

ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE ÁCIDO OXÁLICO SOBRE CARBÓN ACTIVO

Eva M^a Talavera Rodríguez y Francisco A. Ocaña Lara

1. Objetivos

- 1.- Verificar la adsorción de las moléculas de un soluto en una disolución líquida (**ácido oxálico**) sobre la superficie de un sólido (**carbón activo**).
- 2.- Buscar la ecuación teórica de adsorción mediante el cálculo de los parámetros **k** y **n** de la ecuación de Freundlich para el sistema mencionado.
- 3.- Este documento ilustra el ajuste de una función no lineal a datos experimentales, incluyendo la realización de una serie de cálculos previos. Asimismo, se realiza la representación gráfica de una función no lineal (ajustada).
- 4.- Todos los cálculos y representaciones gráficas han sido realizados con Excel y Calc, apareciendo estos en el fichero isoTOxali.xls y en isoTOxali.ods.

2. Fundamento teórico

Se llama “*adsorbente*” a la sustancia sobre la cual se fija otra, que recibe el nombre de “*adsorbato*”. En esta práctica se va a utilizar un adsorbente sólido (carbón activo) y un adsorbato (ácido oxálico) en disolución acuosa

Numerosos trabajos experimentales han mostrado que, para un mismo sistema en iguales condiciones, la adsorción es proporcional a la superficie del adsorbente. Se trata, pues, de un fenómeno superficial en el que las moléculas de adsorbato se fijan sobre la superficie del adsorbente en virtud de diversas fuerzas atractivas que entran en juego.

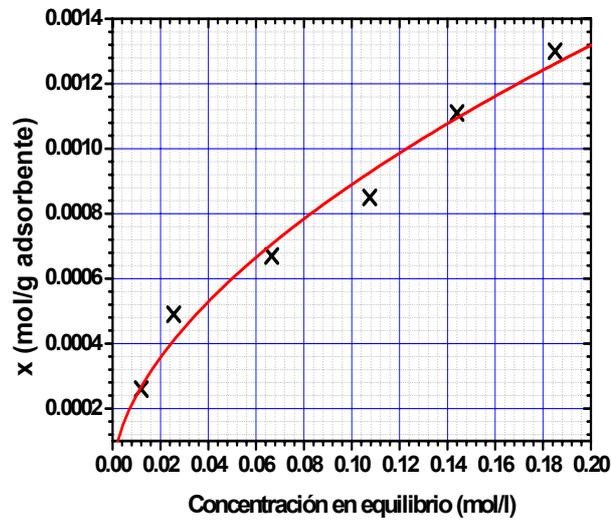
La naturaleza de estas fuerzas puede ser muy diversa, si bien, convencionalmente se habla de *Fisisorción* y *Quimisorción*, según aquéllas sean de tipo físico (fuerzas de van der Waals) ó químico (fuerzas de enlace). Por supuesto, es muy difícil trazar una línea clara de separación entre ambas y también existen casos intermedios.

Una isoterma empírica, aplicable a la adsorción de solutos en disolución (adsorbatos) por sólidos (adsorbentes) es la isoterma propuesta por Freundlich, cuya expresión matemática es:

$$x = k c^n \quad (1)$$

siendo **x** el n^o de moles de ácido oxálico adsorbido por unidad de masa de carbón activo, **c** la concentración ácido oxálico en la disolución en equilibrio y, finalmente, **k** y **n** las constantes empíricas (parámetros) características de las sustancias que intervienen en la adsorción.

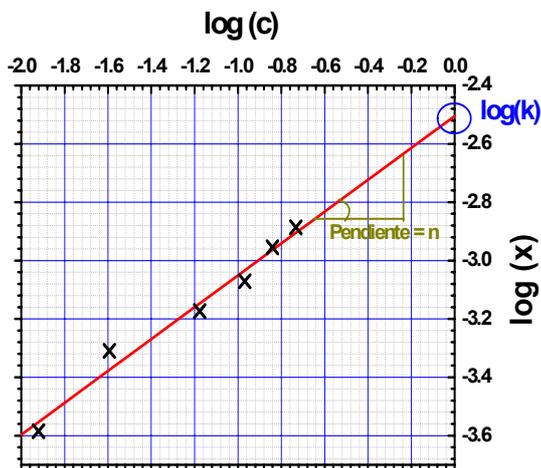
La representación gráfica correspondiente a la isoterma de Freundlich es de la forma siguiente:



Para la determinación de los parámetros característicos de esta isoterma, se utiliza esta ecuación en forma logarítmica

$$\log x = \log k + n \log c, \quad (2)$$

obtenida al linealizar la Ecuación (1), aplicando logaritmo decimal.



