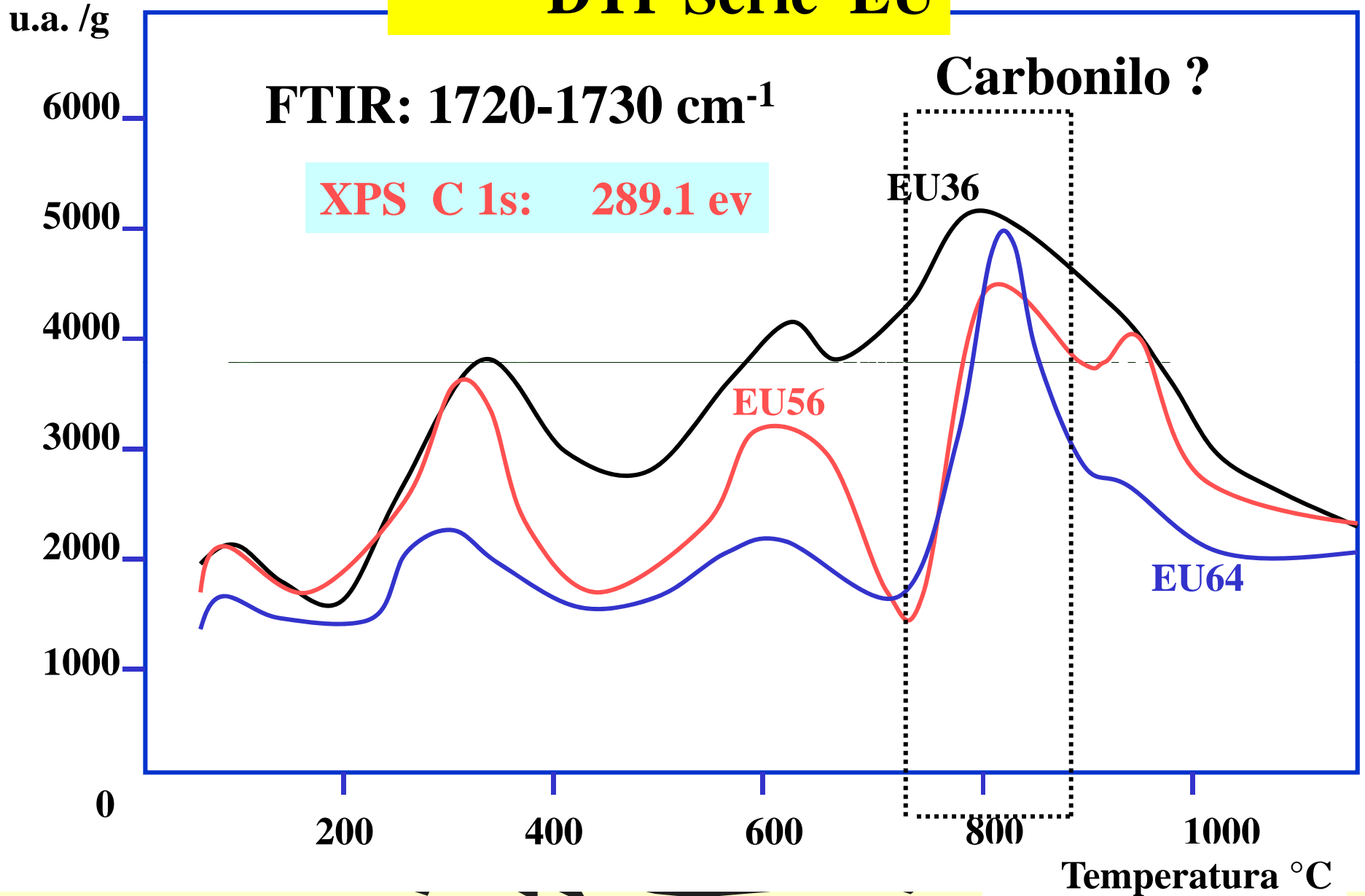
Retención de PCF por unidad de área :



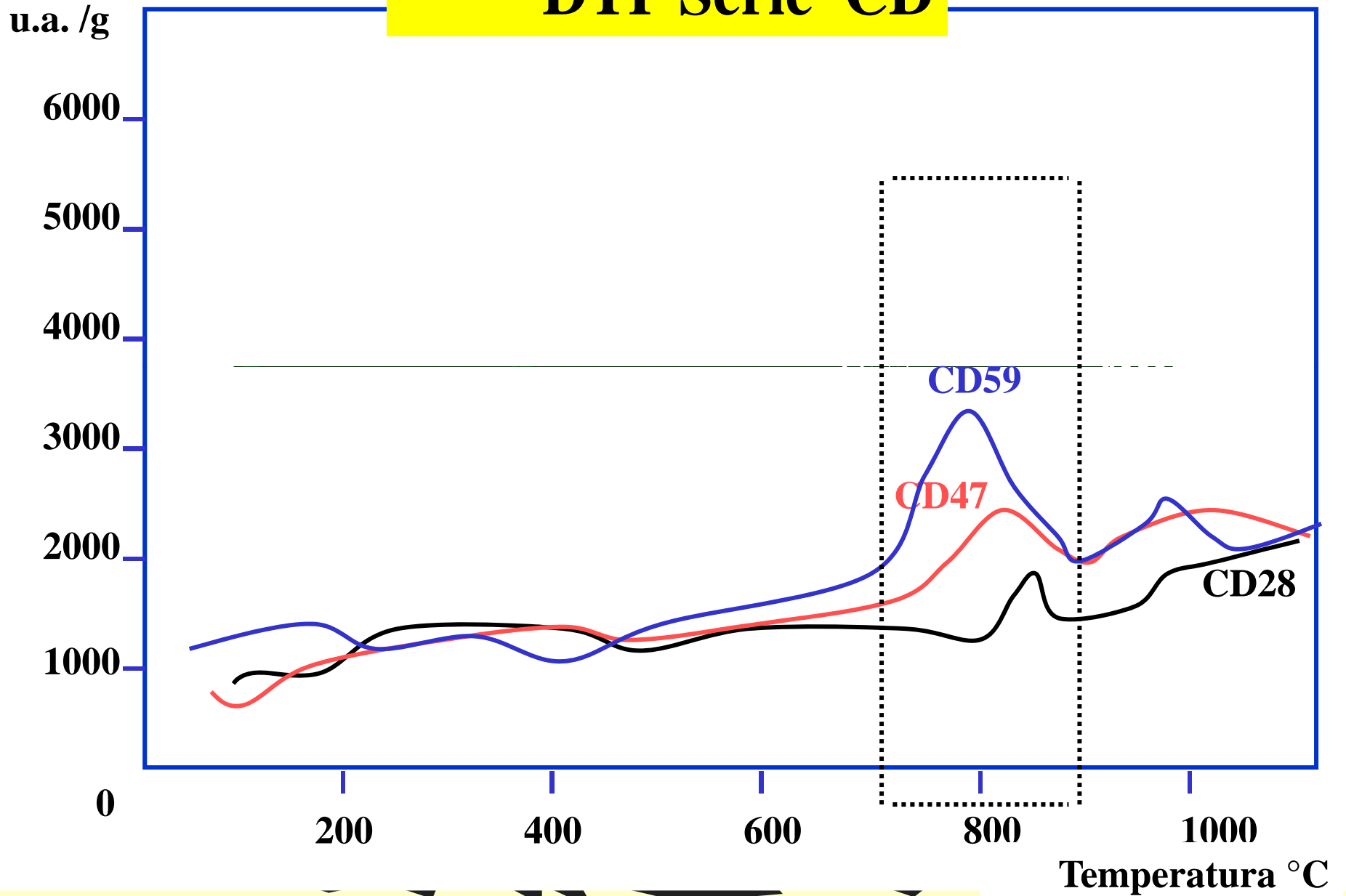
Grupos Funcionales

La capacidad de retención de PCF por unidad de área es determinada por la accesibilidad de la molécula a los sitios de adsorción y su concentración.

