

Capacitación para técnicos aspirantes a operadores de una refinería de petróleo

2023

Ing. Héctor A. Perez

Módulo 9 - Adsorción

FACULTAD DE INGENIERÍA

UNIVERSIDAD NACIONAL

DE CUYO

EQUIPO DOCENTE

Héctor Armando Perez

Ing. Industrial

hector.perez@ingenieria.uncuyo.edu.ar

OBJETIVOS DEL CURSO PROCESAMIENTO DE HIDROCARBUROS

4

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

Que el alumno pueda identificar los principales componentes del equipo con sus características particulares, su funcionamiento y aplicación dentro de las operaciones de refinería.

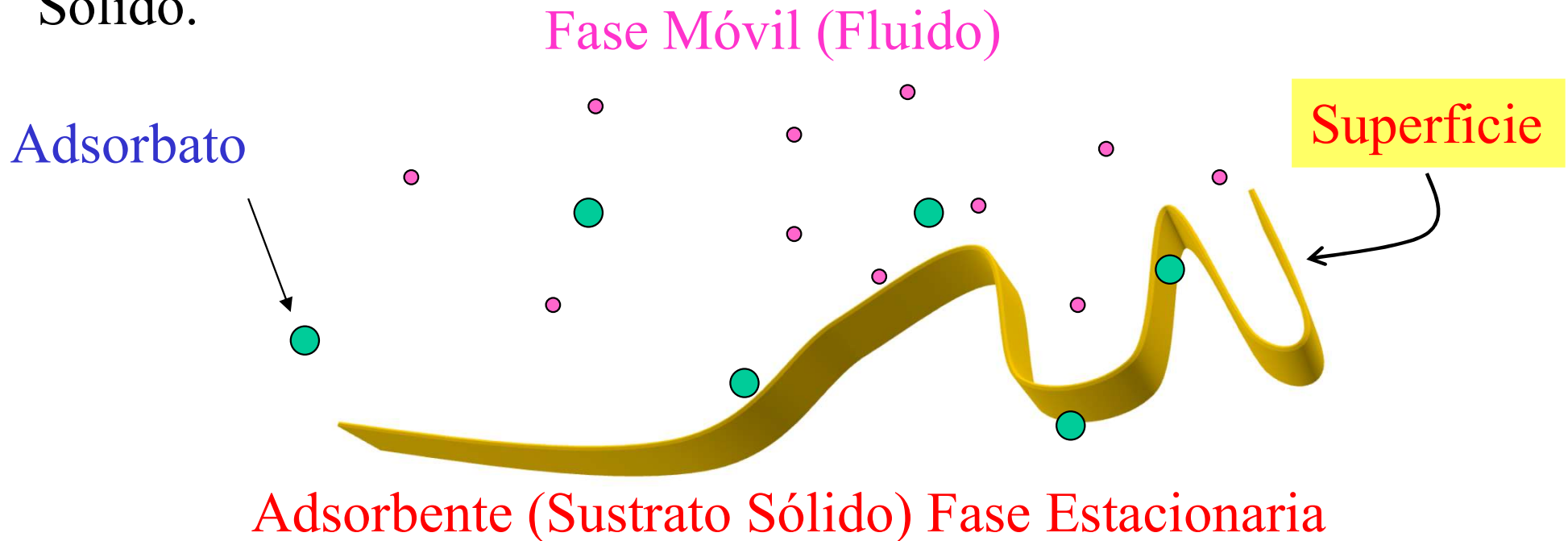
ADSORCIÓN e INTERCAMBIO IÓNICO

Son Operaciones Unitarias de **transferencia de materia** en las que un **soluto** contenido en una **fase fluida** **se transfiere** hacia una **fase sólida**, ya sea por retención en su superficie o por la reacción con el sólido.

La adsorción consiste en la eliminación de algunos componentes de una fase fluida mediante un sólido que lo retiene. Es un fenómeno de superficie: las moléculas, átomos o iones adsorbidos están confinados en la superficie de los poros del sólido, unidos por 3 tipos de fuerzas: eléctricas, de Van der Waals, o por verdaderos enlaces químicos.

ADSORCIÓN

Es el termino utilizado para describir la tendencia de las moléculas de una fase Fluida a Adherirse a la Superficie de un Sólido.



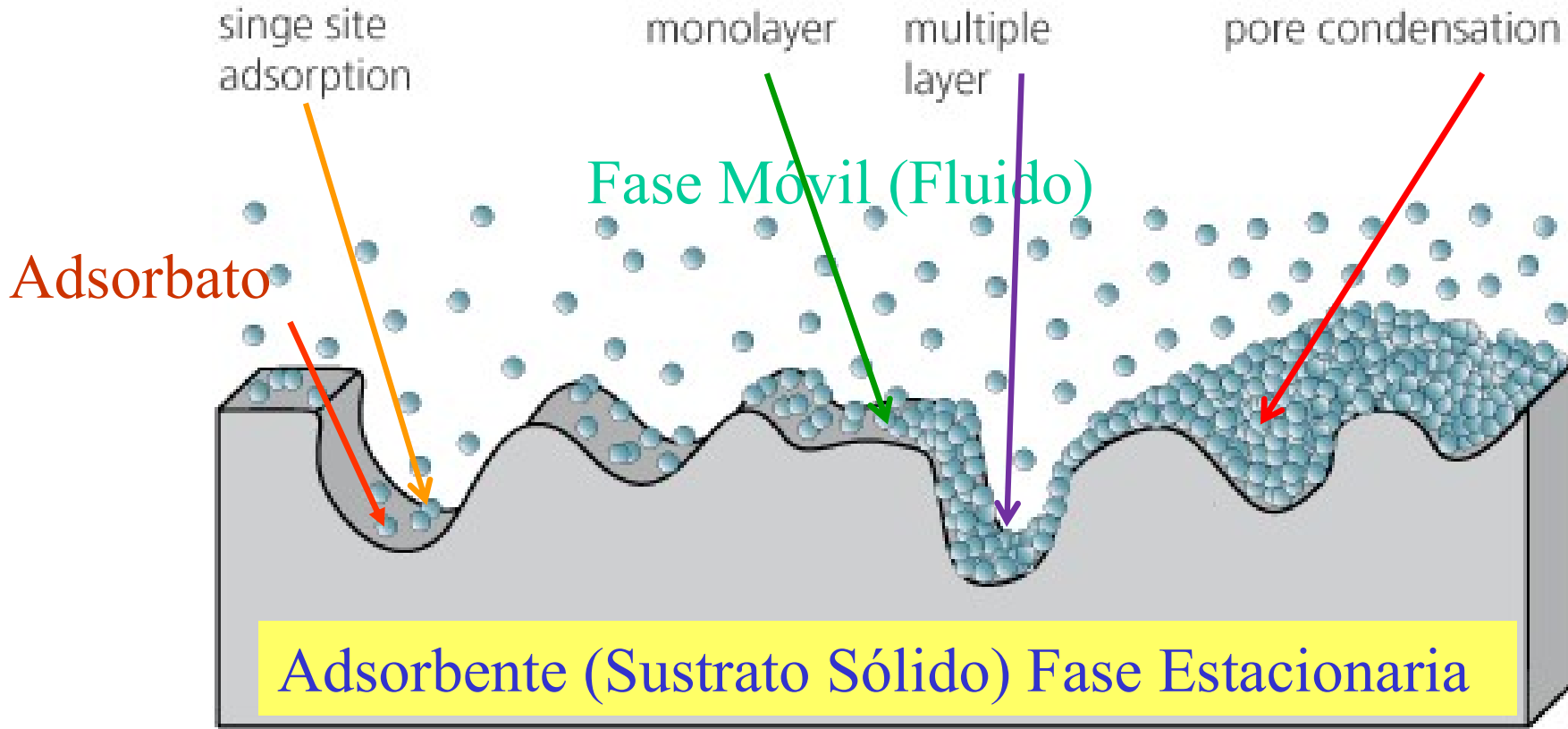
Solute retenido = Adsorbato

Sólido sobre el que se retiene = Adsorbente o Sorbente

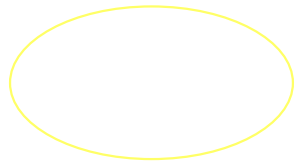
ADSORCIÓN

- ❖ La adsorción es el proceso en el que la materia se extrae de una fase y se concentra en la superficie de una segunda fase. (Acumulación de interfaz).
- ❖ Este es un fenómeno de superficie en comparación con la absorción donde fase de solución cambia en la materia, por ejemplo en la transferencia de gas.
- ❖ La operación contraria a la adsorción se llama desorción. Esta operación se realiza comúnmente para la regeneración del lecho sólido saturado de soluto, y para la recuperación del soluto adsorbido, si éste es económicamente rentable.

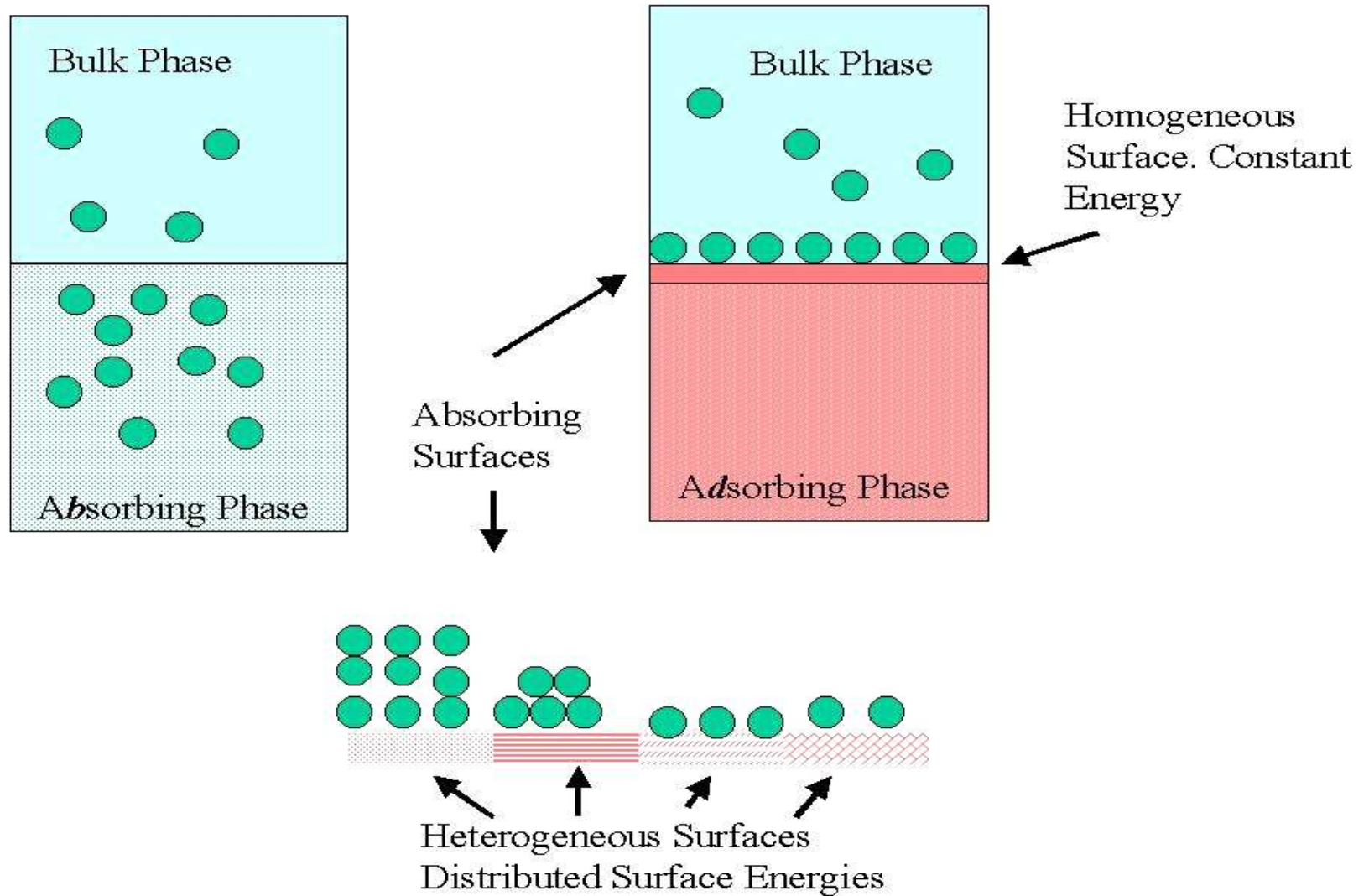
Transferencia de masa de la fase móvil hacia la fase estacionaria



Surface coverage increases with partial pressure in the gas phase.



ADSORCIÓN



Diferencias

Adsorption versus Absorption



Diferencias

- ❖ El soluto adsorbido no se disuelve en el sólido, pero permanece sobre la superficie del sólido o en los poros del mismo.
- ❖ Con frecuencia, el proceso de adsorción es reversible, de manera que mediante un cambio en la presión o temperatura, es posible eliminar con facilidad al soluto del sólido.
- ❖ En el equilibrio, el soluto adsorbido tiene una presión parcial igual a la de la fase fluida en contacto, y mediante un simple cambio en la presión o temperatura de operación es posible eliminar al soluto del sólido (desorción).

ADSORCIÓN

Si hay que eliminar el material soluble a partir de la fase de solución, pero el material no es ni volátil ni biodegradable, a menudo se emplean los procesos de adsorción.

Aplicaciones Industriales

- ✓ Recuperación de solventes
- ✓ Reunir requerimientos sobre emisión de VOCs
- ✓ Remover trazas de HAPs : compuestos orgánicos policíclicos, dioxinas, furanos, pesticidas, fenólicos, complejos organicos sintéticos
- ✓ Remoción de trazas de gases malolientes ($C < 100$ ppm)
- ✓ Remoción de vapores mercuriales
- ✓ Purificación de zumos de naranja (limonina)
- ✓ Eliminación de coloración por pardeamientos enzimáticos

ADSORCIÓN

La selección de adsorbentes es muy importante, los sólidos deben ofrecer una baja caída de presión de acuerdo con sus características, y una buena resistencia para soportar su manejo. Además, los adsorbentes son selectivos en cuanto su habilidad para adsorber sol utas específicos. En consecuencia, es necesario considerar la naturaleza química del sólido para asegurar una operación satisfactoria. Los adsorbentes comerciales incluyen bentonita, bauxita, alúmina, carbón animal, tierra de batán, carbón de sílice.