La representación gráfica de $\log(x)$ frente a $\log(c)$ proporciona una línea recta cuya pendiente es n , pudiéndose obtener el valor de k a partir de la ordenada en el origen. Estos parámetros son característicos de la naturaleza del adsorbente y del adsorbato puestos en contacto, a una temperatura determinada.

3. Procedimiento en el laboratorio

- 1.- Pesar seis muestras, de 5 g cada una, de carbón activo.
- 2.- Introducir cada una de ellas en un frasco, rotulado previamente de la A a la F, y agregar los volúmenes de agua y de ácido oxálico de una disolución 0.25 M, que a continuación se especifican:

| Recipiente | | | | | | |
|-----------------------------|-----|----|----|----|----|----|
| | A | B | C | D | E | F |
| ml de Agua destilada | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 90 |
| ml de Ácido Oxálico | 100 | 80 | 60 | 40 | 20 | 10 |

Nótese que el volumen final en cada frasco es de 100 ml (0.1 l).

- 3.- Agitar las mezclas durante 1 hora en un termostato, con objeto de que se alcance el equilibrio.
- 4.- Filtrar, independientemente, el contenido de los recipientes.
- 5.- Tomar volúmenes de 10 ml de los filtrados A, B y C y 25 ml de los filtrados D, E y F para valorar con NaOH 0,1 M, usando fenolftaleína como indicador.
- 6.- Los datos experimentales han sido incluidos en la hoja Datos del fichero isoTOxaliCarb.

4. Resultados y cálculos previos

A continuación, pasamos a describir el procedimiento para obtener los valores de las magnitudes c y x , a partir de los datos originales. Estos cálculos iniciales aparecen en la hoja Calculos del fichero isoTOxaliCarb.

- 1.- Calcular el número de moles iniciales de ácido oxálico en cada uno de los frascos.

Concentración de partida: 0.25 M (significa que hay 0.25 moles de ácido oxálico en 1 litro de disolución:

$$0.25 \text{ M} = \frac{0.25 \text{ moles}}{1 \text{ litro disolución}}$$

El número de moles iniciales de ácido oxálico en cada uno de los frascos se calcula como:

$$\frac{0.25 \text{ moles}}{1 \text{ litro disolución}} \times \text{litros de ac. oxálico en cada frasco}$$

Ejemplo: En frasco C

$$\frac{0.25 \text{ moles}}{1 \text{ litro disolución}} \times 0.060 \text{ litros} = 0.015 \text{ moles}$$

2.- Calcular la molaridad y el número de moles del ácido oxálico en cada uno de los filtrados (c).

Tras agitar las mezclas durante 1 hora, que es tiempo suficiente como para que se adsorba el ácido oxálico y se establezca el equilibrio, se filtra el contenido de los frascos. De los moles iniciales de ácido oxálico puestos en cada frasco, parte de ellos se habrán quedado adsorbidos sobre el carbón activo y otra parte se habrán quedado libres.

Para calcular estos moles, puesto que se trata de un ácido, valoramos el contenido de los frascos con una base, NaOH 0,1 M usando fenolftaleína como indicador. Para ello se toman volúmenes de 10 ml de los filtrados A, B y C y 25 ml de los filtrados D, E y F.

a) Cálculo de la molaridad del ácido oxálico en cada uno de los filtrados (c)

En la valoración de un ácido por una base en el punto de equivalencia, se cumple la relación:

$$N_{\text{ácido}} V_{\text{ácido}} = N_{\text{base}} V_{\text{base}}$$

$$N_{\text{ácido}} = \frac{N_{\text{base}} V_{\text{base}}}{V_{\text{ácido}}}$$

$$N = \frac{\text{n}^{\circ} \text{ de equivalentes}}{1 \text{ litro disolución}}$$

siendo el n° de equivalentes = n° de moles x valencia. En este caso la valencia es igual a 2 (el ácido libera dos protones) y, por tanto, $M=N/2$ que es lo que deseamos calcular.