DTP Serie EU



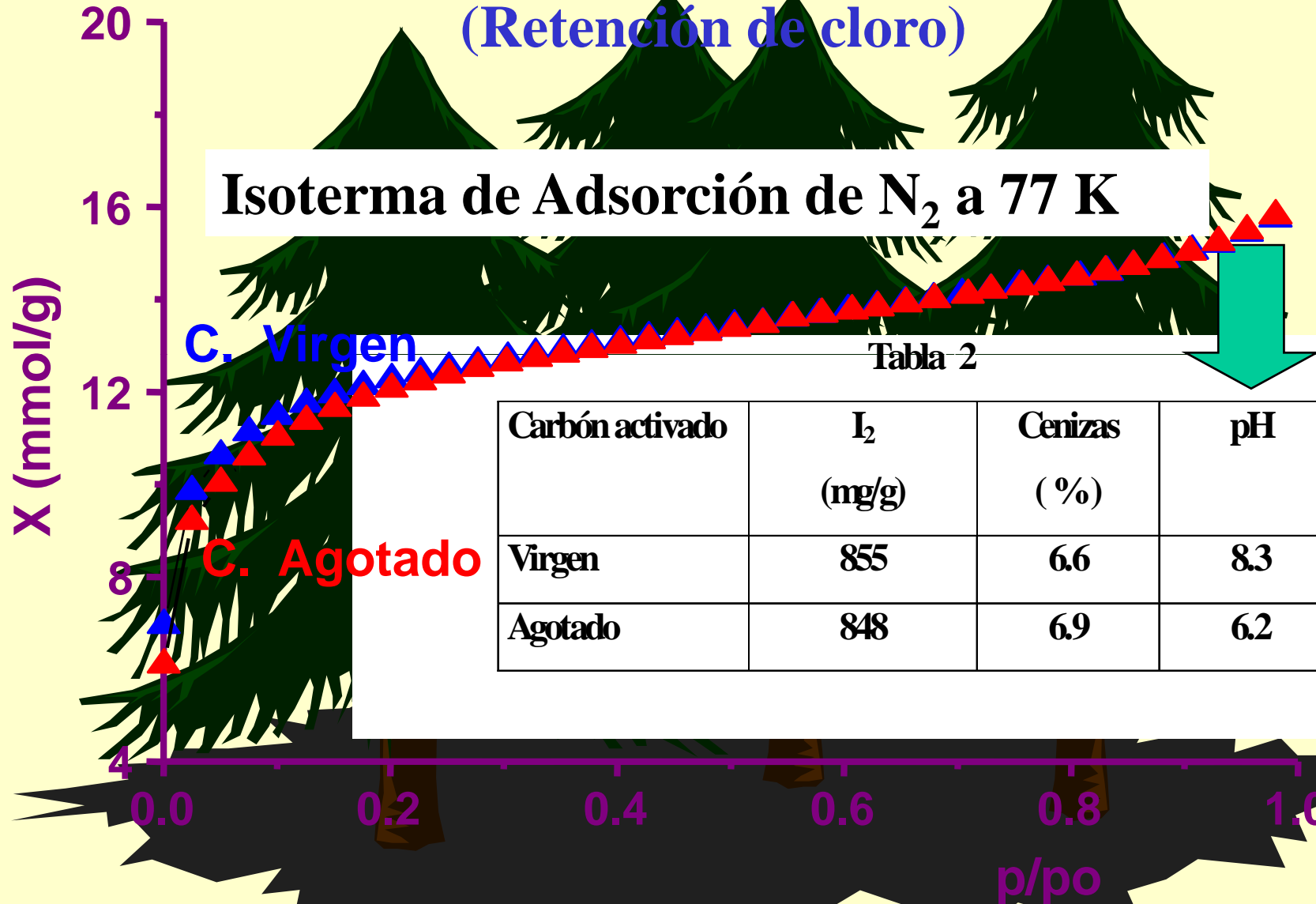
DTP Serie CD



Carbón activado usado en planta CCU-Temuco:

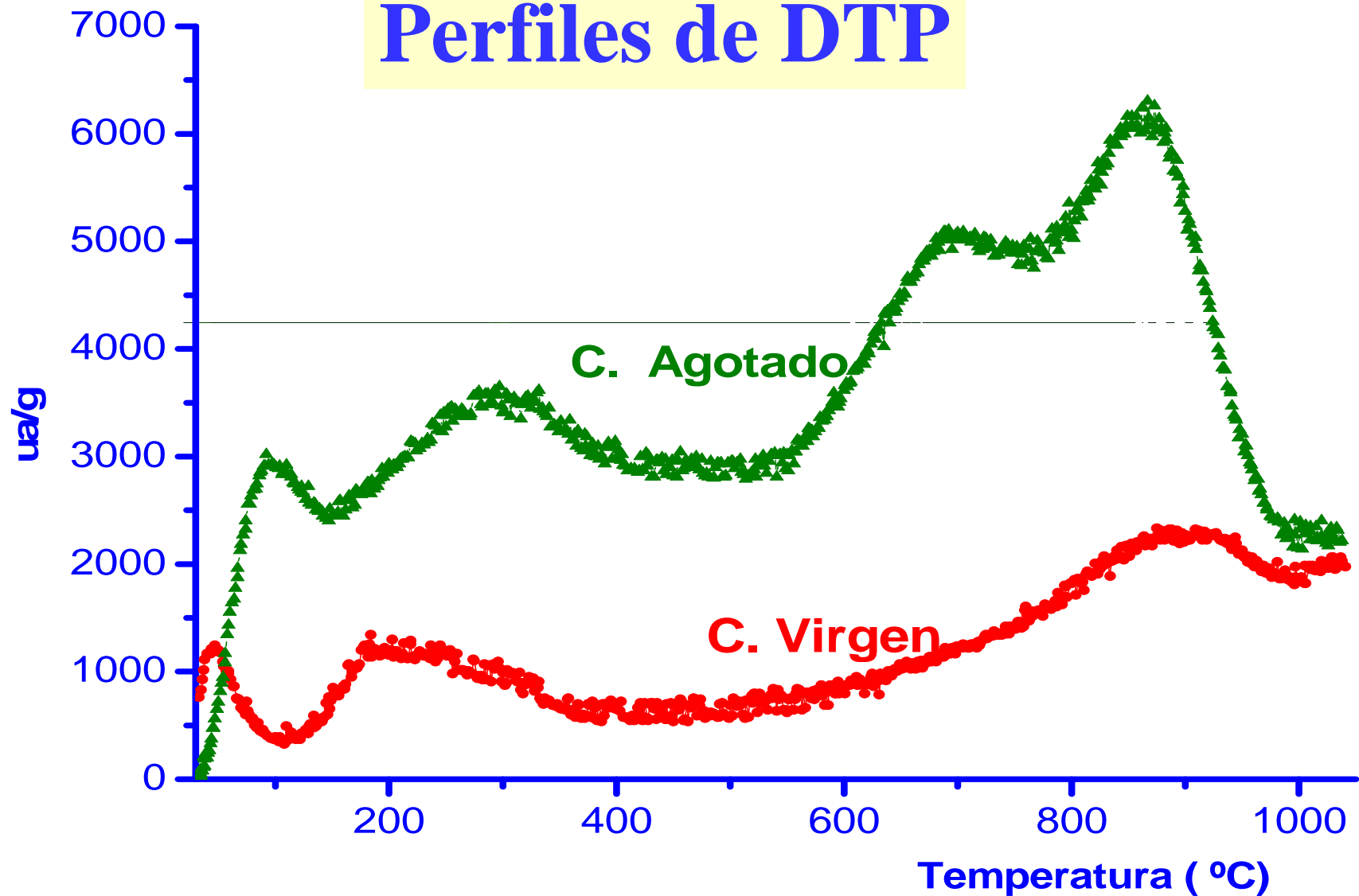
(Retención de cloro)


