

FISICOQUIMICA DE SUPERFICIES LA NUEVA CIENCIA

Waldo Yapu M.

Waldo Yapu M.; licenciado en Ciencias Químicas en la UMSA, master en Tecnología Química en el Instituto Químico de Sarria- Barcelona; doctor en Química en la Universidad de Barcelona- España; docente investigador de la Carrera de Ciencias Químicas (UMSA), con una experiencia de 23 años como profesor en las áreas de Físico-Química y Química General; Jefe del Departamento de Química (UMSA, 1983); Director de la Carrera de Ciencias Químicas (UMSA, 1991-1993); Vice Decano a.i. de la Facultad de Ciencias Puras y Naturales (UMSA, 1993). Actualmente es catedrático en la Carrera de Ingeniería Industrial en la Universidad Católica Boliviana.

INTRODUCCION

La fisicoquímica de superficies es la ciencia que estudia los fenómenos físicos y químicos que ocurren en las interfases, es decir, en la superficie que delimita dos fases. Geométricamente podemos decir que la superficie es el conjunto de puntos que delimitan un cuerpo. Desde el punto de vista físico estos puntos constituyen los átomos que delimitan el cuerpo. Estos átomos interactúan con los que conforman la superficie de la otra fase adyacente. Así por ejemplo, tenemos la interfase entre el aire y el trozo de metal, donde la corrosión se realiza entre los átomos de la superficie del metal con la capa de moléculas de oxígeno adsorbidas al metal; las reacciones químicas y los fenómenos físicos que tienen lugar en el fondo de un río, por la interacción entre la capa de agua más próxima al lecho y el lecho mismo; o entre la piel y una crema dérmica.

Los fenómenos superficiales se realizan por las fuerzas intermoleculares de atracción o repulsión en la interfase, estas fuerzas se denominan de Van der Waals, de Keesom, de London, etc. Para entender su magnitud, pondremos un ejemplo sencillo, estas fuerzas son las que mantienen a las moléculas de agua unidas entre sí en la fase líquida, por esto, para evaporar se debe agregar la energía suficiente para romper estos enlaces entre moléculas.

Los diferentes tipos de interfases se manifiestan en los tres estados de la materia, sólido, líquido y gaseoso; por esto, pueden existir interfases de tipo: gas-líquido, gas-sólido, líquido-

líquido, líquido-sólido y sólido-sólido.

La química de superficies tiene un gran impacto en nuestra vida cotidiana. Su existencia es tan antigua como la formación del universo, pero es nueva en el sentido en que recién va tomando un cuerpo de conceptos que explican estos fenómenos; en las últimas décadas se desarrollaron teorías que permiten predecir el comportamiento de estos sistemas, para aplicarlos mejor y con más ventajas.

ANTECEDENTES

La importancia de las superficies se reconoció desde muy temprano. Ya, hace una centuria que se podía determinar la tensión superficial de los líquidos, la adsorción de gases en sólidos porosos, la evaporación de los sólidos, etc. Gibbs desarrolló muchos de los conceptos de la termodinámica de superficies que utilizamos hoy. La adsorción y las interacciones superficie-gas se llegaron a entender mejor con el desarrollo de las bombillas eléctricas y posteriormente con las máscaras de gas. El desarrollo de las diferentes técnicas de caracterización superficial proporcionó mucha información microscópica acerca de las superficies (áreas superficiales, porosidad, calores de adsorción, velocidades y energías de activación de las reacciones superficiales, etc.)

El desarrollo de la química de superficies no fue rápido ni fácil, por las dificultades que presenta, pues un objeto normal tiene muy poca superficie comparado con su volumen; es decir, tiene muy pocas moléculas en su superficie con relación a las moléculas del objeto en total. En estas circunstancias no se manifiestan los fenómenos superficiales y por el escaso número de átomos o moléculas no es posible utilizar las técnicas corrientes.

Otra dificultad es la preparación de superficies limpias, pues para limpiar una superficie se requieren técnicas de alto vacío, 10^{-7} a 10^{-9} mm de Hg de presión y también altas temperaturas. Una superficie limpiada con tanta dificultad se ensucia muy fácilmente, basta con exponerlo al ambiente durante milésimas de segundo, para que se adsorban las moléculas del aire.