$N_{\text{ácido}}$: es el valor que tenemos que calcular,

$V_{\text{ácido}}$: para A, B y C 10 ml y para D, E y F 25 ml,

N_{base} : 0.1 N (= 0.1 M),

V_{base} : se determina experimentalmente.

| Frasco | V_{base} (ml) | $V_{\text{ácido}}$ (ml) | $N_{\text{ácido}}$ | $M_{\text{ácido}}$ |
|--------|------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------|
| A | 38.4 | 10 | 0.384 | 0.192 |
| B | 29.3 | 10 | 0.294 | 0.147 |
| C | 21.0 | 10 | 0.210 | 0.105 |
| D | 29.8 | 25 | 0.119 | 0.060 |
| E | 11.0 | 25 | 0.044 | 0.022 |
| F | 3.5 | 25 | 0.014 | 0.007 |

b) Cálculo del número de moles del ácido oxálico en cada uno de los filtrados (moles en equilibrio)

Para este cálculo hay que tener en cuenta que el volumen final de cada frasco es 100 ml (=0.1 l)

Ejemplo: En frasco C; M=0.105

$$\frac{0.105 \text{ moles}}{1 \text{ litro disolución}} \times 0.1 \text{ litros} = 0.0105 \text{ moles}$$

3.- Calcular el número de moles de ácido oxálico que se ha adsorbido en cada uno de los frascos y el número de moles por unidad de masa de adsorbente (carbón activo).

a) Cálculo del número de moles de ácido oxálico que se ha adsorbido en cada uno de los frascos.

Se restan los moles iniciales menos los que quedan libres (moles en equilibrio)

Ejemplo: En frasco C, $0.015 - 0.0105 = 4.5 \times 10^{-3}$

b) Cálculo del número de moles por unidad de masa de adsorbente (carbón activo).

Se divide la cantidad calculada anteriormente por 5 g de carbón activo

Ejemplo: En frasco C, $0.015 - 0.0105 = 4.5 \times 10^{-3} / 5 = 9 \times 10^{-4}$

Tabla I

| Frascos | Moles iniciales | Moles en equilibrio | Moles de ácido oxálico/g de adsorbente (x) | Concentración molar de ácido oxálico (c) | log x | log c |
|---------|-----------------|---------------------|--|--|--------|--------|
| A | 0.025 | 0.0192 | 1.16×10^{-3} | 0.192 | -2.936 | -0.717 |
| B | 0.020 | 0.0147 | 1.06×10^{-3} | 0.147 | -2.975 | -0.833 |
| C | 0.015 | 0.0105 | 9×10^{-4} | 0.105 | -3.046 | -0.979 |
| D | 0.010 | 0.0060 | 8×10^{-4} | 0.060 | -3.097 | -1.222 |
| E | 0.005 | 0.0022 | 5.6×10^{-4} | 0.022 | -3.252 | -1.658 |
| F | 0.0025 | 0.0007 | 3.6×10^{-4} | 0.007 | -3.444 | -2.150 |

Los datos obtenidos de **c** y **x**, inicialmente obtenidos en la hoja **Calculos**, son copiados a la hoja **Ajuste**, con objeto de realizar allí el ajuste no lineal de los parámetros de la Ecuación (1). De esta forma, los cálculos asociados al ajuste lineal asociado aparecen en **Ajuste**.

4.- Representar gráficamente x frente a c para obtener la isoterma de adsorción.

Esta representación aparece en la hoja GrafIsoterma, correspondiendo sus datos a la nube de puntos.

5.- Representar gráficamente $\log x$ frente a $\log c$.

Esta representación aparece en la hoja GrafLineal, correspondiendo sus datos a la nube de puntos, la cuál exhibe un comportamiento claramente lineal.

6.- Calcular los valores de n y k , a partir de la pendiente de la recta y de la ordenada en el origen, respectivamente.

Los cálculos asociados aparecen en la hoja Calculos. Asimismo, puede también evaluar la bondad del ajuste lineal (auxiliar) realizado, junto con el grado de ajuste del modelo no lineal.

7.- En un mismo gráfico, represente los datos de x frente a c , junto con el modelo ajustado de Freundlich.

Esta gráfica aparece en la hoja GrafIsoterma, donde se puede visualizar gráficamente el grado de ajuste.

8.- En un mismo gráfico, represente los datos de $\log x$ frente a $\log c$, junto con el modelo lineal ajustado.

Esta gráfica aparece en la hoja GrafLineal, donde se puede visualizar gráficamente el grado de ajuste del modelo lineal.

10.- Representación del modelo de Freundlich

Debido a las peculiaridades no lineales del modelo de Freundlich, obtenga la representación de su ajuste a través de una tabla de valores tomando valores de c igualmente espaciados (ver hoja Tabla). De esta forma, obtendremos una representación gráfica de dicha curva con mayor precisión, la cuál aparece en la hoja GrafIsoterma2.