Isoterma de Adsorción de N_2 a 77 K



Carbón activado usado en retención de cloro en una planta de producción de cerveza (CCU-Temuco- Chile)

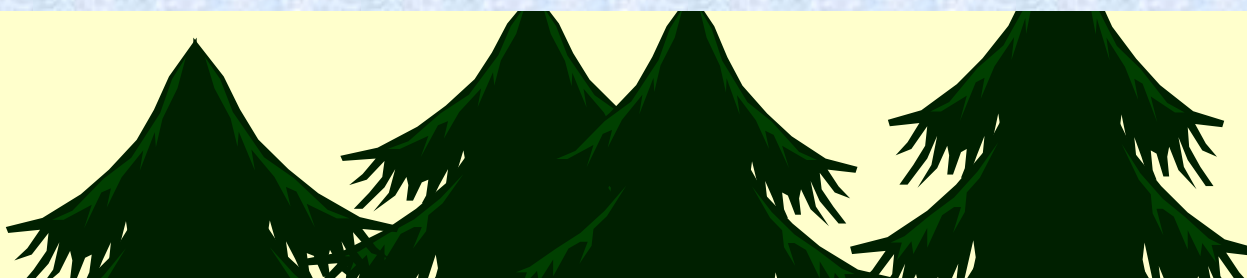
Perfiles de DTP






En el proceso de obtención de sales de molibdeno, la empresa Molibdeno y Metales S.A. (MOLYMET) considera una unidad de remoción de MO mediante adsorción en carbones activados, con el fin de purificar sus productos comerciales a base de Molibdeno.

Propiedades texturales carbones activados.

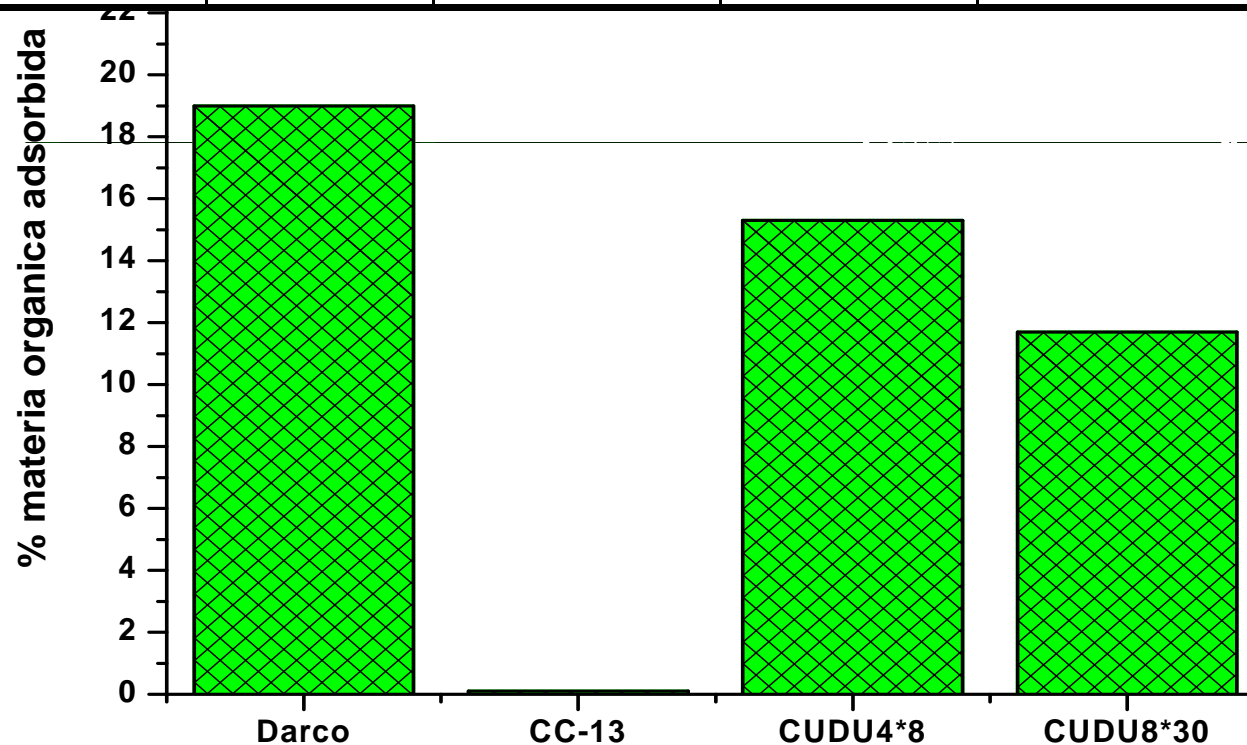


Carbón activado	S_g (N_2 -BET) ($m^2 g^{-1}$)	V_0 (DR) ($cm^3 g^{-1}$)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)	V_m ($cm^3 g^{-1}$)
DARCO	568	0.25	0.54	0.29
CC-13	1036	0.45	0.48	0.04
CUDU 4x 8	1483	0.67	0.96	0.29
CUDU 8x30	437	0.20	0.26	0.06