Energía Superficial

Una explicación de porqué el material se acumula en la interface se basa en el **exceso de energía** asociado con las partículas en la **interface**. Por ejemplo, en el caso de agua pura y aire, las moléculas de agua en la interface aire - agua tienen una energía más elevada que las moléculas de agua en el interior de la fase acuosa.

La razón de que esas moléculas en la superficie tengan más alta energía es que, a diferencia de las moléculas del interior, ellas tienen una componente de fuerza desbalanceada (en el lado del aire de la molécula).

Energía Superficial

Estas moléculas de superficie, tienen energía adicional para balancear las fuerzas. Estas usan la energía para poner moléculas en la superficie, dado que al menos uno de los enlaces internos debe romperse para tener la molécula en la superficie.

Este exceso de energía se denomina tensión superficial. Dado que esta toma energía para crear la superficie interfacial, el sistema tratará de de minimizar el área total interfacial. Por lo que nosotros vemos gotas esféricas, meniscos, etc.

FUERZAS QUE INTERVIENEN EN LA ADSORCIÓN

- ❖ **Eléctricas:** debidos a atracciones entre un soluto con cierta carga y puntos del adsorbente con carga contraria.
- ❖ **Intercambio de adsorción (**intercambio iónico**)** Proceso electrostático debido a sitios cargados en la superficie. La adsorción aumenta a medida que aumenta la carga iónica y cuando el radio de solvatación disminuye. Específica interacción soluto – sólido.
- ❖ **Nota:** La **solvatación** es el proceso de asociación de moléculas de un disolvente con moléculas o iones de un soluto. Al disolverse los iones en un soluto, se dispersan y son rodeados por moléculas de solvente. A mayor tamaño del ion, más moléculas de solvente son capaces de rodearlo, y más solvatado se encuentra el ion.

FUERZAS QUE INTERVIENEN EN LA ADSORCIÓN

❖ **Adsorción física:** Fuerzas de Van der Waals, atracción débil entre adsorbato y adsorbente. La atracción no se fija a un sitio específico y el adsorbato es relativamente libre de moverse en la superficie. Estas fuerzas al ser relativamente débiles, producen un proceso reversible, y capaz de adsorción en múltiples capas. Esta es considerada la verdadera adsorción

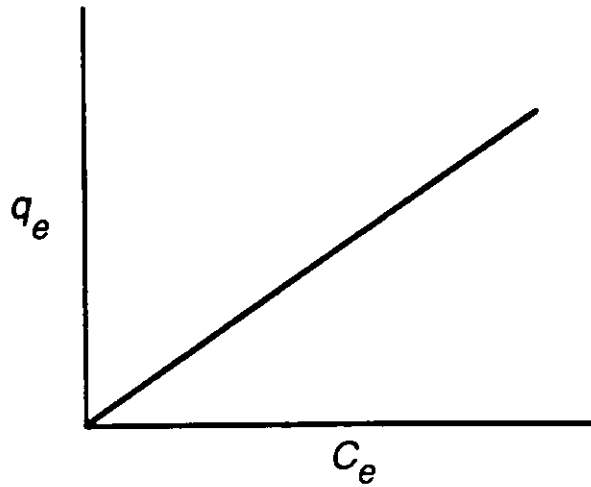
❖ **Adsorción química (quimisorción):** Algún grado de unión o reacción química entre adsorbato y adsorbente caracterizada por fuerte atractivo. Moléculas adsorbidas no son libres de moverse en la superficie. Hay un alto grado de especificidad y, normalmente, una monocapa se forma. El proceso es reversible rara vez.

❖ Por lo general una combinación de adsorción física y química es la responsable de la adsorción con carbón activado en agua y aguas residuales.

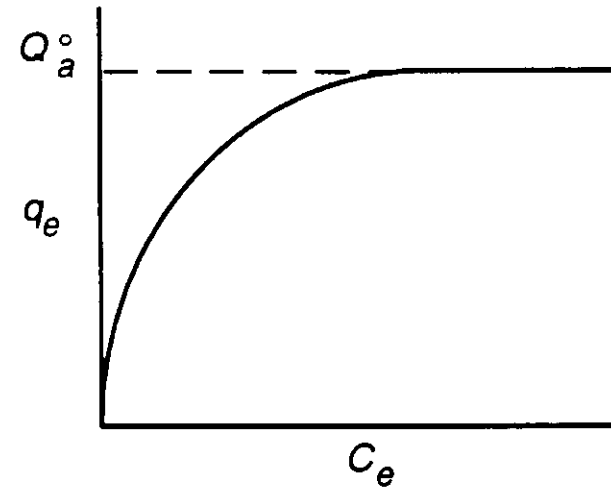
Equilibrio de Adsorción

- ❖ Si el adsorbente y el adsorbato se ponen en contacto el tiempo suficiente, se obtiene un equilibrio establecido entre la cantidad de adsorbato adsorbido y la cantidad de adsorbato en solución.
- ❖ La relación de equilibrio se describe por las **isotermas**.

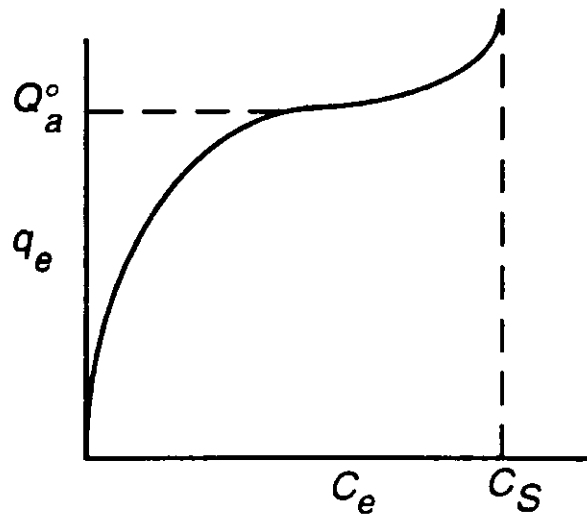
Modelos de Isotermas



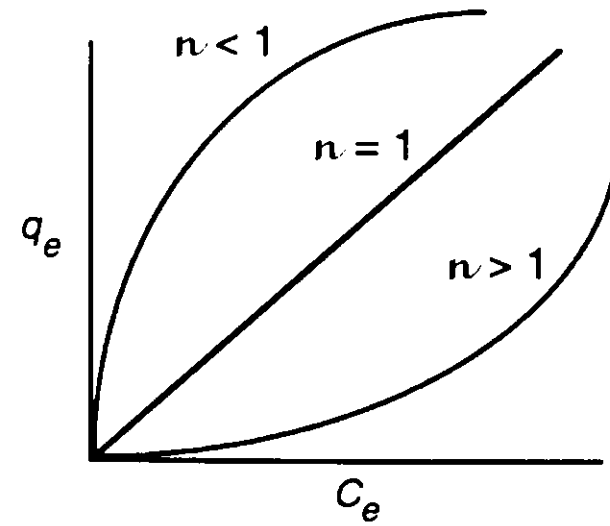
(a) Linear



(b) Langmuir



(c) BET



(d) Freundlich

Equilibrio de Adsorción

Definimos lo siguiente:

q_e = masa de material adsorbido (en el equilibrio) por masa de adsorbente.

C_e = concentración de equilibrio en solución cuando la cantidad adsorbida es igual q_e .

q_e / C_e relaciones que dependen del tipo de adsorción que se produce, de múltiples capas, química, adsorción física, etc.

Isoterma de Langmuir

- Este modelo supone la cobertura de monocapa y la energía constante de unión entre la superficie y el adsorbato. El modelo es:

$$q_e = \frac{K \cdot Q_a^0 \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e}$$

Isoterma de Langmuir

Q_a^0 = representa la máxima capacidad de adsorción (cobertura monocapa) (g de soluto / g de adsorbente)

■ C_e = tiene unidades de (mg / litro)

■ K = tiene unidades de (litro / mg)

Isoterma de BET (Brunauer, Emmett y Teller)

- Esta es una forma más general, multi-capa del modelo.
- Se supone que una isoterma de Langmuir se aplica a cada capa y que no se produce transmigración entre capas.
- También se asume que hay una energía de adsorción igual para cada capa excepto para la primera capa.

$$q_e = \frac{K_B \cdot C_e \cdot Q_a^0}{(C_S - C_e) \{1 + (K_B - 1)(C_e / C_S)\}}$$

Isoterma de B.E.T.

- C_S = concentración de saturación (límite de solubilidad) del soluto. (mg / litro)
- K_B = un parámetro relacionado con la intensidad de unión para todas las capas.
- Nota: cuando $C_e \ll C_S$ y $K_B \gg 1$ y $K = K_B / C_S$ la isoterma BET se acerca a la isoterma de Langmuir.

Isoterma de Freundlich

- Para el caso especial de las energías superficiales heterogéneas (particularmente bueno para los residuos mezclados) en la que el término de energía " K_F ", varía como una función de la cobertura de la superficie se utiliza el modelo de Freundlich.

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

- n y K_F son constantes específicas del sistema

Determinación del Modelo Apropriado

- Para determinar cuál es el modelo a utilizar para describir la adsorción de un determinado sistema adsorbente / adsorbato, se suelen ejecutar isothermas experimentales.
- Los datos de estos experimentos de isothermas se analizan entonces usando los siguientes métodos que se basan en la linealización de los modelos.

Determinación del Modelo Apropriado

- Para el modelo de Langmuir, la linealización da:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K \cdot Q_a^0} + \frac{C_e}{Q_a^0}$$

- Una gráfica de C_e/q_e vs C_e da una línea recta con una intercepción en:

$$\frac{1}{K \cdot Q_a^0}$$

Determinación del Modelo Apropriado

- Y una pendiente:

$$\frac{1}{Q_a^0}$$

- Ó:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_a^0} + \frac{1}{K \cdot Q_a^0} \cdot \frac{1}{C_e}$$

- Una gráfica de $1/q_e$ versus $1/C_e$ da una línea recta con una intercepción en $1/Q_a^0$ y una pendiente :

$$\frac{1}{K \cdot Q_a^0}$$

Determinación del Modelo Apropriado

- Para la Isoterma de Freundlich se utiliza una gráfica log-log:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C$$

- Una gráfica de log - log da una línea recta con una intercepción en $\log K_F$ y una pendiente $1/n$.

Determinación del Modelo Apropriado

- Para la Isoterma de B.E.T. podemos arreglar la ecuación para que nos dé:

$$\frac{C_e}{(C_S - C_e) \cdot q_e} = \frac{K_B - 1}{K_B \cdot Q_a^0} \cdot \frac{C_e}{C_S} + \frac{1}{K_B \cdot Q_a^0}$$

$$\text{Intercepción} = \frac{1}{K_B \cdot Q_a^0}$$

$$\text{Pendiente} = \frac{K_B - 1}{K_B \cdot Q_a^0 \cdot C_S}$$

Factores que Afectan la Adsorción

Factores que afectan la medida de adsorción (y por lo tanto afectar isoterma) son:

- Adsorbato:
 - Solubilidad
En general, cuando la solubilidad del soluto **aumenta** el grado de adsorción disminuye. Esto se conoce como la "Regla Lundelius". El vínculo Sólido - sólido de la superficie compite con la atracción soluto-disolvente.
 - Factores que afectan la solubilidad incluyen el tamaño molecular (MW alta-baja solubilidad), ionización (solubilidad es mínima cuando los compuestos no están cargados), la polaridad (a medida que aumenta la polaridad se obtiene una mayor solubilidad porque el agua es un disolvente polar).

Factores que Afectan la Adsorción

Adsorbato:

- pH
El pH a menudo afecta a la carga de la superficie del adsorbente, así como la carga en el soluto. Generalmente, para el material orgánico como el pH desciende, la adsorción aumenta. .
- Temperatura
Reacciones de adsorción son típicamente exotérmica es decir, ΔH_{rxn} es generalmente negativa. Aquí calor desprendido por la reacción tanto como T medida aumenta disminuye la adsorción
- Presencia de otros solutos
En general, hay competencia para obtener un número limitado de sitios por lo tanto se obtiene una reducida extensión de adsorción de un material específico.

Factores que Afectan la Adsorción

Adsorbente:

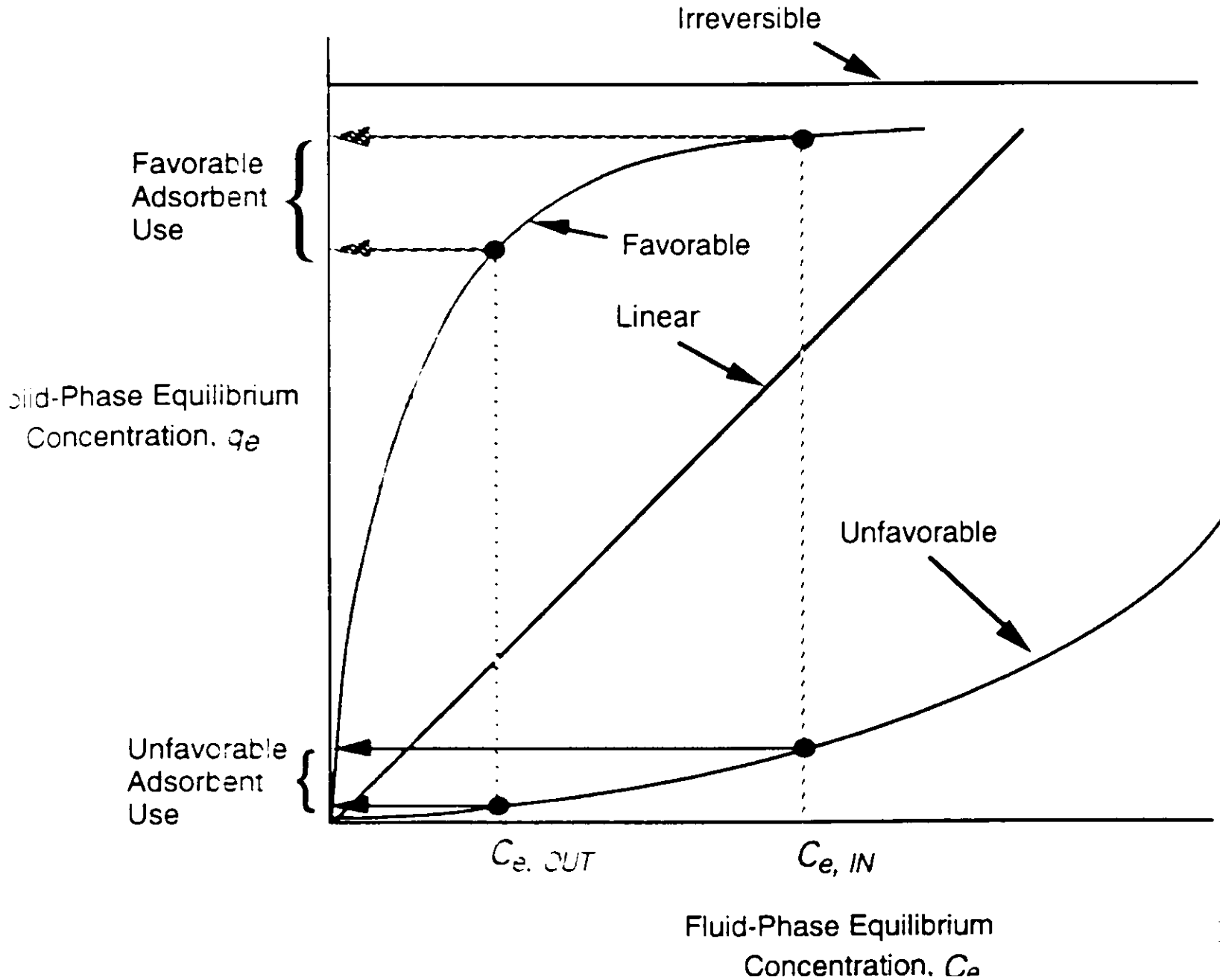
✓ Prácticamente cada superficie sólida tiene la capacidad de adsorber los solutos. Desde el punto de tratamiento de aguas residuales / agua de vista de carbón activado (AC) es el adsorbente de elección. AC preparado a partir de muchas fuentes:

- ✓ madera
- lignito
- carbón
- cáscaras de nuez
- hueso

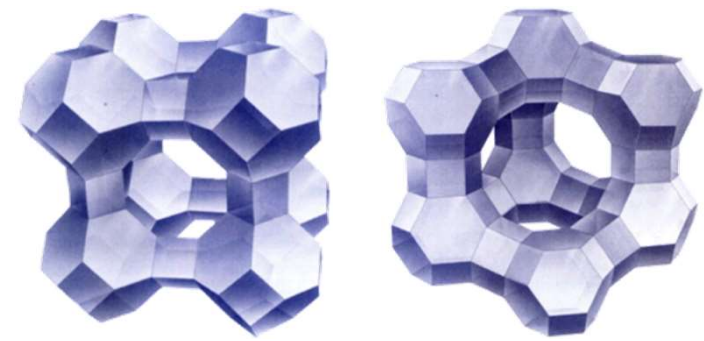
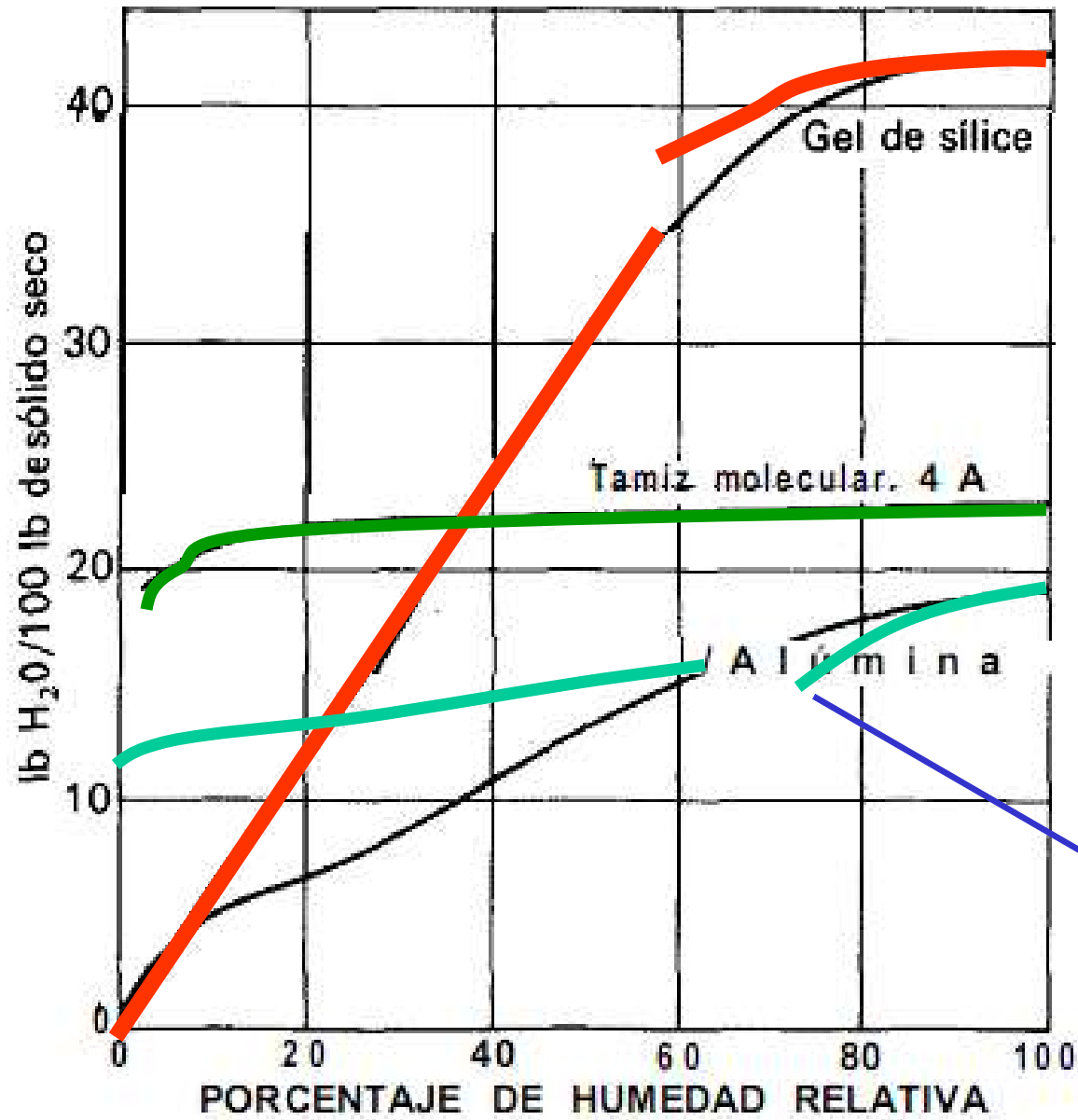
Isotermas de Adsorción

- ❖ La Relación de Equilibrio entre la Cantidad de material que se Adsorbe y la cantidad que está en la Fase Gaseosa se conoce como **Isoterma de Adsorción**.
- ❖ La **Isoterma de Adsorción** es una Curva Característica de la Capacidad de Equilibrio de Adsorbato por unidad de masa de Adsorbente vs. Concentración de Adsorbato a **P y T** cte.

Isotermas de Adsorción



Isotermas de Adsorción



Por las características del mecanismo dominante, que dependen del adsorbente y del adsorbato, los procesos de adsorción pueden clasificarse en:

❖ **Adsorción Física** → Fzas. De London – V. Der Waals
Proceso Reversible

❖ **Adsorción Química** → Se forman enlaces covalentes.
Proceso Irreversible

ADSORCIÓN

- La adsorción física está causada principalmente por la fuerza de van der Waals y fuerzas electrostáticas entre las moléculas de adsorbato y los átomos que componen la superficie del adsorbente. Así los adsorbentes se caracterizan primero por las propiedades superficiales tales como área de superficie y la polaridad.

ADSORCIÓN

- Una gran área superficial específica es preferible para proporcionar gran capacidad de adsorción, pero la creación de una gran superficie interna en un volumen limitado, inevitablemente da lugar a un gran número de poros de pequeño tamaño entre las superficies de adsorción.
- El tamaño de microporo determina la accesibilidad de las moléculas de adsorbato a la superficie de adsorción por lo que la distribución del tamaño de microporos es otra propiedad importante para caracterizar capacidad de adsorción de los adsorbentes.

Influencia de la distancia

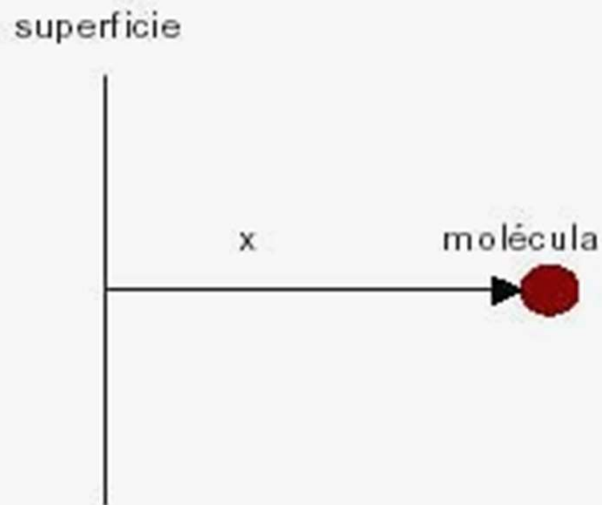


Figura 1. Distancia entre la Molécula y la Superficie

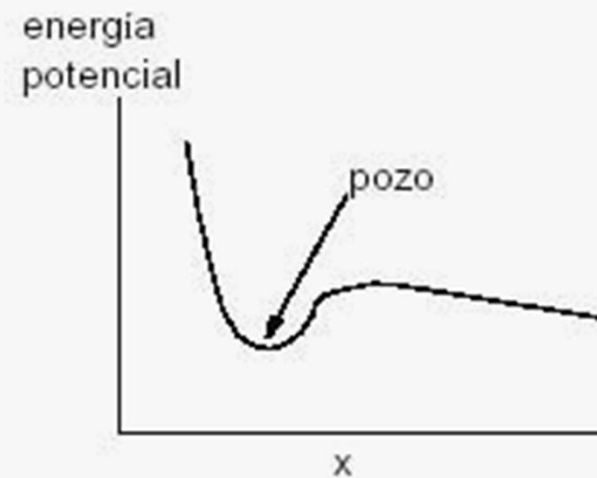
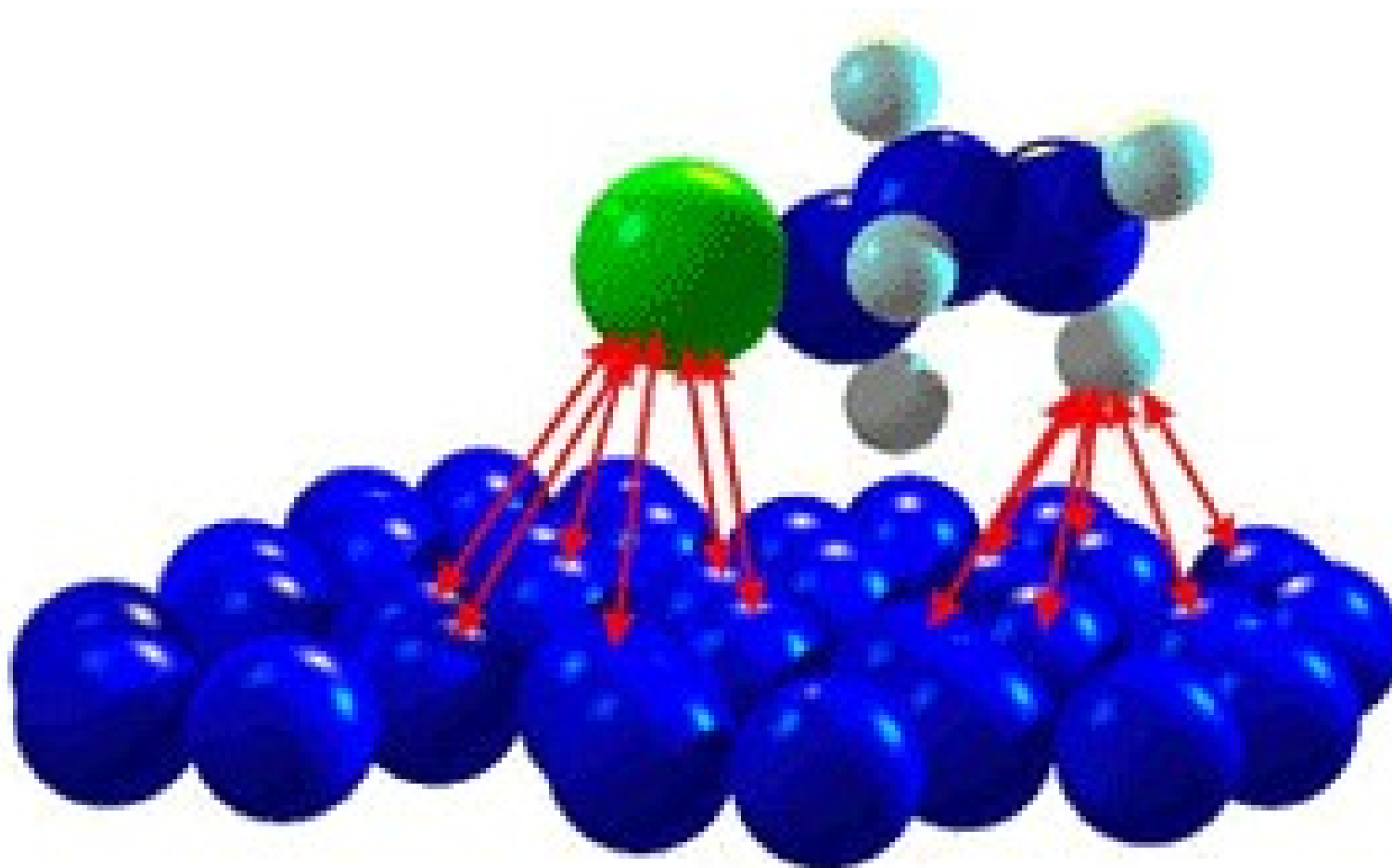


Figura 2. Energía Potencial vs. Distancia

Influencia de la distancia



MECANISMOS DE ADSORCION

Por su forma de comportarse, existen **2 tipos de fases estacionarias** que dan lugar a dos procesos principales:

☾ **Adsorción**

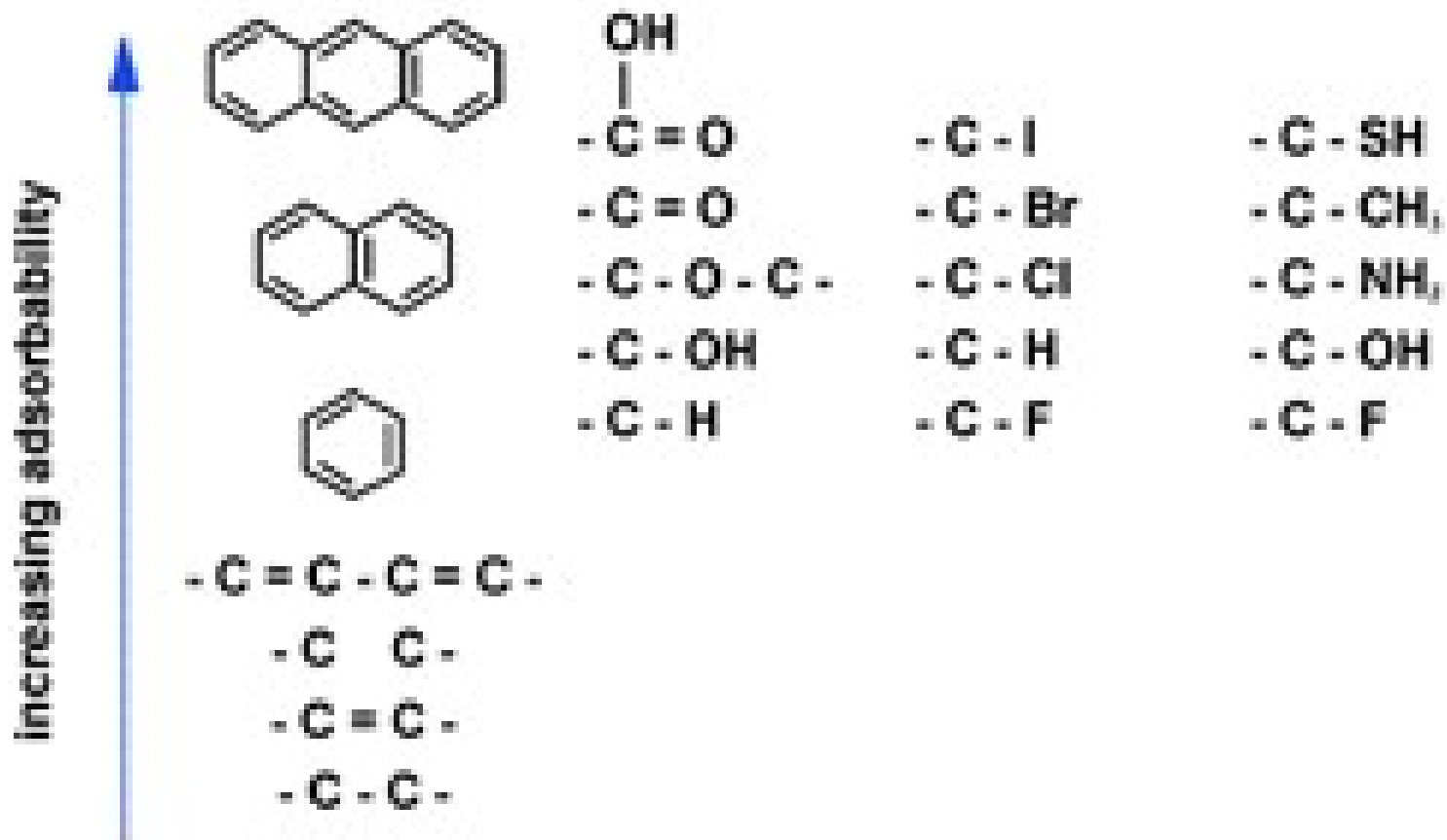
☾ **Intercambio iónico**

- En el caso de la **adsorción** el fenómeno tiene lugar sobre la **superficie del sólido** donde la mayor parte del soluto queda retenido.
- En el **intercambio iónico** el material tiene la propiedad de tomar partículas cargadas (iones positivos o negativos) que quedan **retenidas y fijadas** ya no como lo que ocurre con al adsorción en la superficie, sino en el **interior**.

MECANISMOS DE ADSORCION

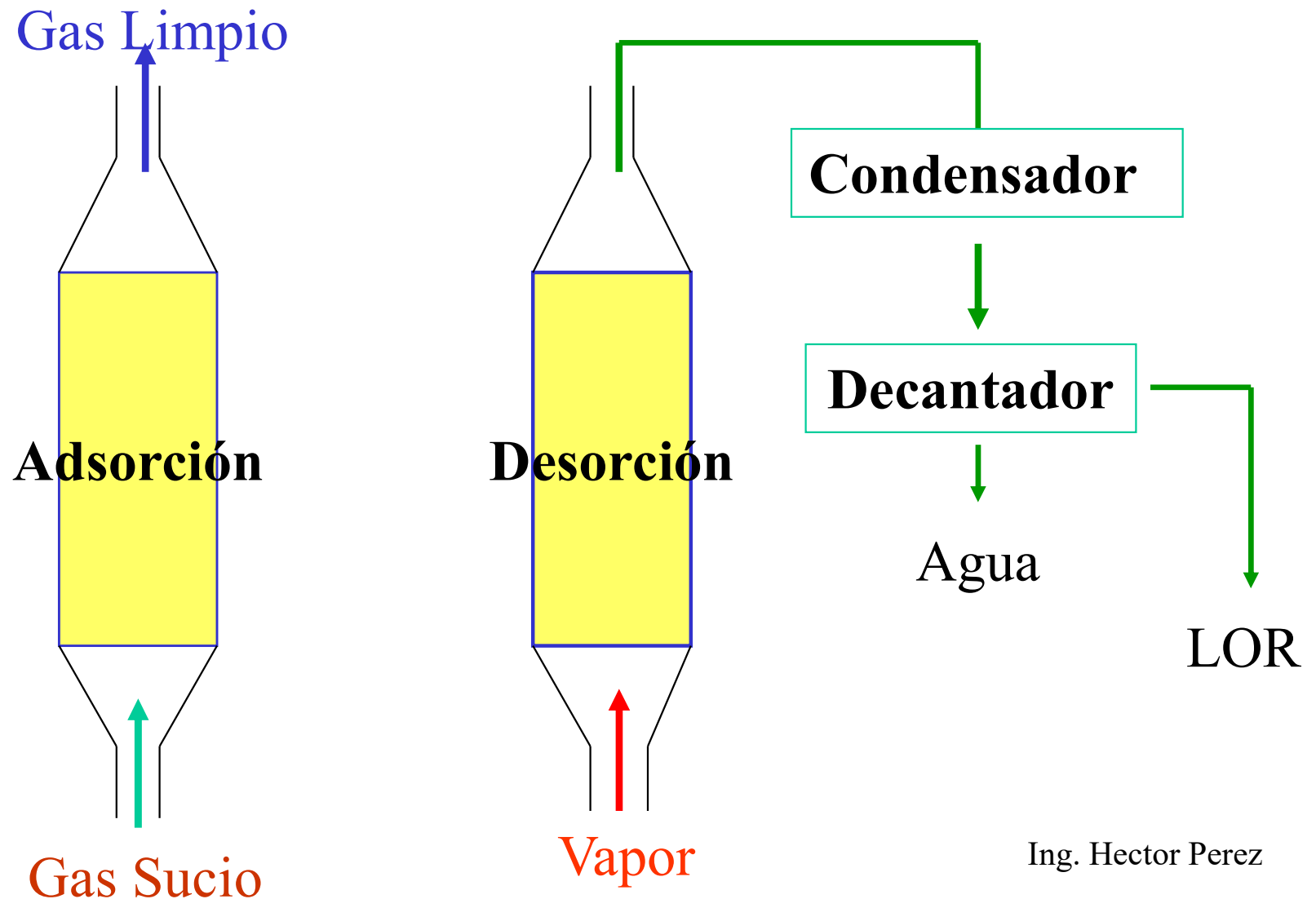
Para ambos procesos **NO existe** una distribución uniforme en todo el cuerpo del adsorbente sino que la adsorción ocurre preferentemente en la superficie, mientras que en el intercambio iónico, se produce sobre ciertas regiones preferenciales

Influencia del Tamaño Molecular y los Grupos Funcionales



Los adsorbentes son:

- **Materiales Porosos de gran superficie específica**
- **Poros de pequeño tamaño (nanómetros)**



Adsorbentes

☯ Carbón Activado → Moléculas No Polares

☯ Alúmina Activada (alumina hidratada, Si, Ze) → Oxidos y mercaptanos de HC y F del Agua. Desecante. Separación de HC.

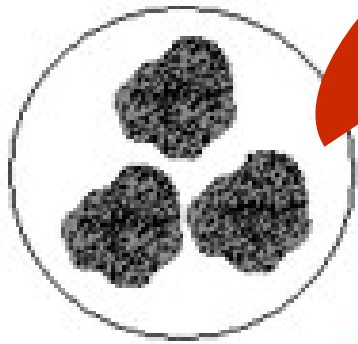
Factores que afectan la Capacidad de un Adsorbente

- Área Superficial
- Tamaño de Poro
- Polaridad

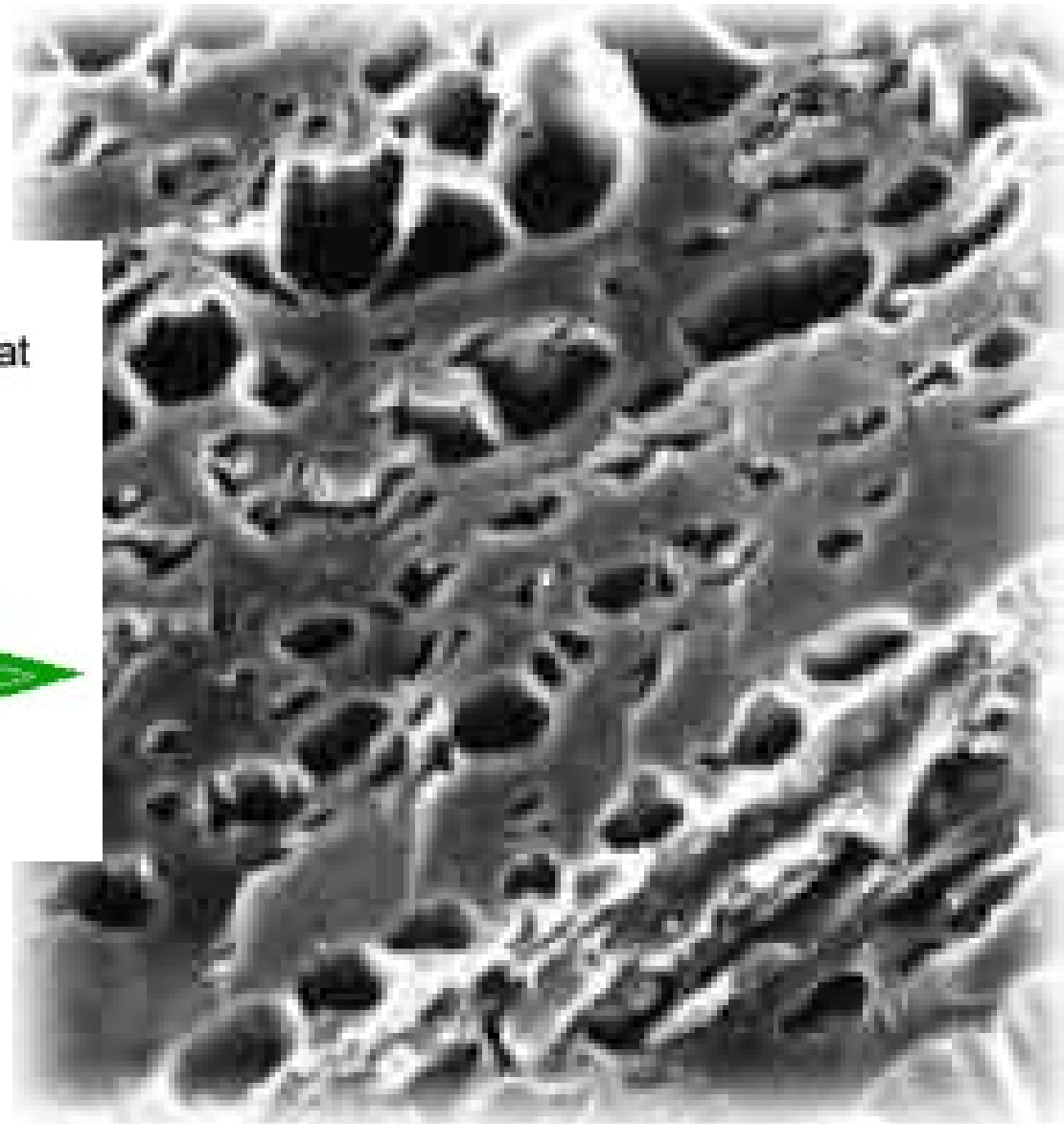
Adsorbente	Porosidad Interna %	Densidad en Seco g/cm³	Diámetro de Poro Promedio A	Área Superficial m²/g
Alúmina Activa	25-30	0.8	35-45	235
Carbón en base a Petróleo	65-85	0.48	18-20	800-1100
Bauxita Activada	35	0.85	50	Variable
Sílica Gel	varias	0.43 – 0.73	varios	300 - 800
Carbón Vegetal	30 - 75	0.14 – 0.56	5 - 100	600 - 1500

Diámetro de la Esfera en mm	Área Superficial, m² / g
0.001	6
0.01	0.6
0.1	0.06
1	0.006

Superficie Expuesta del Grano



Click here to look at
the structure of
activated carbon



Características de Carbón Activado - Poros

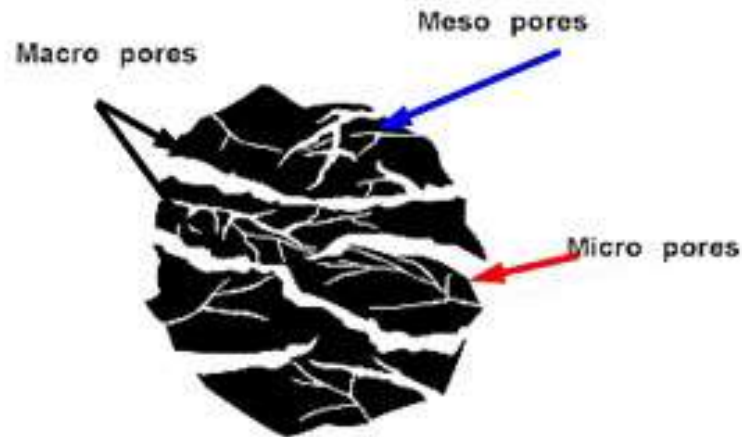


Figure 1: Activated carbon structure - schematic.

