

Estudio de la adsorción de argón en zeolita a bajas temperaturas

Nicolás Romero*
Sabastián Moguilner**

Experimental II - Instituto Balseiro, San Carlos de Bariloche

16 de marzo de 2011

Resumen

En este trabajo se estudia la adsorción de argón gaseoso en zeolita, para ello se contrastaron los modelos de Langmuir y BET con los valores arrojados experimentalmente. Los resultados experimentales se ajustaron de una manera más satisfactoria al modelo de Langmuir por lo que a partir de este se calculó el área efectiva de la zeolita obteniendo un valor de $A = (401 \pm 3)m^2/g$, también mediante este modelo se estimó la capacidad de una monocapa de zeolita $N_0 = (0,119 \pm 0,001)mol$.

1. Introducción

La adsorción es un proceso por el cual átomos, o moléculas son retenidas en la superficie de un material. El modelo más básico para la adsorción química es el desarrollado por Langmuir. Se asume que hay una cantidad finita de sitios de adsorción en la superficie, donde la probabilidad de que cada molécula se adsorba en alguno de esos sitios es igual para todos ellos. Una vez que un sitio particular es ocupado, la probabilidad de que otra molécula se adsorba en ese mismo lugar es cero. Además, se asume que los adsorbatos no se desplazan, con lo cual una vez

que el sitio es ocupado se mantiene no reactivo hasta que el adsorbato abandone la superficie. La adsorción según Langmuir se modela por la siguiente ecuación [1]:

$$\frac{P}{n} = \frac{1}{N_0\alpha} + \frac{P}{N_0} \quad (1)$$

siendo N_0 el número total de sitios donde se adsorben las moléculas, n el número de moléculas adsorbidas y P la presión del gas en equilibrio. El parámetro α se obtiene implementando resultados de mecánica estadística y es determinado por la si-

* nicolas.romero@ib.edu.ar

** sebastian.moguilner@ib.edu.ar

guiente relación [2]:

$$\alpha^{-1} = \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (KT)^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{v_0}{KT}} \quad (2)$$

donde m es la masa molecular del gas en cuestión, T la temperatura, v_0 el energía de ligadura de una molécula, y las constantes h y K son las constantes de Plank y Boltzmann, respectivamente.

Otra manera de modelar la adsorción fue propuesta por Braunauer, Emmett y Teller (BET) es una generalización del modelo de Langmuir en donde se toma en cuenta la adsorción en multiples capas de adsorbato. En el modelo de BET, las partículas de cada capa actúan como sitios de adsorción para la capa siguiente. La ecuación que modela dicho proceso es la siguiente [3]:

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{cN_0} + \frac{c-1}{cN_0} \frac{P}{P_0} \quad (3)$$

donde P_0 es la presión de vapor del gas y c una constante que depende del calor de adsorción.

Cuando determinado material presenta una porosidad muy elevada, el área de adsorción es mucho mayor que el área geométrica del mismo, dicho área que presenta el sólido al gas se determina a partir de la siguiente relación [4]:

$$A = N_0 \cdot A_0 \cdot N_A \quad (4)$$

siendo A_0 el área de una molécula de gas y N_A el numero de Avogadro.

2. Método Experimental

Se utilizó el dispositivo que se muestra en la Fig. 1, este contenía una serie de recipientes donde cada uno tenía un volumen particular. En uno de ellos se ubicaba la zeolita (V_{zeo}), uno de referencia (V_{ref}), un pulmón (V_{pul}) y un volumen que interconectaba los recipientes denominado *peine* (V_{pei}). En uno de los extremos del peine estaba conectada

una bomba mecánica de vacío la cual permitia hacer vacío en determinadas regiones del dispositivo, esta elección se lograba por medio de válvulas que estaban ubicadas en el extremo de cada recipiente.

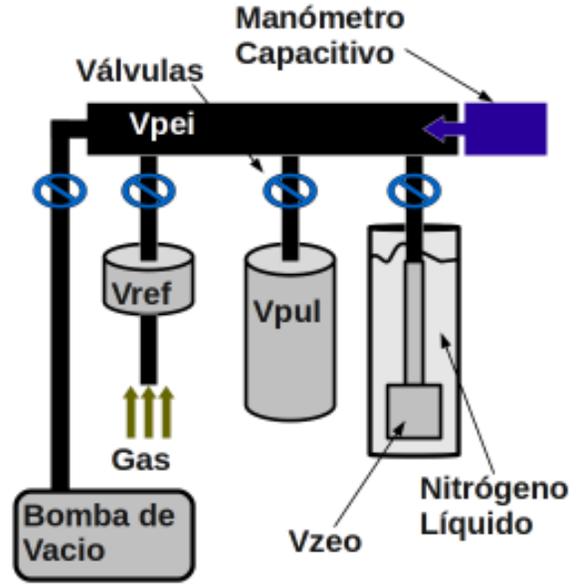


Figura 1: Esquema del dispositivo experimental utilizado.