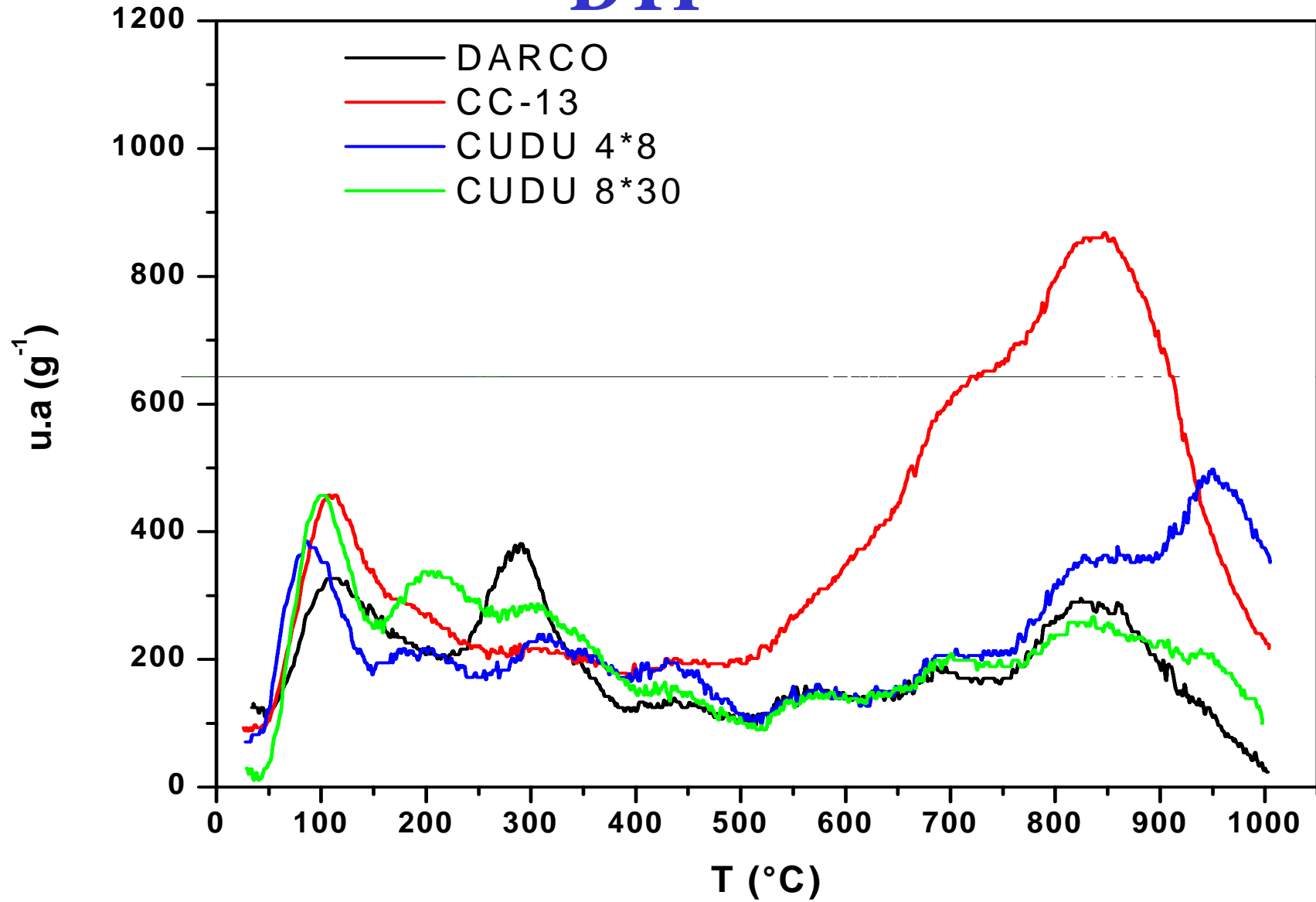


Adsorción de materia orgánica:

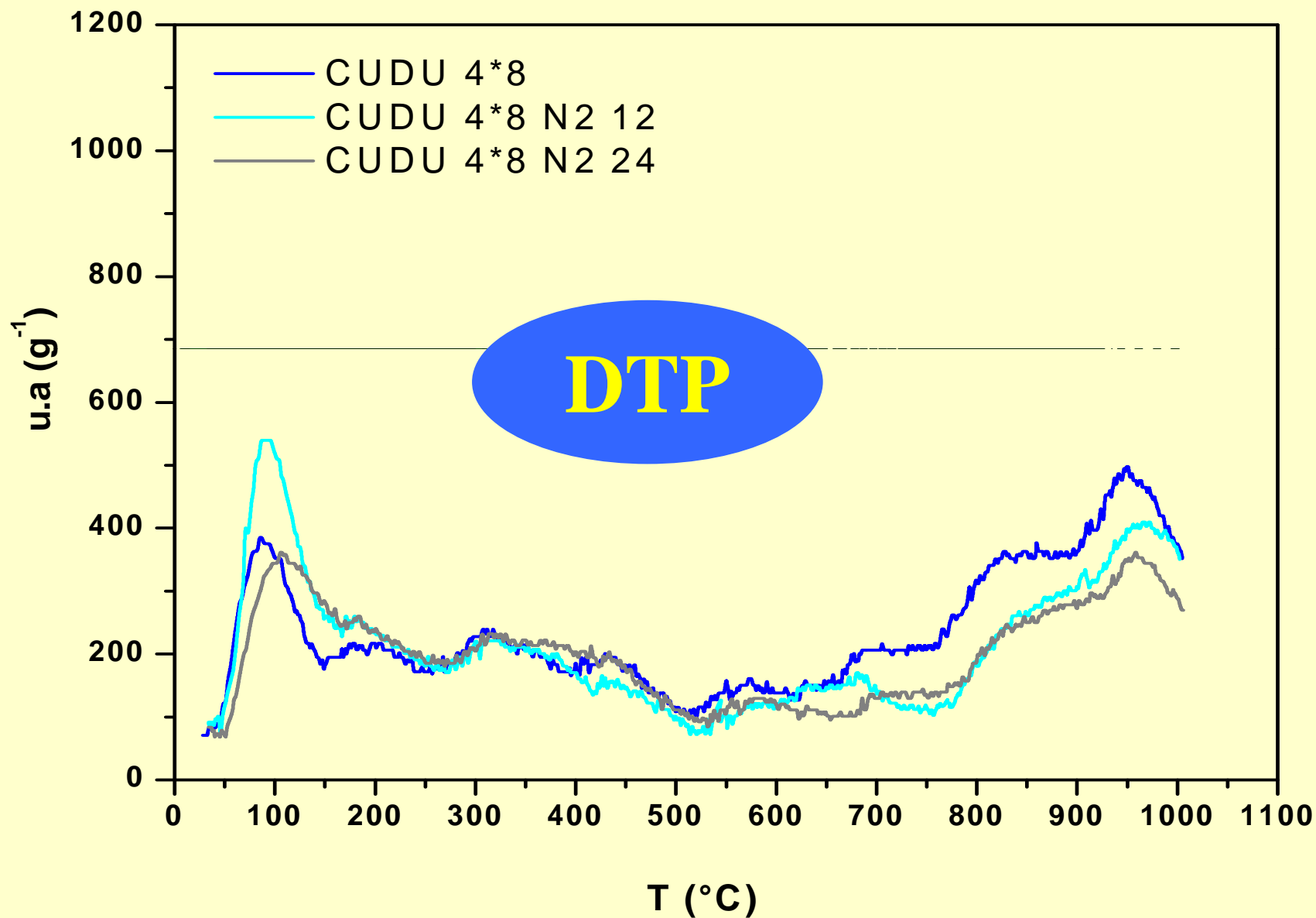
Sg ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	568	1036	1483	437
Vm ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0.29	0.04	0.29	0.06