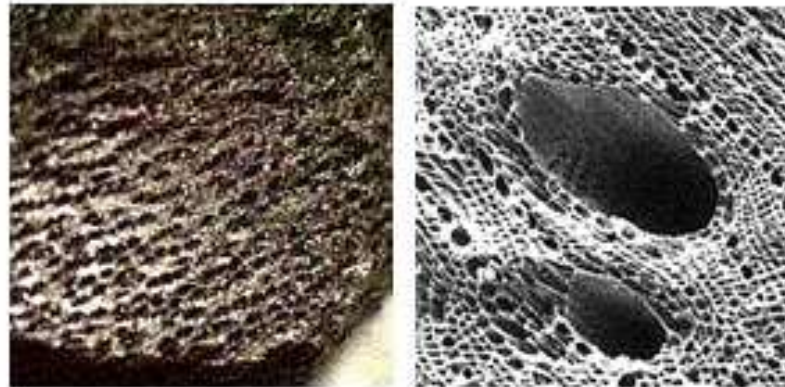
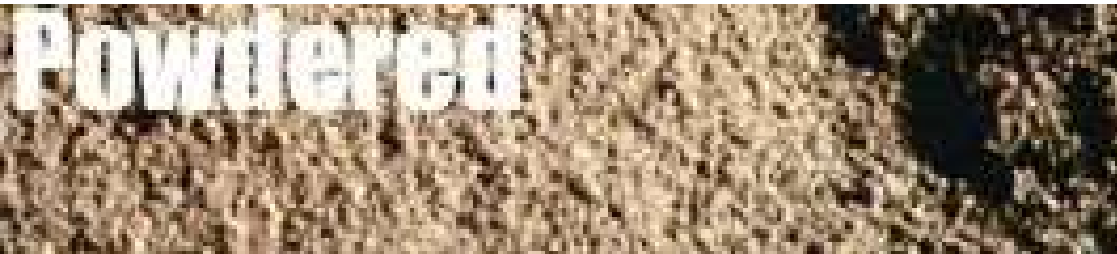


Figure 2: Activated carbon structure – SEM pictures.

Diferentes Formas Físicas del Carbón Activado

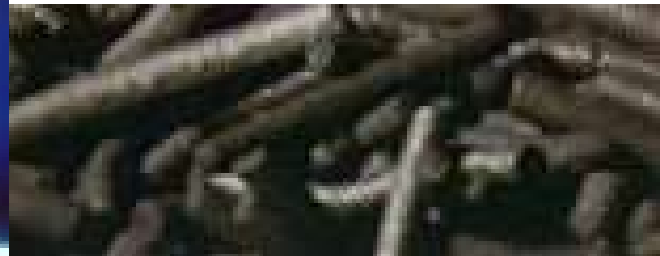
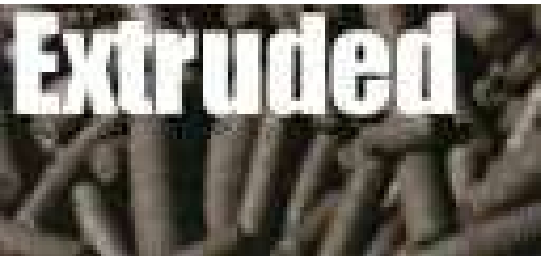
Powdered



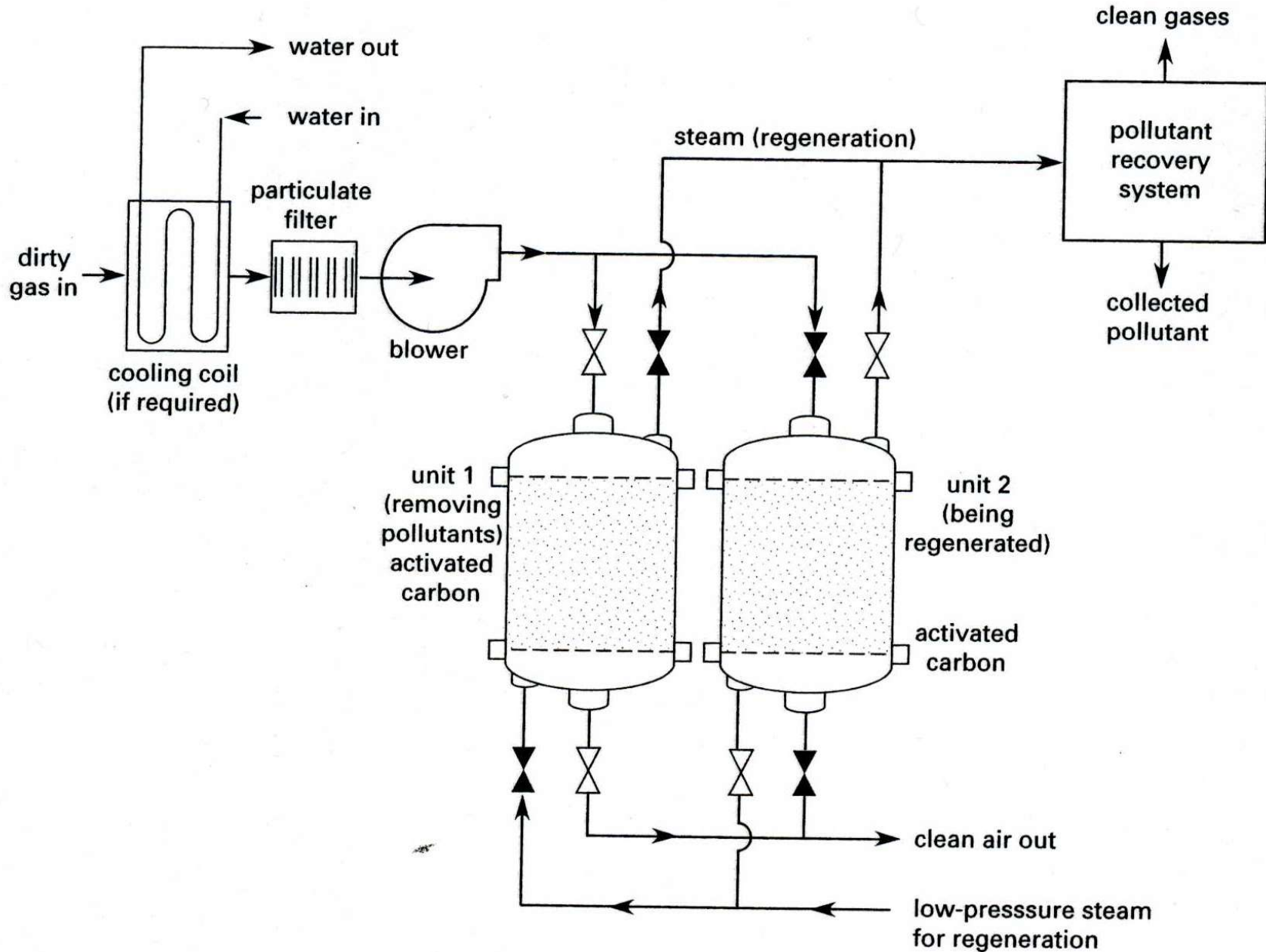
Granular



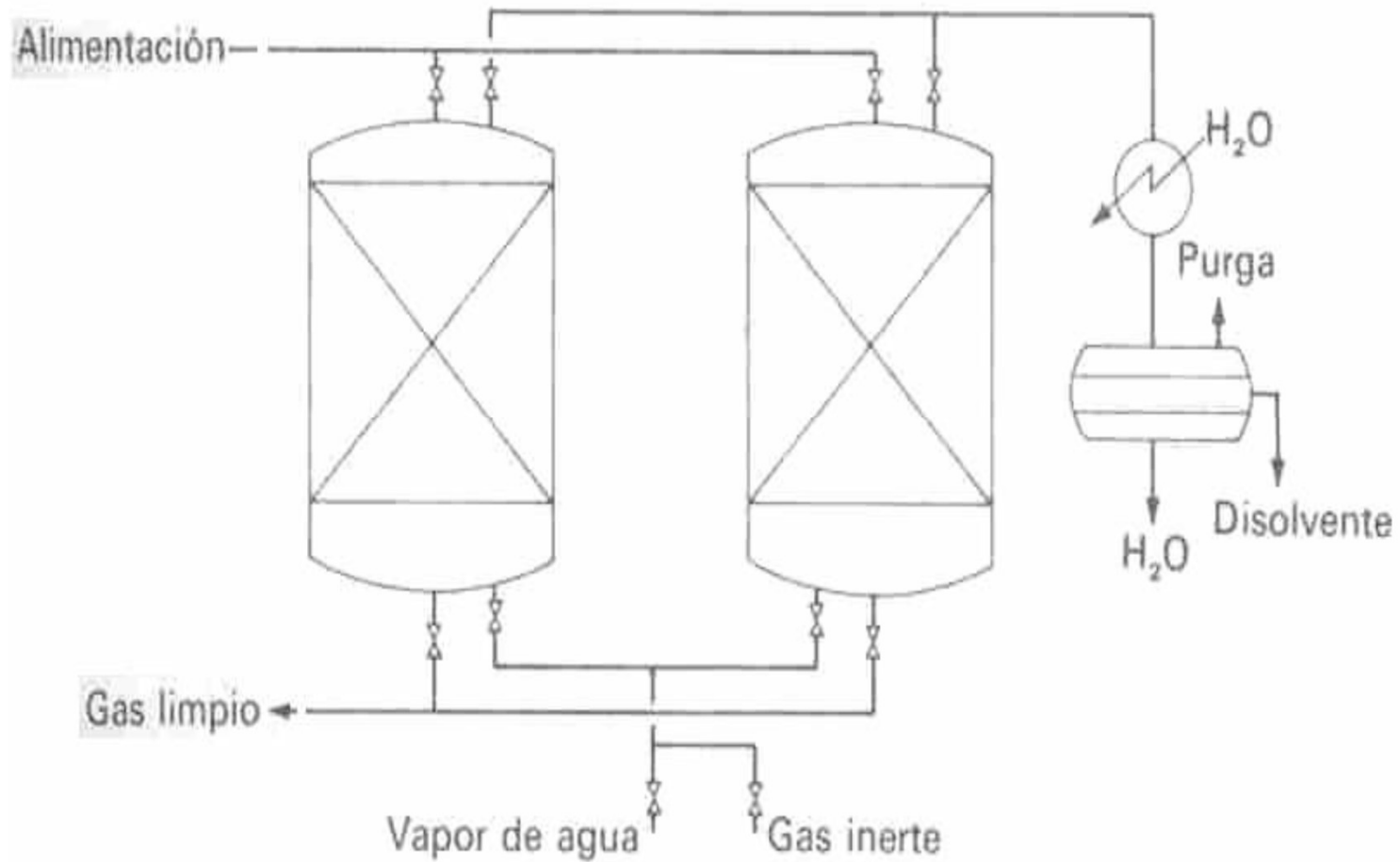
Extruded



Esquema de un Equipo Industrial de Adsorción - Desorción



Esquema de un Equipo Industrial de Adsorción - Desorción



Esquema de un Equipo Industrial de Adsorción - Desorción



Ing. Hector Perez - FI UNCUYO -
Operaciones Unitarias

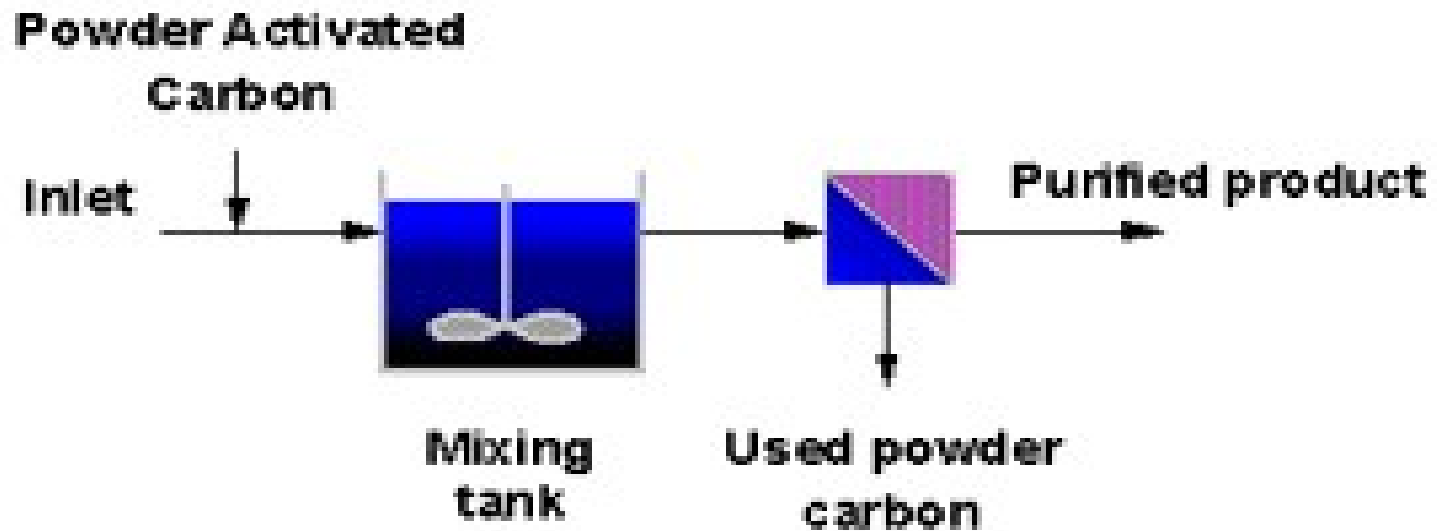
Esquema de un Equipo Industrial de Adsorción - Desorción