Para medir la presión se utilizó un manómetro del tipo capacitivo que estaba conectado al otro extremo del peine.

2.1. Determinación de volúmenes

Para determinar el volumen del recipiente de referencia (V_{ref}) se le introdujo agua hasta llenarlo completamente, para luego volcarla a un recipiente de vidrio que tenía una escala en centímetros cúbicos. Una vez que se supo el valor de V_{ref} se procedió a llenar de gas Helio al dispositivo experimental donde por medio de las válvulas se fue llenando de un recipiente a la vez, al contar con un manómetro conectado al peine pudo determinarse la diferen-

cia de presión que existía al ir expandiendo el gas cuando se abría cada una de las válvulas. Una vez medidos los valores de presión y combinandolos con la ecuación de los gases ideales se determinaron cada uno de los volúmenes de los recipientes. Se utilizó Helio debido a que este gas tiene una baja probabilidad de adsorción en la zeolita, y debido a esta propiedad se pudo determinar con mejor precisión el volumen libre en el recipiente que contenía a dicho adsorbato.

Los volúmenes que intervinieron fueron:

$$V_{ref} = (1,50 \pm 0,01)l, V_{pul} = (1,85 \pm 0,04)l, \\ V_{pei} = (0,20 \pm 0,02)l \text{ y } V_{zeo} = (0,06 \pm 0,02)l.$$

La masa de zeolita que se utilizó fue:

$$M_{zeo} = (25,744 \pm 0,002)g$$

2.2. Determinación de la isotérma

Tres horas antes de comenzar con las mediciones se desgasaba la zeolita realizando un baño térmico sobre el recipiente que la contenía a una temperatura de aproximadamente 200°C. Luego se introducía el recipiente V_{zeo} en un termo al cual se lo llenaba de nitrógeno líquido.

Para obtener la isotermia se introducía Argón al volumen de referencia (V_{ref}), al peine (V_{pei}) y al pulmón (V_{pul}), luego se cerraban las llaves de manera de que el gas que llegaba a cubrir el volumen de la zeolita (V_{zeo}) fuera solamente el que estaba contenido en el peine y en el pulmón. Se repitió este método introduciendo gas en intervalos y luego se obtuvo la curva de saturación (Fig. 2) registrando los valores de presión inicial y presión final de equilibrio hasta llegar al punto en que el cambio de presión se debía solamente a la expansión del gas.

Al final de cada ronda mediciones donde se le suministraba gas a la zeolita, con el fin de eliminar las partículas de gas que pudieran haber quedado adsorbidas sobre esta, se procedió a desgasarla por medio de un horno como se indicó más arriba.

Se realizaron mediciones con la zeolita estando a una temperatura correspondiente al punto de ebullición del nitrógeno (77.35 K [5]) y su presión de vapor $P_0 = 225,02$ torr [6].

También se midió la adsorción de argón en zeolita a una mayor temperatura, este procedimiento se llevo a cabo con un refrigerador el cual lograba una temperatura constante de 263 K, para ello se sumergía el volumen V_{zeo} en el líquido anticongelante que poseia dicho instrumento y este era enfriado a la temperatura mencionada.

3. Resultados y Discusión

Como se mencionó en la sección anterior se sugirió hacer mediciones de adsorción de argón en zeolita a una mayor temperatura que la del nitrógeno, la temperatura usada fue de 263 K. La probabilidad de que una molécula de argón se adhiriera a la zeolita depende de la temperatura a la que se encuentre dicho adsorbato, el argón, cuanto mayor temperatura posea el gas menor es la probabilidad de que una molécula de argón se adhiriera a los poros de la zeolita. Como consecuencia de esto o, eventualmente, una posible contaminación de la muestra, no se obtuvo ningún resultado relevante a la temperatura de 263 K.

Como se anticipó en la sección anterior la curva de la Fig. 2 muestra la saturación de la zeolita a medida que se va incrementando la presión del gas.