DTP

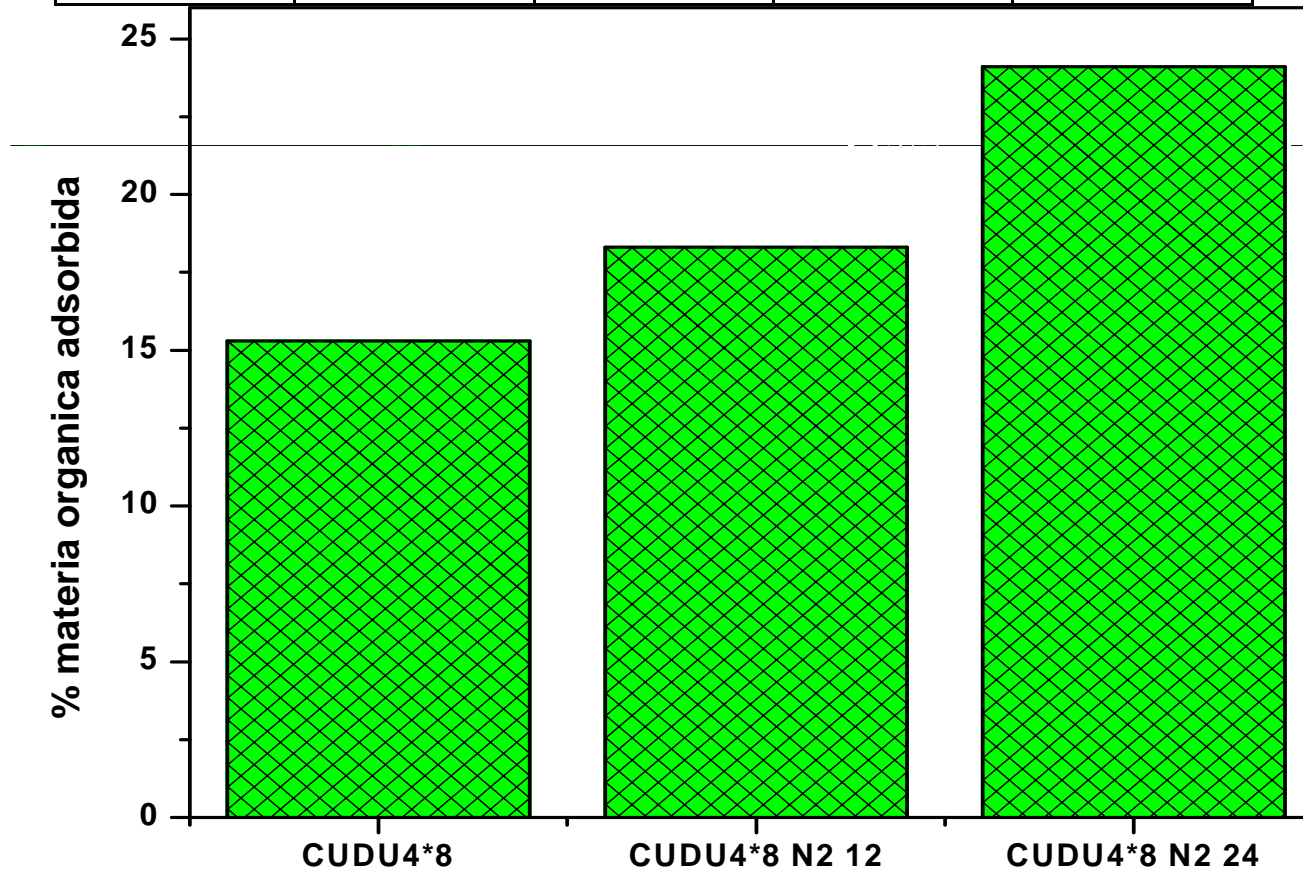


Modificación CUDU 4x8 (N₂ a 800 °C)

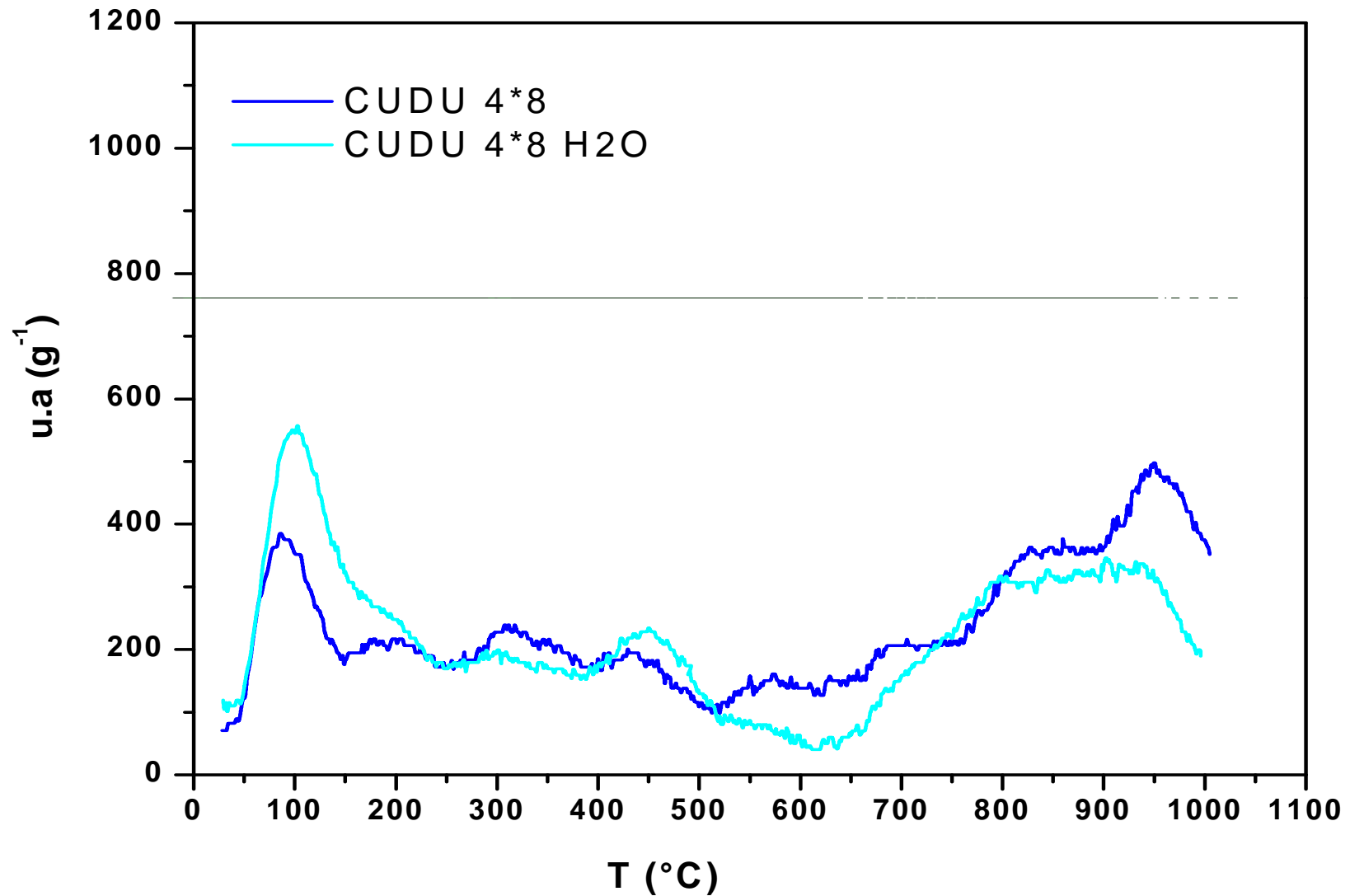


Adsorción de materia orgánica:

Carbón activado	S _g (m ² g ⁻¹)	V ₀ (cm ³ g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	V _m (cm ³ g ⁻¹)
CUDU 4*8	1483	0.67	0.96	0.29
CUDU N2 12	1602	0.75	1.07	0.32
CUDU N2 24	1355	0.62	0.79	0.18

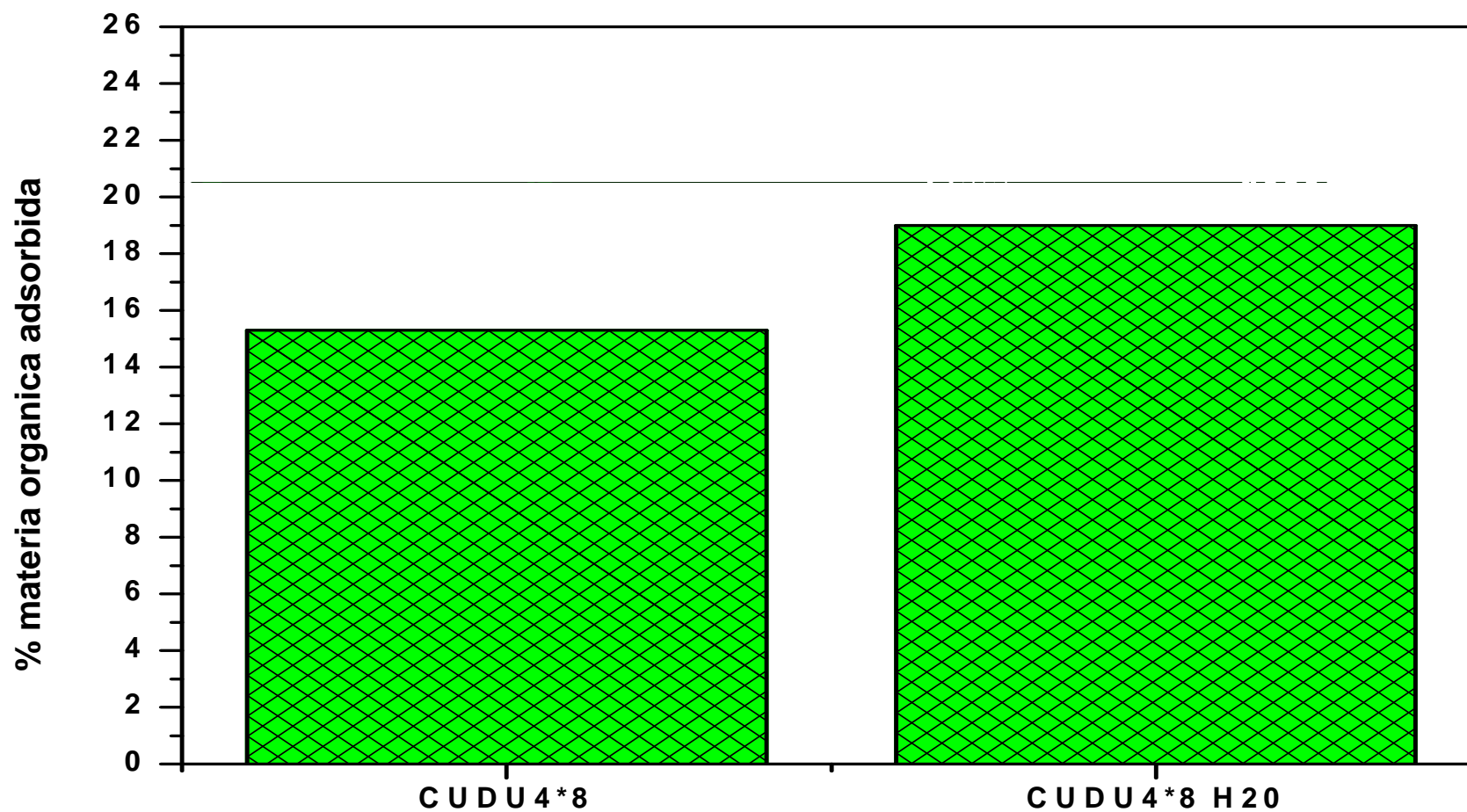



Modificación CUDU 4x8 (H₂O a 800 °C)




Adsorción de materia orgánica:

Carbón activado	S_g ($m^2 g^{-1}$)	V_0 ($cm^3 g^{-1}$)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)	V_m ($cm^3 g^{-1}$)
CUDU 4*8	1483	0.67	0.96	0.29
CUDU H2O	1393	0.64	0.82	0.18





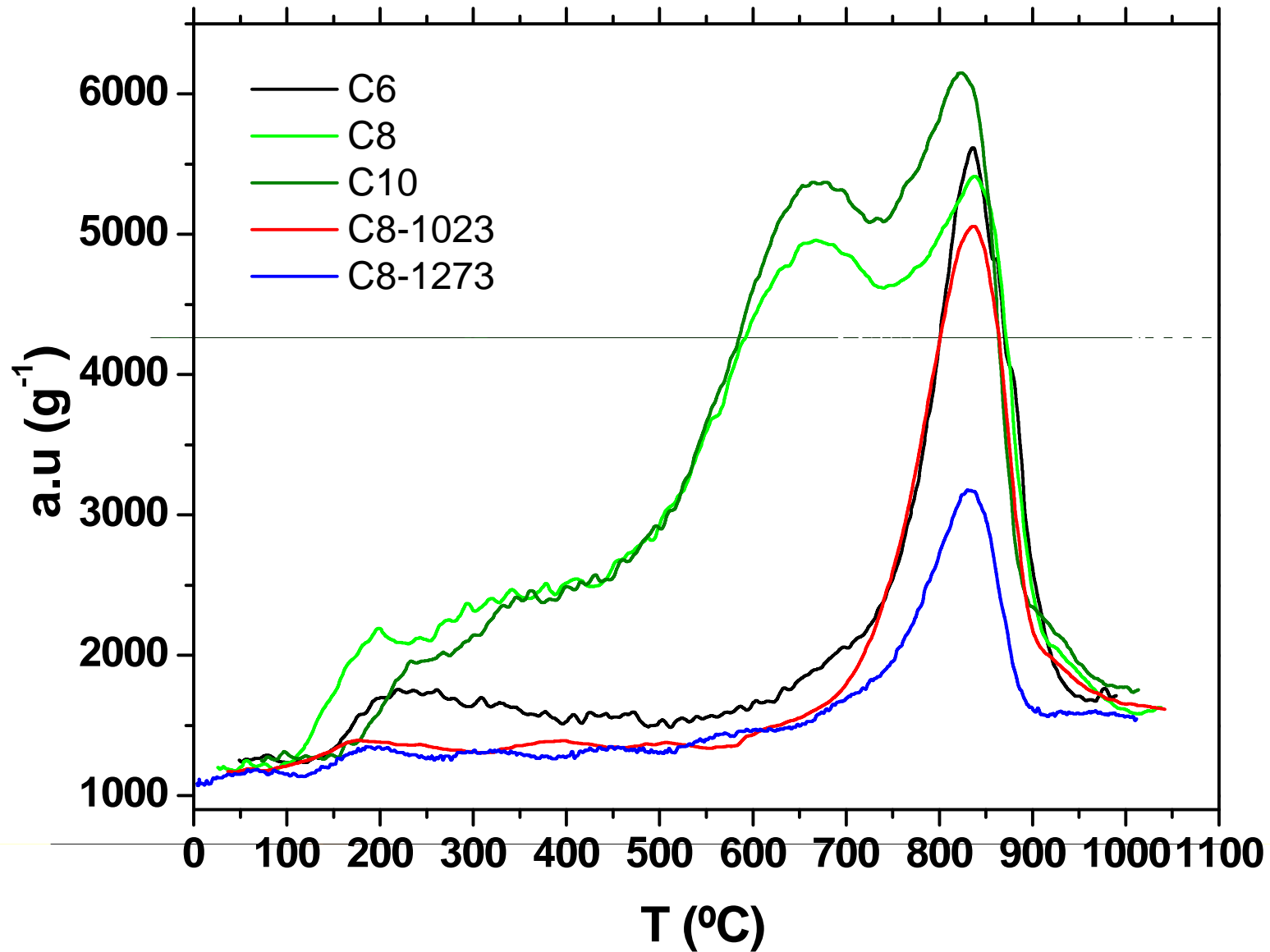
La presencia de grupos funcionales superficiales, probablemente tipo fenólicos y/o quinónicos, no favorece la adsorción de MO, lo que junto a la presencia de mesoporosidad, explicaría la mayor capacidad de adsorción de MO.