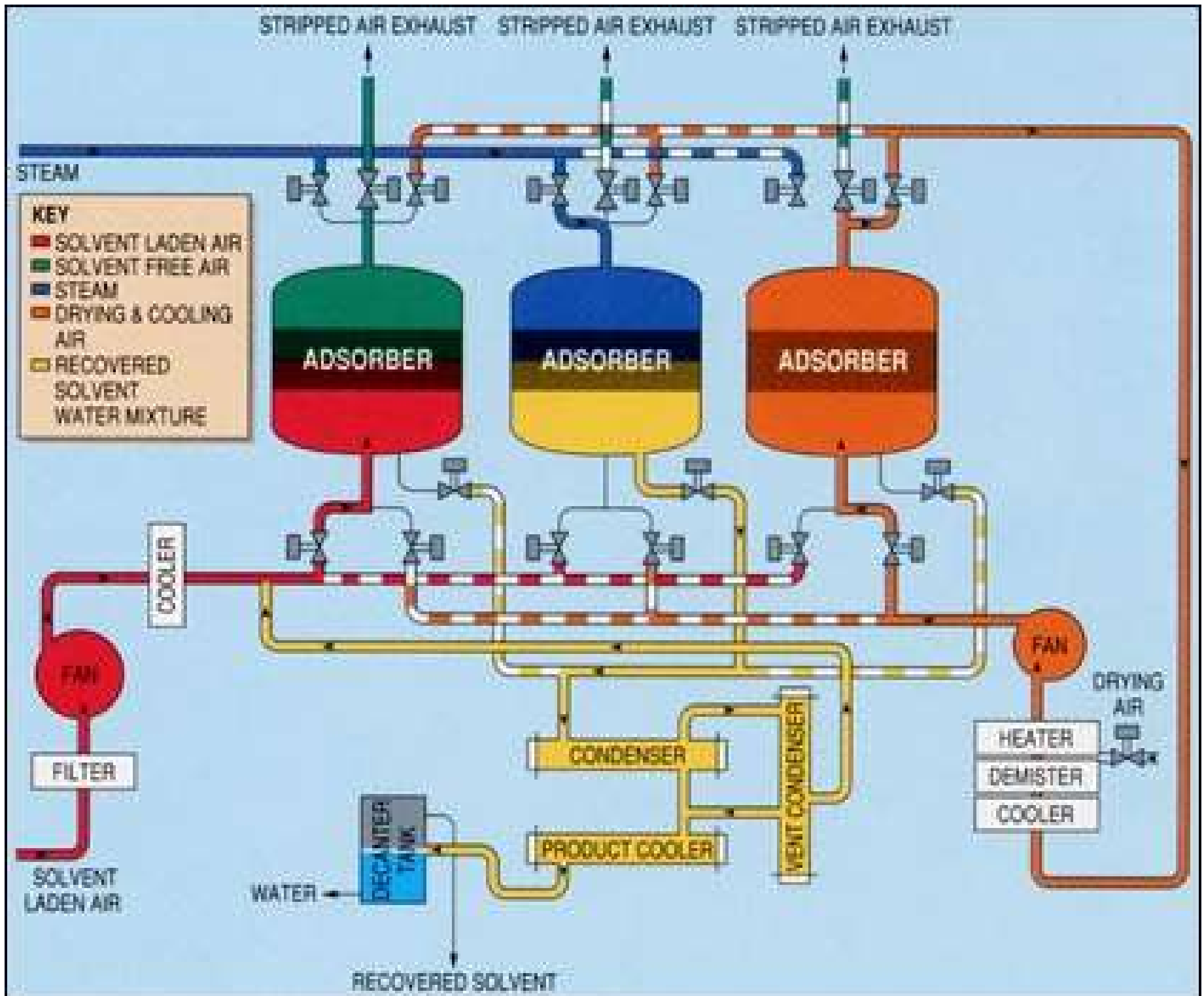
Ing. Hector Perez - FI UNCUYO -
Operaciones Unitarias



**Principle of a granular activated
carbon adsorption system**



**Principle of a powder activated
carbon adsorption system**



Reglas de Adsorción (Carbón Activado FL)

- ⌘ Grandes moléculas se adsorben mejor que las pequeñas.
- ⌘ Moléculas no polares se adsorben mejor.
- ⌘ Insolubles o ligeramente solubles se adsorben mejor.
- ⌘ La temperatura aumenta la velocidad de difusión a través del líquido hacia los sitios de adsorción pero reduce el grado de adsorción.

Reglas de Adsorción (Carbón Activado FL)

- ⌘ Alcohol se adsorbe pobremente (polar y soluble).
- ⌘ Aldehidos son altamente polares, \uparrow PM, \downarrow Polaridad \Rightarrow Aumenta la Adsorción
- ⌘ Aminas estructura similar al NH_3 . Adsorción limitada por polaridad y solubilidad.
- ⌘ Clorados aromáticos y clorados alifáticos son compuestos de baja polaridad y de solubilidad baja, que los hacen generalmente muy adsorbibles.

Dinámica de la Adsorción

Podemos reconocer 3 pasos:

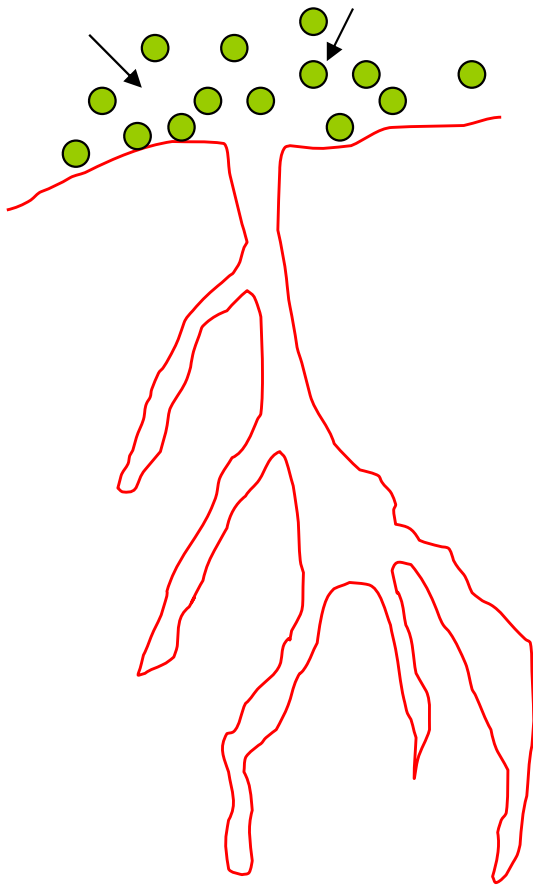
1. **Difusión** hacia la Superficie Adsorbente
2. **Migración** dentro de los Poros del Adsorbente
3. **Crecimiento** de una Monocapa de Adsorbato

Dinámica de la Adsorción

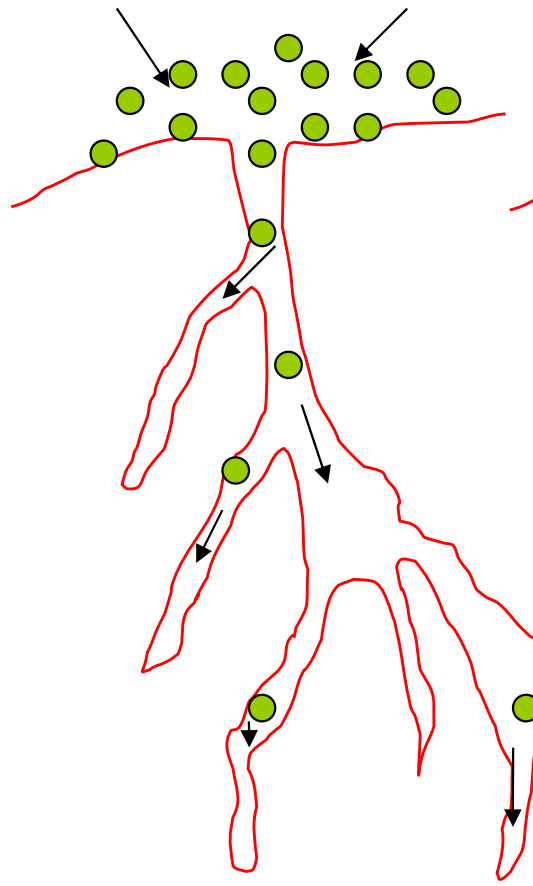
Adsorción sobre AC (carbón activado) generalmente se modela como un proceso de tres pasos consecutivos.

Estos pasos son de transporte de película (a través de la capa límite estancada sobre la partícula AC); transporte del soluto a través de los poros internos, y finalmente adsorción a la superficie del sitio. Uno o más de estos pasos pueden limitar la velocidad de adsorción de soluto. En la mayoría de los casos, el proceso real de adsorción no limita el proceso. En algunos casos los límites de transporte de película y en otros casos (lo más probable) de poros que limitan el proceso de difusión.

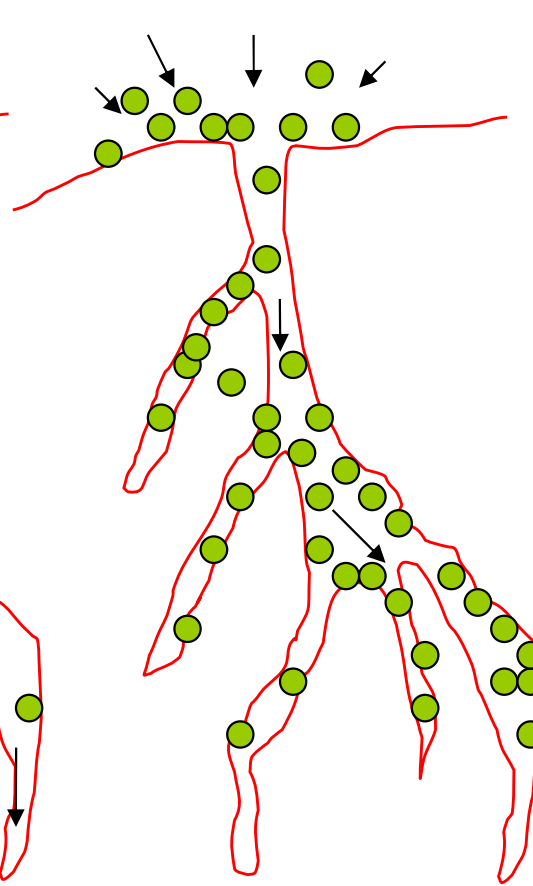
**Paso 1: Difusión
hacia la Superficie
Adsorbente**



**Paso 2: Migración hacia
los Poros del Adsorbente**



**Paso 3: Crecimiento de
la Monocapa de
Adsorbato**



Dinámica de la Adsorción

Depende de:

- ❖ Propiedades Físicas y Químicas del Adsorbente
 - ✓ Composición
 - ✓ Tamaño de Partícula
 - ✓ Espesor del Medio
 - ✓ Área superficial Total
 - ✓ Volumen Poral
- ❖ Concentración y propiedades Físicas y Químicas del Adsorbato
- ❖ Concentración de otros Gases y Vapores Adsorbibles

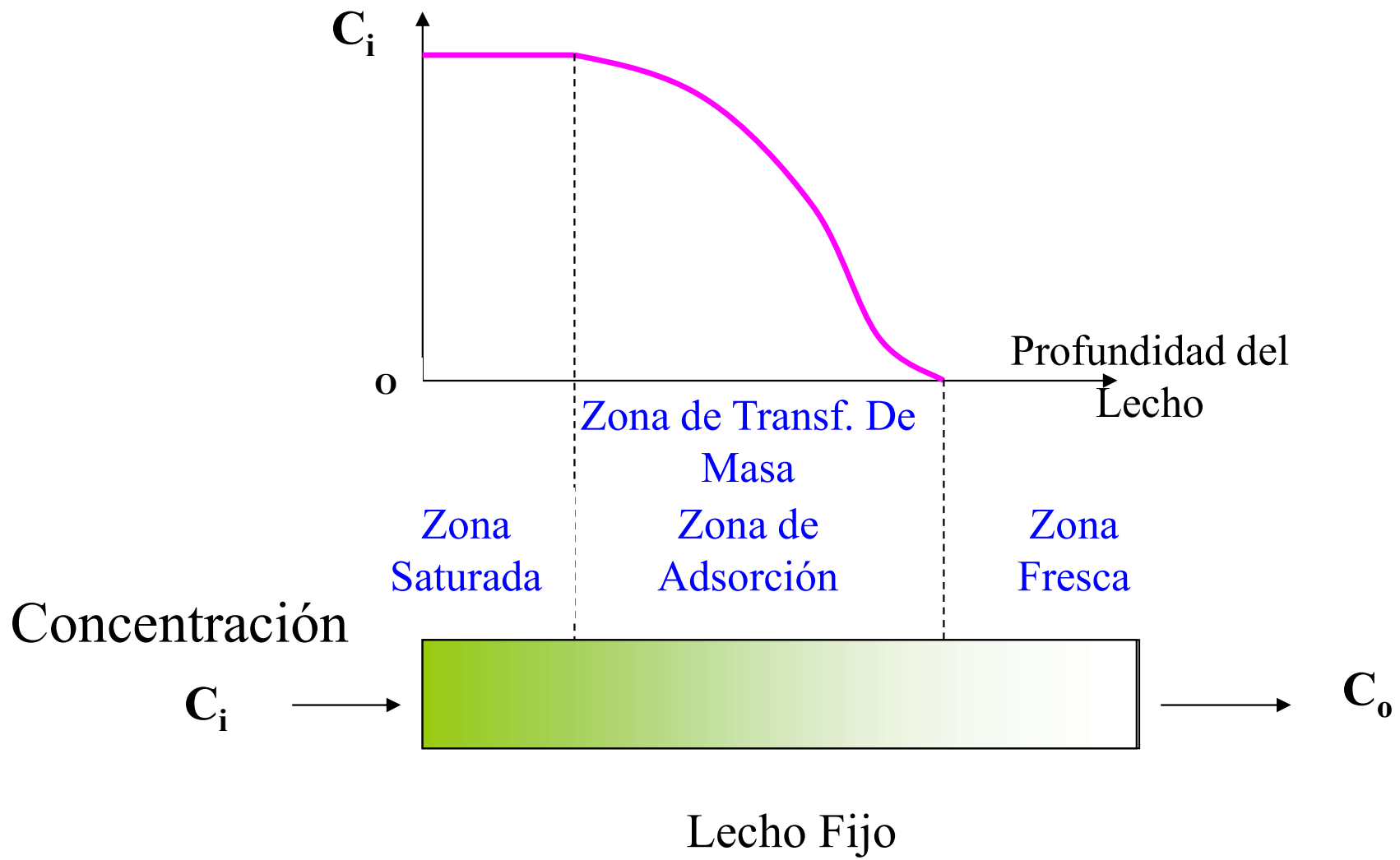
Dinámica de la Adsorción

Depende de:

- ❖ Temperatura
- ❖ Tiempo de Residencia del Adsorbato en el Lecho

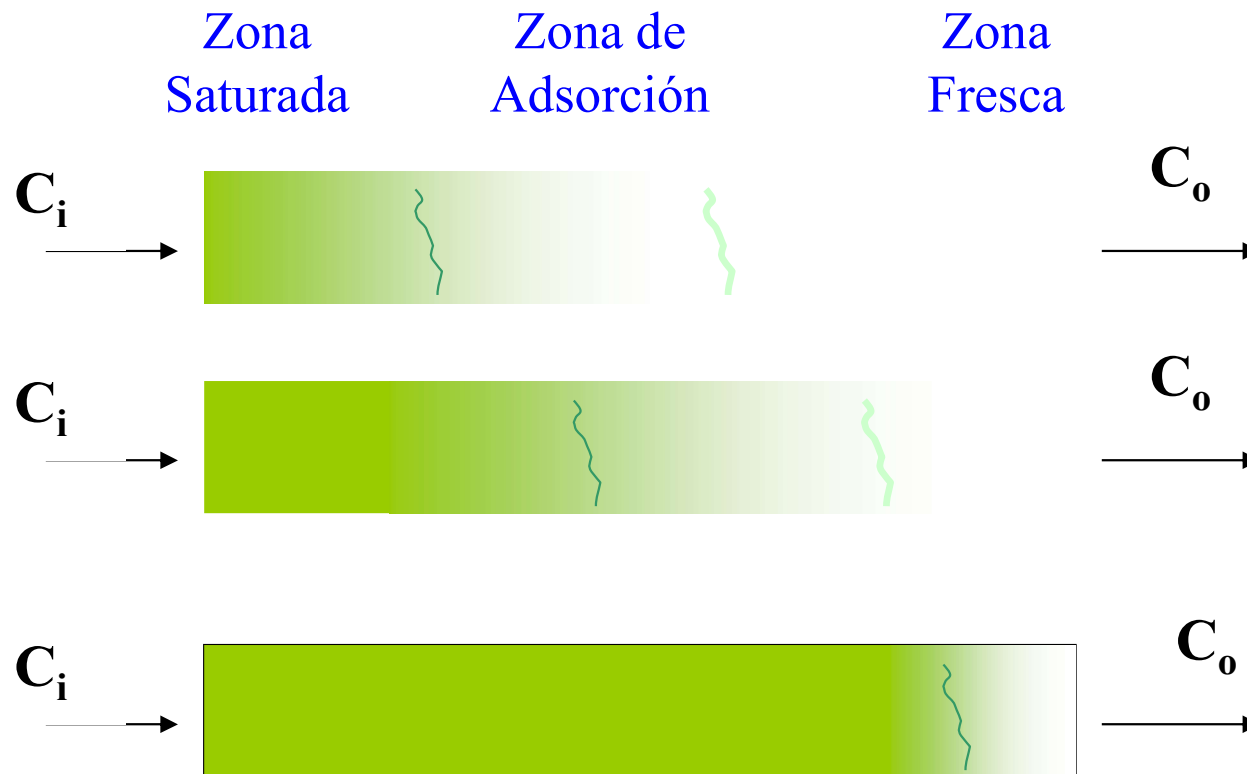
Dinámica de la Adsorción

- El adsorbente más cercano al gas ingresante es el primero en convertirse en Saturado
- El agente contaminador rápidamente se agota, y por lo tanto hay muy poca adsorción más lejos a través del sistema.
- Más allá de la Zona de Saturación existe una región parcialmente en equilibrio con el Adsorbato
- Esta región tiene un gradiente de concentración y se denomina Zona de Transferencia de masa o zona de Adsorción.



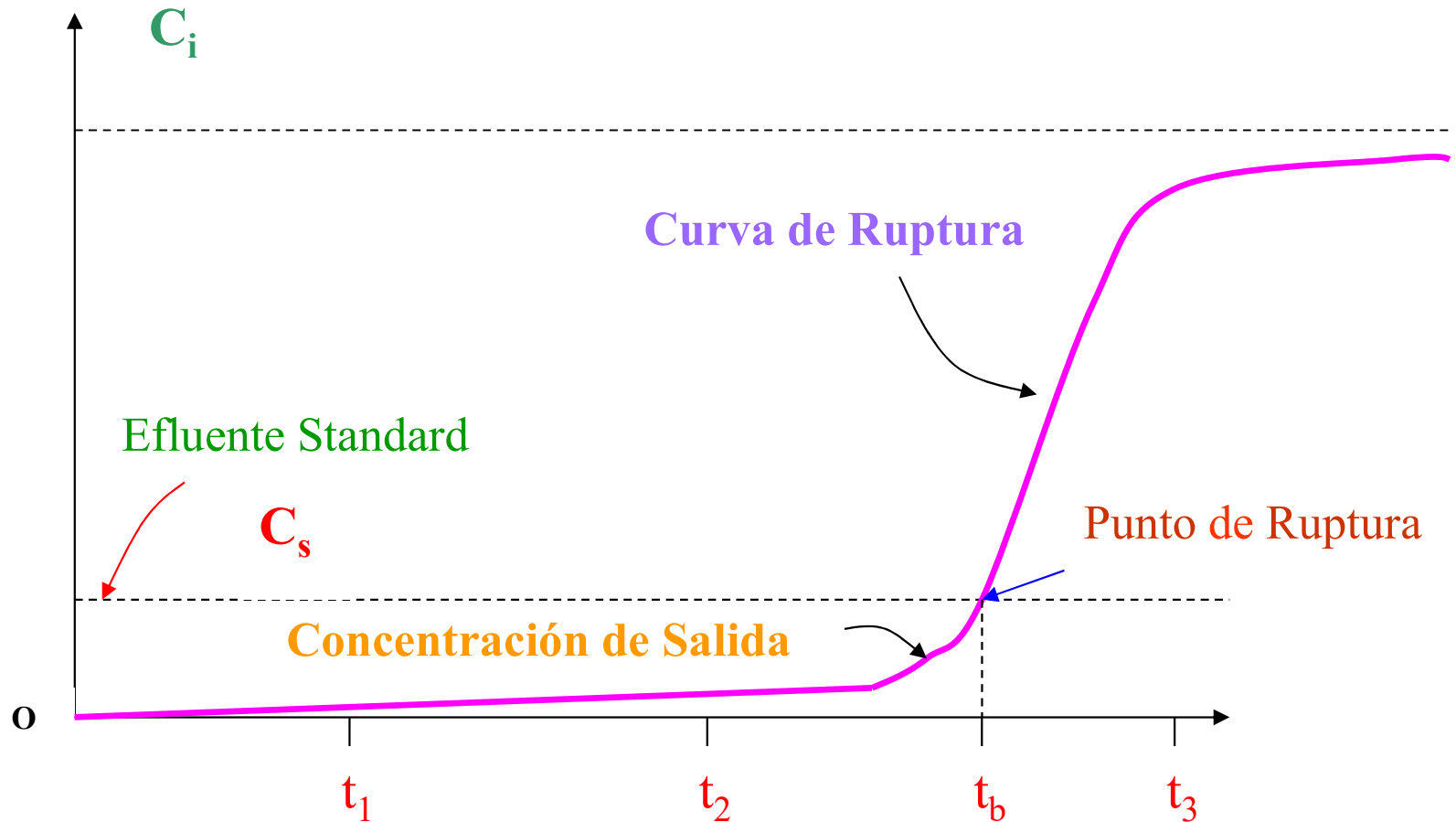
Dinámica de la Adsorción

❖ A medida que transcurre el tiempo, la zona de adsorción se mueve más adentro del lecho y eventualmente se aproxima a la salida



Lecho Fijo

Curva de Ruptura



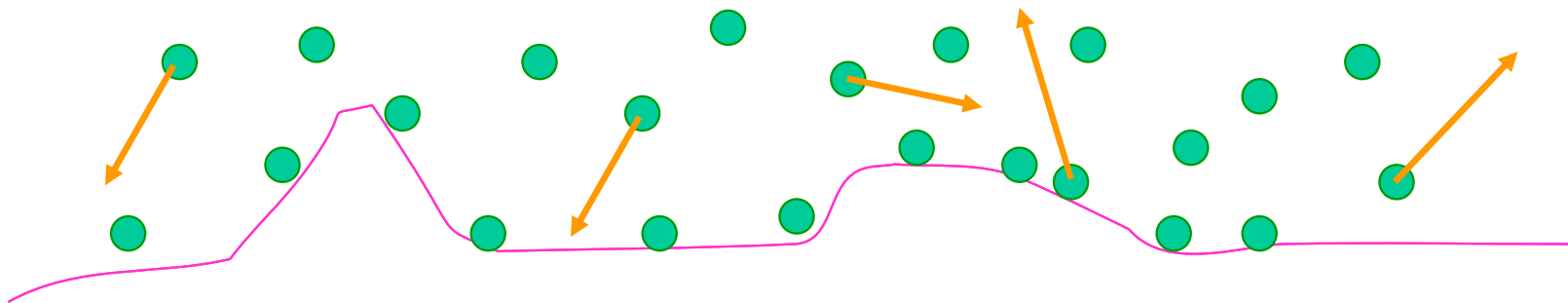
Volumen de Gas a la salida o Tiempo de Operación

Curva de Ruptura

- Tiempo de Ruptura (t_b)
- Capacidad hasta la Ruptura

Equilibrio de Adsorción

La adsorción implica retención y el lanzamiento simultáneos de las moléculas del gas

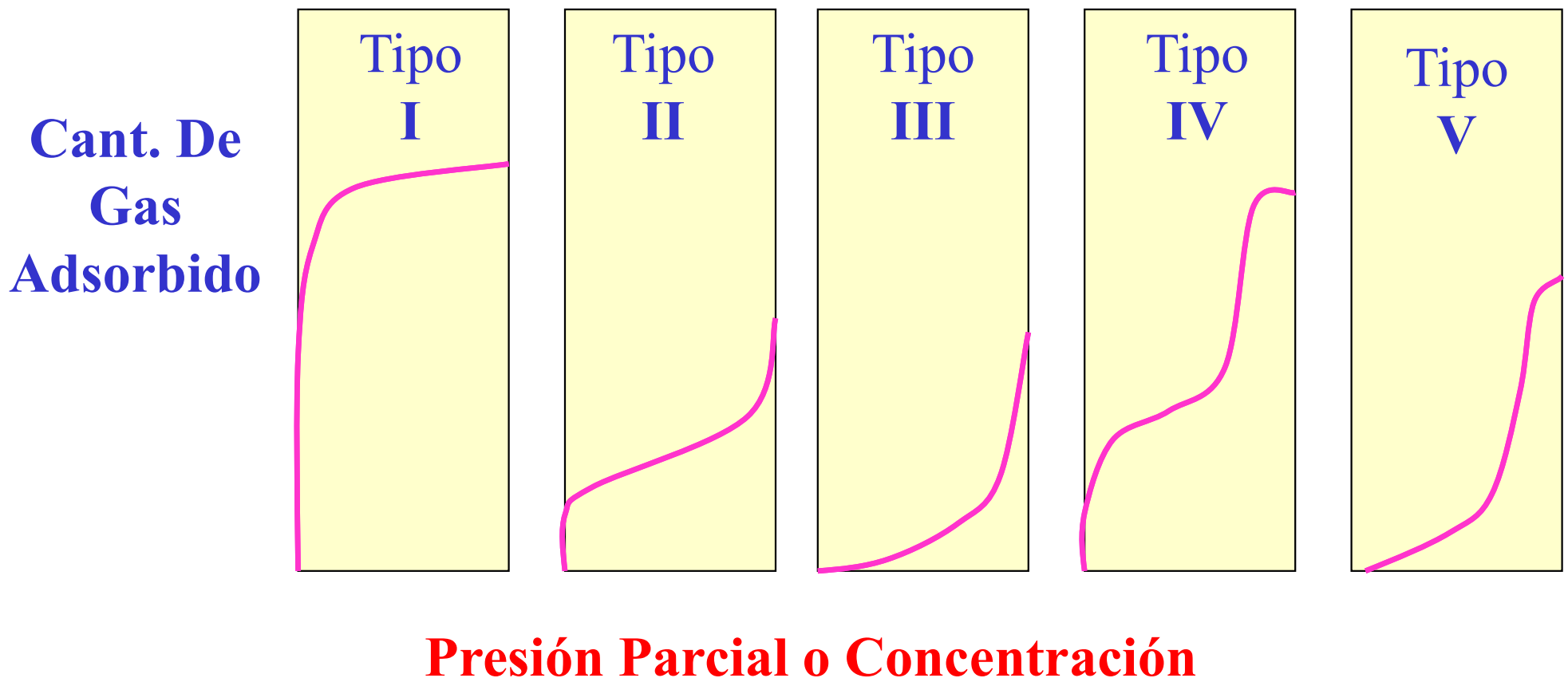


Isotermas de Adsorción

- ❖ En el Equilibrio las velocidades de Adsorción y Desorción son **Iguales**
- ❖ La cantidad de Adsorbato en el Equilibrio en la Superficie depende de la **Temperatura** y de la **Concentración de la Fase Gaseosa**
- ❖ La Relación de Equilibrio entre la Cantidad de material que se Adsorbe y la cantidad que está en la Fase Gaseosa se conoce como **Isoterma de Adsorción.**
- ❖ La **Isoterma de Adsorción** es una Curva Característica de la Capacidad de Equilibrio de Adsorbato por unidad de masa de Adsorbente vs. Concentración de Adsorbato a **P** y **T** cte.