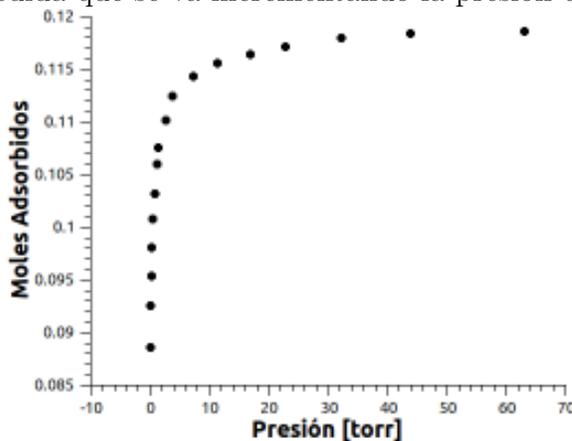


Figura 2: Curva de saturación de la zeolita, moles

adsorbidos vs. presión, gas argón a la temperatura de 77.35 K.

En el gráfico de la Fig. 2 se observa que a medida que se le va suministrando más moles de argón (los cuales son calculados a partir de la ecuación de los gas ideales) a la zeolita llega un punto donde no se adsorbe más gas sobre la misma, en este punto se dice que la zeolita llegó estado de saturación.

A continuación se comparan los datos experimentales con los modelos teóricos de Langmuir y BET.

3.1. Modelo de Langmuir

Si se grafica $\frac{P}{n}$ vs. P el modelo predice un comportamiento lineal entre estas dos magnitudes, vease (1). Los resultados experimentales fueron los siguientes:

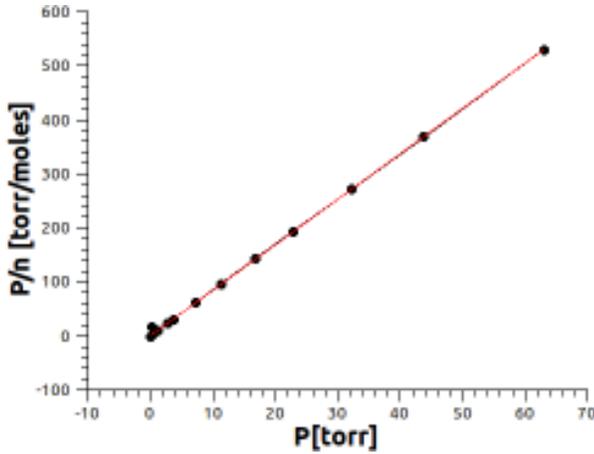


Figura 3: Curva de $\frac{P}{n}$ vs. P (gas argón), modelo de Langmuir y su respectivo ajuste lineal. Cuyo valor de la pendiente es $A = (8,41 \pm 0,04) \frac{1}{mol}$ y el valor de la ordenada $B = (1,9 \pm 0,8) \frac{torr}{mol}$; con un coeficiente de correlación $R^2 = 0,9994983$.

Según (1) la inversa de A es el valor de N_0 que es la capacidad de la monocapa:

$$N_0 = (0,119 \pm 0,001) mol$$

a partir este valor combinado con (4) y teniendo en cuenta que el área de una molécula de argón es de $14,4 \times 10^{-16} cm^2$ [7] se deduce el **área efectiva** por

gramo de zeolita:

$$A = (401 \pm 3) m^2/g$$

Por último, de acuerdo con (2) y el valor de la ordenada al origen del ajuste se puede despejar que:

$$v_0 = (3,9 \pm 0,6) \times 10^{-20} J$$

que es la energía de ligadura de una molécula de gas.

3.2. Modelo de BET

Si se grafica $\frac{P}{n(P_0-P)}$ vs. $\frac{P}{P_0}$ el modelo predice un comportamiento lineal entre estas dos magnitudes, vease (3). Los resultados experimentales fueron los siguientes:

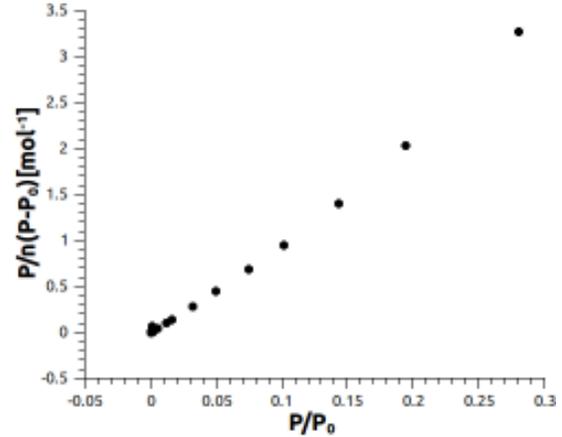


Figura 4: Mediciones de $\frac{P}{n(P_0-P)}$ vs. $\frac{P}{P_0}$, argón, de acuerdo al modelo de BET.