ADSORCION DE METANO

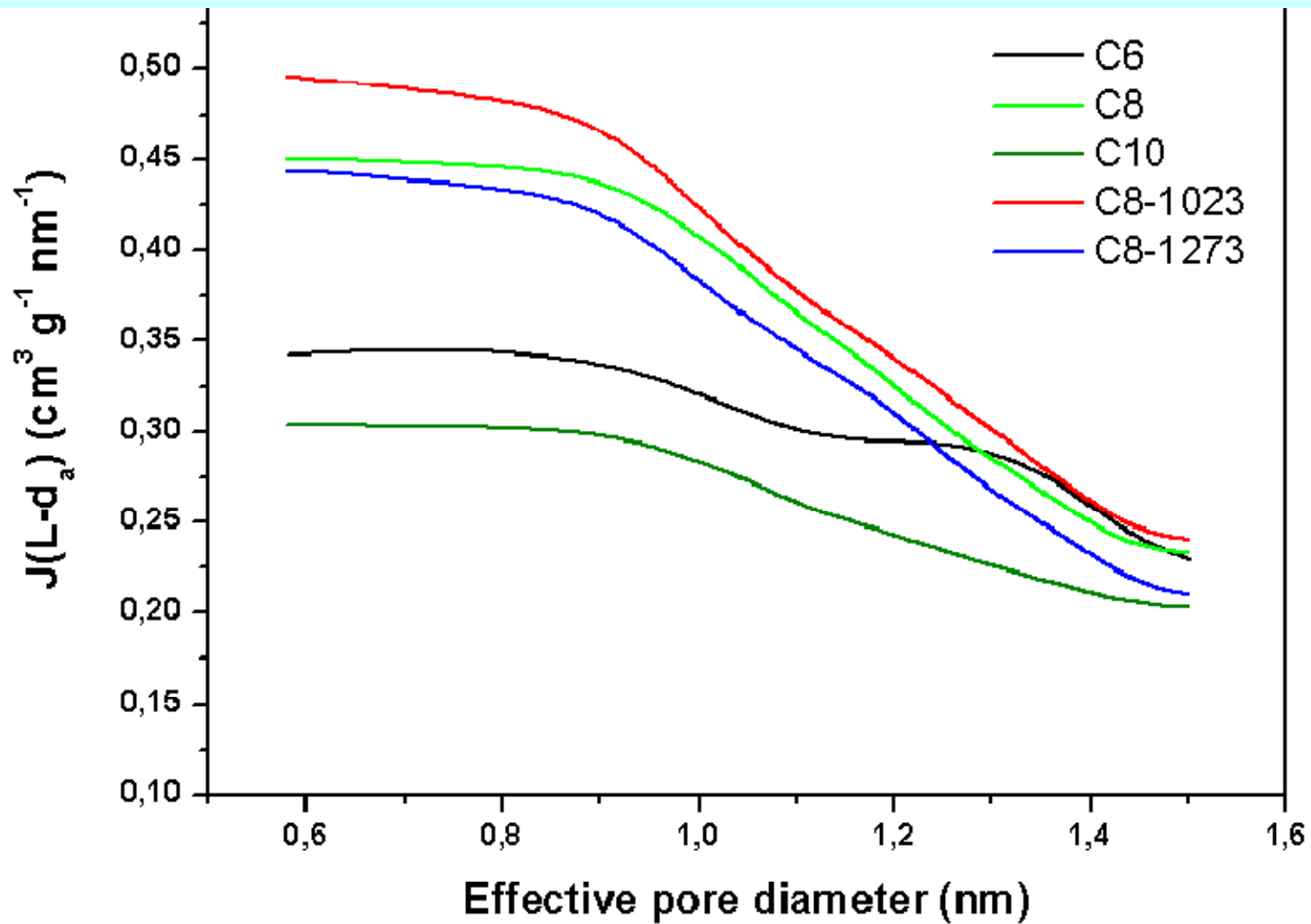
	C6	C8	C10	C8-1023	C8-1273
Vo (cc g ⁻¹)	0.48	0.71	1.17	0.68	0.61
Sg (m ² g ⁻¹)	1403	1564	2408	1524	1396
BD (g cc ⁻¹)	0.58	<u>0.65</u>	0.43	0.62	0.61
Q _w (cc g ⁻¹)	104	99	115	116	210
Q _v (cc cc ⁻¹)	60	64	50	72	128

ADSORCION DE METANO



Micropore size distributions of activated carbons

Horvath- Kawazoe method



En resumen:

La adsorción depende de manera compleja, de:

- **La textura del sólido**
- **La Química superficial**
- **Las condiciones experimentales del proceso**

Contribución de Becarios : (últimos años)



Salvador Bendezú

Marcela Valdés

Gabriela Alvez

Alfredo García

Croswel Aguilar

María Contreras

German Bello

Claudia Navarrete

Cristian Covarrubias

Cristian Medina

Yuvisa Muñoz

Pamela Ruiz

Ramón Arrué

Gabriel Lagos

Robinsón Rozas

Pablo Ubilla

Fabiola Valdebenito



FIN

DECALOGO DE LA MAESTRA :

- I. **AMA.** Si no puedes amar mucho, no enseñes niños
- II. **SIMPLIFICA.** Saber es simplificar sin restar
Esencia
- III. **INSISTE.** Repite como la naturaleza
repite las especies hasta alcanzar la perfección
- IV. **ENSEÑA** con intención de hermosura, porque la
hermosura es madre
- V. **MAESTRO.** Se fervoroso. Para encender lámparas has
de llevar fuego en tu corazón