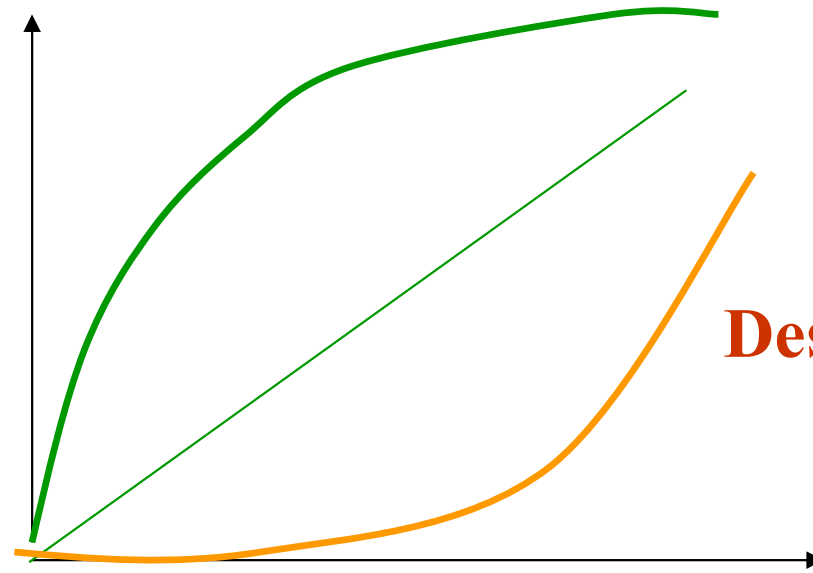
Tipos de Isotermas

- La **Isoterma de Adsorción** es util para indicar la **Afinidad** de un Adsorbato por un Adsorbente Particular
- La mayoría de las Isotermas pueden **Caracterizarse por la Forma** como alguna de los **5 Tipos**



Favorable para la Adsorción

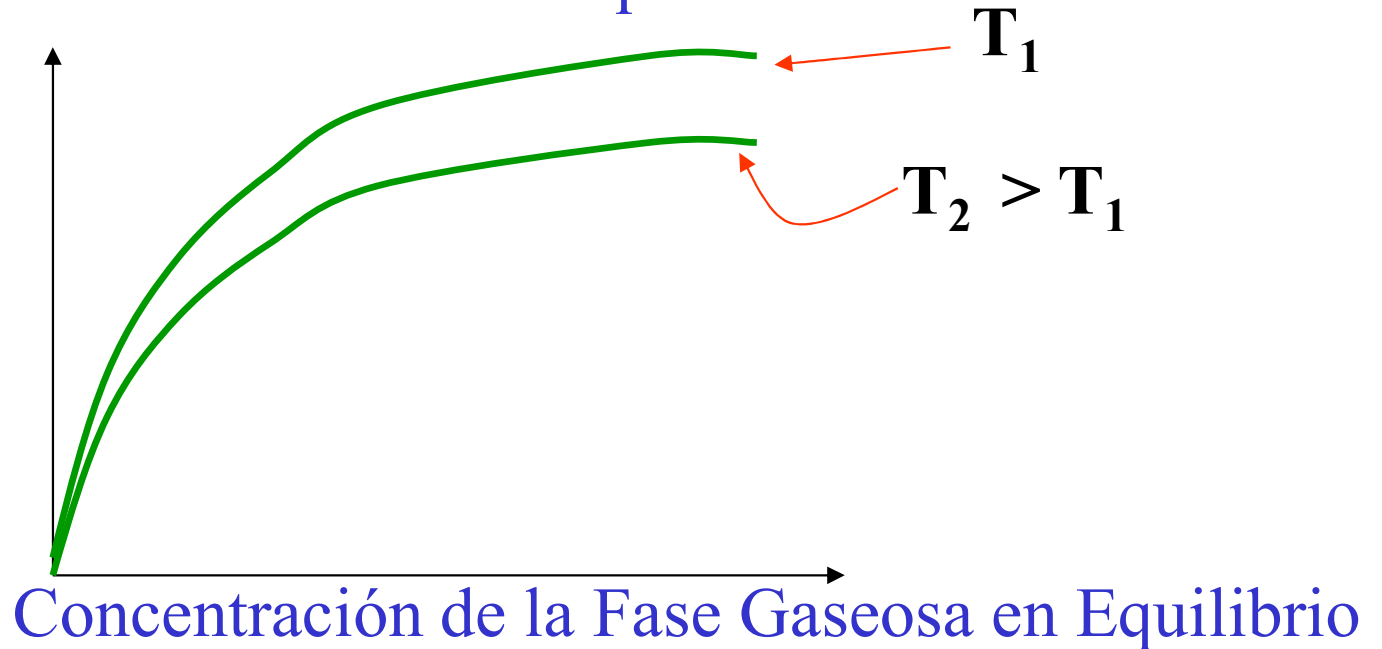
Masa de Adsorbato por masa de Adsorbente



Desfavorable para la Adsorción

Concentración de la Fase Gaseosa en Equilibrio

Masa de Adsorbato por masa de Adsorbente



Conclusiones

❁ Curvas de Adsorción Favorables → gran Adsorción a una Concentración de la Fase Gaseosa en Equilibrio **BAJA**

❁ La adsorción es más Efectiva a **Baja Temperatura**

❁ La Capacidad de Adsorción puede determinarse por la **Isoterma de Adsorción**

❁ Están en el orden de 0.1 a 0.6 g de Adsorbato por gramo de Adsorbente.

❁ En la Práctica la C.A. está en un 30 a 40% de aquellas indicadas por la Isoterma.

❁ Ancho de la Zona de Adsorción

❁ Calor Desarrollado durante el Proceso

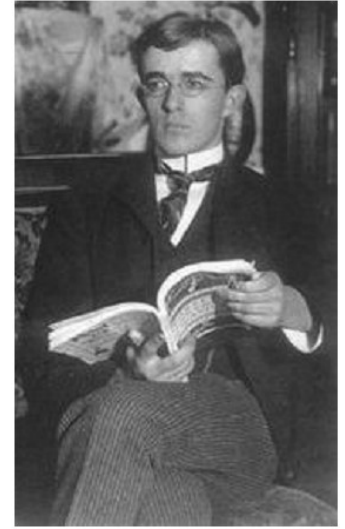
❁ Competición con otras Especies por Centros Activos

Isotermas

■ Ley de Henry

- Es la Isooterma más simple
- Responde a la ecuación: $m = k p$
- m = masa adsorbida / masa de adsorbente
- p = presión parcial del adsorbato
- Es una Isooterma Lineal que describe la Adsorción a muy bajas concentraciones (presiones parciales)

Isotermas



- **Isoterma de Langmuir**
- Modelo propuesto para representar **Quimisorción**
- Describe la dependencia de la Superficie Cubierta con la Presión o Concentración del Fluido sobre la Superficie a una temperatura **Fija**.
- Asume las sig. Simplificaciones:
 - La superficie se cubre con una **monocapa**
 - Un **único gas** está siendo Adsorbido
 - Toda la superficie es **igualmente** Activa para la Adsorción

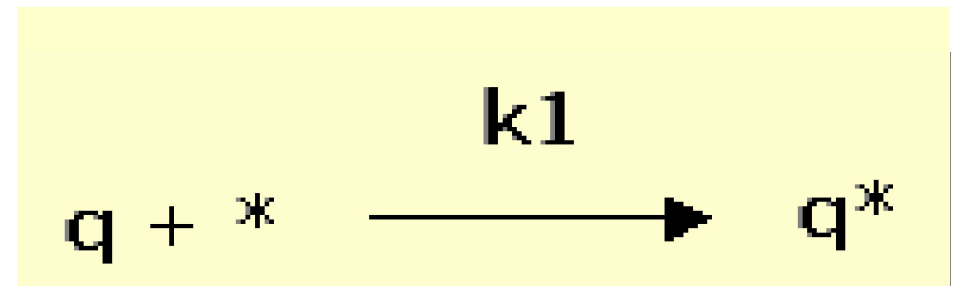
Isotermas - Isooterma de Langmuir

- Entre el Gas libre y el Adsorbido existe un Equilibrio Dinámico

- Si decimos que:

q = molécula $*$ = sitio de Adsorción q^* = molécula adsorbida

Tenemos para la Adsorción:

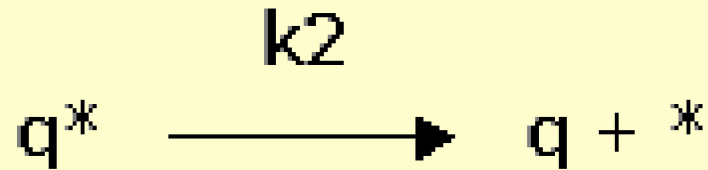


- Siendo la velocidad de Adsorción:

$$r_{ads} = k_1 [q] [*]$$

Isotermas - Isotherma de Langmuir

- Para la Desorción:



- Siendo la velocidad de Desorción

$$r_{des} = k_2 [q^*]$$

- En el Equilibrio:

$$r_{ads} = r_{des} = k_1 [q] [*] = k_2 [q^*] \rightarrow \frac{[*]}{[q^*]} = \frac{k_2}{k_1 [q]} = \frac{1}{K[q]}$$

Isotermas - Isotherma de Langmuir

- Siendo :

$$\left(K = \frac{k_1}{k_2}\right)$$

- El N° total de sitios de Adsorción será:

$$q^{sat} = [q^*] + [*]$$

- Si definimos como Factor de Carga o de Recubrimiento o Capacidad de Adsorción a:

$$\theta_q = \frac{[q^*]}{q^{sat}} = \frac{[q^*]}{[q^*] + [*]} = \frac{1}{1 + \frac{[*]}{[q^*]}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{K[q]}} = \frac{K[q]}{K[q] + 1}$$

Isotermas - Isoterma de Langmuir

- Aplicando la Ley de los Gases Ideales al sistema Gas - Sólido :

$$pV = nRT \rightarrow \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \rightarrow C = \frac{P}{RT} \rightarrow C_g = \frac{P_g}{RT}$$

- Donde C es Concentración
- Y Combinando las Ec. Anteriores obtenemos la Ec. de Langmuir.

$$\theta_g = \frac{q^*}{q^{sat}} = \frac{K_g P_g}{1 + K_g P_g} \rightarrow q^* = q^{sat} \left(\frac{K_g P_g}{1 + K_g P_g} \right)$$

Isotermas - Isooterma de Langmuir

- Conclusiones

$\theta \rightarrow KP$ a bajas Presiones

$\theta \rightarrow 1$ a altas Presiones

- Cuando :

$$K_g P_g \rightarrow 0$$

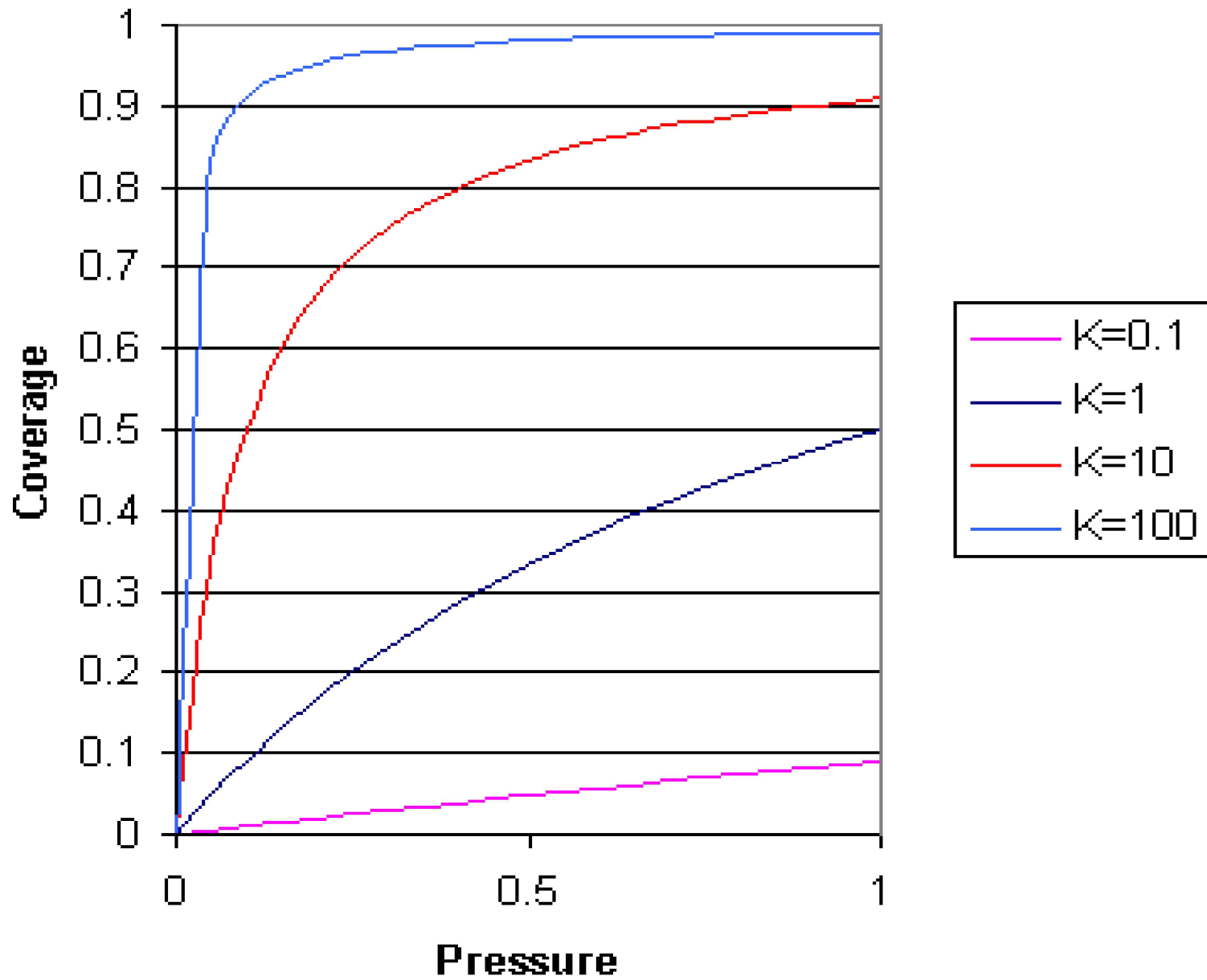
- Hay una relación Lineal entre la Presión y la superficie Cubierta esto es la **Ley de Henry**

- Cuando :

$$K_g P_g \rightarrow \infty \Rightarrow \frac{q}{q_{sat}} \rightarrow 1$$

- La Superficie estará completamente Cubierta

Langmuir Adsorption Isotherm



- Cuando :

$$K_g P_g \rightarrow 1 \Rightarrow \frac{Q}{Q_{sat}} \approx K_g P_g^m$$

- ($m < 1$), es conocida como Isoterma de Freundlich.

Otra forma de expresión de la Isoterma es

- x = Cant. de Soluta Adsorbido (μg , mg ó g)
- m = masa de adsorbente
- C = concentración de soluto que queda en solución después de la adsorción se ha completado
- K, n = Constantes que deben ser determinadas para cada soluto, tipo de adsorbente y temperatura

$$\frac{x}{m} = KC^{\frac{1}{n}}$$

Freundlich adsorption Isotherm constants for toxic organic compounds† (Dobbs and Cohen 1980)

Compound	$K(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$	$1/n$
PCB	14,100	1.03
Bis(2-ethylhexyl phthalate	11,300	1.5
Heptachlor	9,320	0.92
Heptachlor epoxide	2,120	0.75
Butylbenzyl phthalate	1,520	1.26
Toxaphene	950	0.74
Endosulfan sulfate	686	0.81
Endrin	666	0.80
Fluoranthene	664	0.61
Aldrin	651	0.92
PCB-1232	630	0.73
Ξ - Endosulfan	615	0.83
Dieldrin	606	0.51

Desventajas del Modelo de Langmuir

- ⌘ NO todos los Sitios de Adsorción son igualmente Activos
- ⌘ La influencia de moléculas adsorbidas no se tiene en cuenta
- ⌘ Grandes moléculas pueden ocupar más de un Sitio de Adsorción.
- ⌘ Asumir que una molécula Adsorbida es la misma que una en fase Gaseosa.
- ⌘ Asumir que la capa Adsorbida tiene una Molécula de espesor