Se deduce de la Fig. 4 que a presiones bajas los resultados se relacionan de manera lineal, y a medida que se va incrementando la presión la relación entre las magnitudes graficadas deja de serlo. El modelo de Langmuir es el límite a bajas presiones del modelo de BET, por lo que era esperable que si el modelo de Langmuir se comporta de manera lineal el modelo de BET se comporte de la misma manera para presiones bajas.

A continuación se presenta el gráfico de los resultados obtenidos para presiones bajas de acuerdo

con el modelo de BET, debido a que su comportamiento es lineal en este rango de presiones se va a lograr obtener información un poco más precisa de los parámetros que interviene en el modelo:

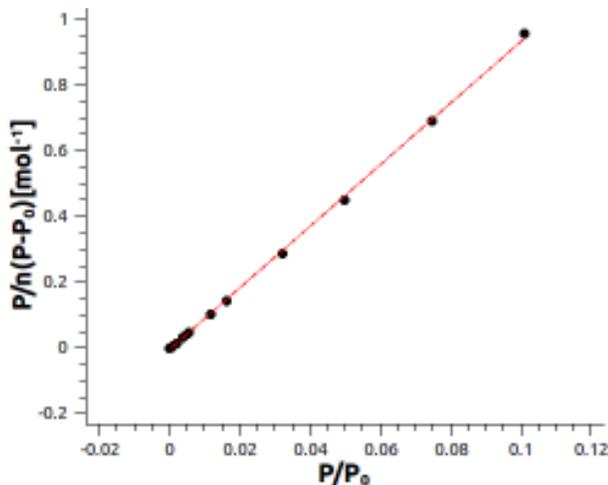


Figura 5: Curva de $\frac{P}{n(P_0-P)}$ vs. $\frac{P}{P_0}$ (gas argón), Modelo de BET, con su respectivo ajuste lineal. Cuyo valor de la pendiente es $A = (9,3 \pm 0,1) \frac{1}{mol}$ y el valor de la ordenada B = $(0,004 \pm 0,005) \frac{1}{mol}$; con un coeficiente de correlación $R^2 = 0,9961964$.

De acuerdo con los datos del ajuste, en particular el de la pendiente se determinó que:

$$\frac{c-1}{cN_0} = (9,3 \pm 0,1) mol^{-1}$$

Debido a que no se logró medir con la precisión necesaria resulta imposible dar un valor de la constante c y N_0 para el modelo de BET, para poder despejar N_0 y c haría falta una ecuación más la cual vendría determinada por el valor de la ordenada al origen, que de acuerdo con los parámetros del ajuste la magnitud medida es menor que su error lo cual imposibilita el uso de esta magnitud para realizar algún cálculo.

Comparando los coeficientes de correlación de los ajustes propuestos por cada uno de los modelos se observa que el modelo propuesto por Langmuir se ajusta de una manera bastante más satisfactoria que el de BET con los datos obtenidos experimentalmente.

4. Conclusiones

Se obtuvo la isoterma de adsorción del argón en zeolita, con esta se contrastaron los modelos de Langmuir y BET, obteniendo que el modelo de la monocapa es el que mejor se ajusta con los datos experimentales. Mediante el modelo de Langmuir se estimó el valor del área efectiva de adsorción el cual es de $A = (401 \pm 3) m^2/g$, la capacidad de la monocapa de zeolita $N_0 = (0,119 \pm 0,001) mol$ y el valor de energía de ligadura de una molécula de gas $v_0 = (3,9 \pm 0,6) \times 10^{-20} J$.

Respecto al modelo de BET los datos experimentales no se ajustaron de acuerdo a lo predicho por la teoría, motivo por el cual se estudió el comportamiento del gas a bajas presiones, el cual sí se correspondía con un comportamiento lineal, sin embargo no se pudo extraer del ajuste información acerca de los parámetros involucrados en el modelo de BET.

5. Referencias

- [1] George H. Duffey, Physical Chemistry, Mc. Graw Hill, New York, p. 472
- [2] Cálculo hecho por el Dr. Julio Guimpel.
- [3] George H. Duffey, Physical Chemistry, Mc. Graw Hill, New York, p. 476
- [4] Adsorción de argón y nitrógeno en zeolita, Tognalli Nicolás y Zacur Ernesto, Instituto Balseiro.
- [5] Yunus A. Cengel, Thermodynamics, Mc. Graw Hill, New York, p. 914.
- [6] encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?GasID=3&CountryID=19&LanguageID=9

[7] Emmett and Brunauer, J. Am. Chem Soc., **59**, 1553