VI. VIVIFICA tu clase. Cada lección ha de ser viva
como un ser

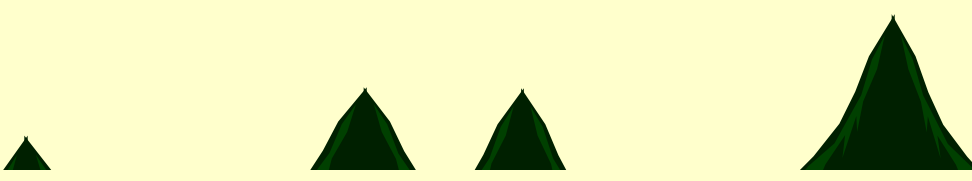
VII. CULTIVATE. Para dar hay que tener mucho


VIII. ACUERDATE de que tu oficio no es mercancía sino
que servicio divino

IX. ANTES de dictar tu lección cotidiana mira a tu
corazón y ve si está puro

X. Piensa en que Dios te ha puesto a crear el mundo de
mañana

Gabriela Mistral

- 
- **Carbón:** Toda sustancia natural o sintética, con una composición mayoritaria de carbono y de alguna similitud estructural con el grafito.

- 
- **Carbón:** distinto a carbono, el elemento (C)

Porosidad (placas paralelas) :

Moléculas planas



La porosidad (η):
Se define como la fracción de espacio
vacío que presenta un
material sólido

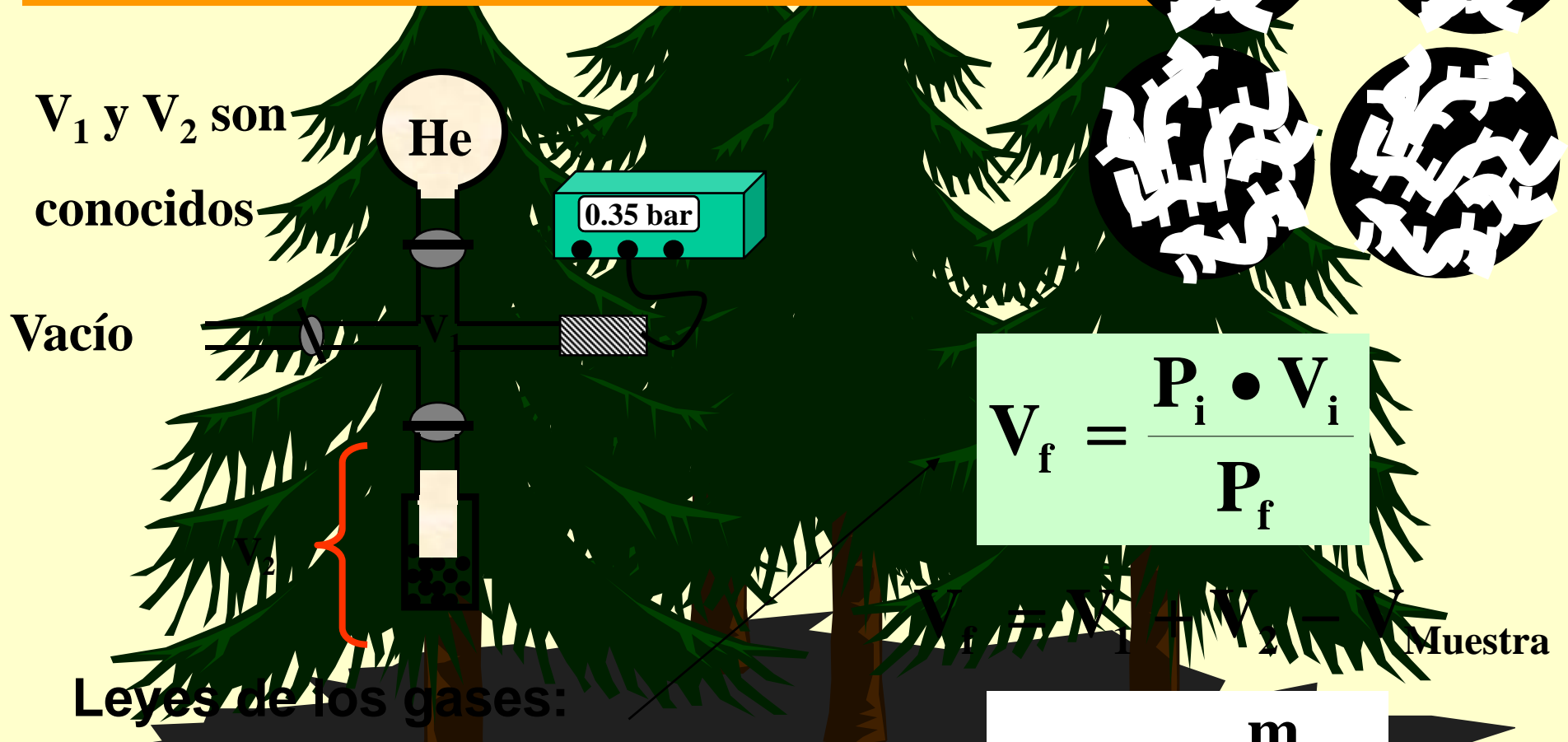
$$\eta = 1 - \left(\frac{\rho_{ap}}{\rho_r} \right) \dots\dots\dots V_p = \left(\frac{1}{\rho_{ap}} \right) - \left(\frac{1}{\rho_{real}} \right)$$

ρ_{ap} : densidad aparente del sólido
 ρ_r : densidad real del sólido

Densidad aparente (ρ_{ap}) del sólido se determina por picnometría de Hg



Densidad real (ρ_{real}) del sólido se determina por volumetría de He



$$V_f = \frac{P_i \cdot V_i}{P_f}$$

$$P_i \cdot V_i = P_f \cdot V_f$$

$$\rho_{\text{real}} = \frac{m}{V_{\text{Muestra}}}$$

Determinación de la Superficie específica S_g) :

$$S_g = X_m \cdot N^{\circ} \cdot A_m \cdot 10^{-20}$$

$$S_g = \frac{V_m}{24414} \cdot N^{\circ} \cdot A_m \cdot 10^{-20}$$

Siendo : * X_m (V_m), capacidad de la monocapa
* N° , número de Avogadro (6.022×10^{23})
* A_m , área cubierta por el adsorbato
(sección transversal)

SUPERFICIE ESPECÍFICA

Sólidos porosos

En los sólidos porosos,
la superficie específica,
no depende del tamaño
de partícula del material

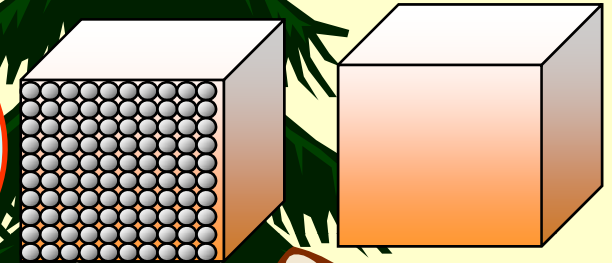
$S_{\text{INTERNA}} \gg \gg \gg S_{\text{EXTERNA}}$



SUPERFICIE ESPECÍFICA

Sólidos porosos

La existencia de porosidad genera una disminución importante en la resistencia mecánica del sólido



En general, a mayor superficie específica, menor resistencia mecánica !