Con el avance de la ciencia, se resolvieron estas dificultades y se produjo un explosivo

desarrollo de nuevas técnicas que proporcionan información a escala atómica, respecto a la estructura atómica y electrónica, la composición y los estados de oxidación de las superficies. Los análisis químicos y físicos de las superficies ahora pueden realizarse con una sensibilidad menor al 1 % de una monocapa (menos que 10^{13} átomos/cm²), en un área mucho menos que 1 mm² ($10^6 - 10^8$ A²). Ahora, para cualquier estudio, ya no se requieren muestras de grandes áreas superficiales (10^2 m²/g o mas), es suficiente una superficie de 1 cm².

Los fenómenos de superficie no se manifiestan en los cuerpos de tamaño normal, como lo mencionamos anteriormente, la fisicoquímica de superficies muestra sus efectos cuando la relación área superficial a volumen (A/V) de un cuerpo es grande. Así, por ejemplo, sistemas que tienen un alto valor en la relación A/V , han jugado un rol muy importante en la evolución y en nuestras vidas. El cerebro humano (Fig 1) tiene un área grande (casi diez veces mayor que el área superficial de un mono) ; sin embargo, su volumen es mayor solamente en siete veces. Nuestra estructura ósea, la pared estomacal y la piel son sistemas con alto valor de A/V . Los arrecifes de coral y las hojas de las plantas (Fig 2), donde tiene lugar la fotosíntesis que mantiene nuestras vidas, son sistemas con A/V grandes. Su extensa área superficial permite velocidades óptimas de absorción de radiación solar, la adsorción de los reactantes CO_2 y H_2O y, posteriormente, para la desorción del O_2 . Parece que un aumento en la relación A/V de los diferentes sistemas de nuestro planeta, y en la evolución humana, conduce a velocidades óptimas de reacción y aumenta la selectividad química.

La Fig 3, muestra un aparato hecho por el hombre con una relación A/V grande, un circuito integrado que permite el funcionamiento de una computadora. El uso de éste y otros dispositivos con A/V grandes (catalizadores, intercambiadores iónicos, membranas semipermeables) han revolucionado la tecnología en muchas áreas que tienen un impacto significativo en nuestras vidas.

Otros sistemas semejantes, están compuestos por partículas muy finas, como ser el suelo, la sangre, las pinturas, partículas cuyos diámetros oscilan alrededor de los 1000 A (angstrom) de diámetro, suspendidas en solución.

Fig 1. Cerebro humano.

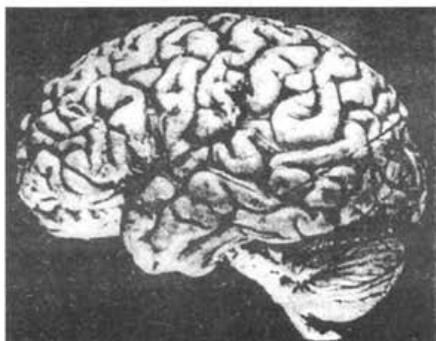
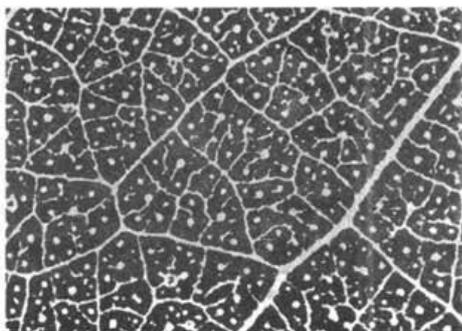
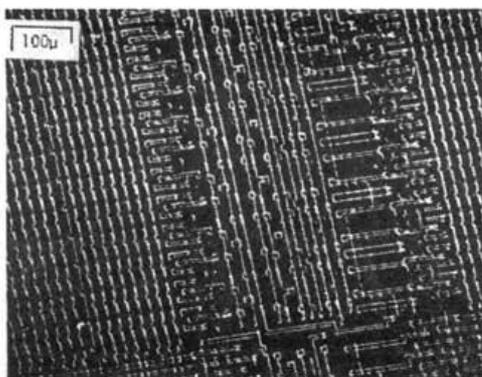


Fig 2. Vista de cerca de una hoja vegetal



Parecería que los sistemas con grandes A/V son algo particulares, pero no es así. Observando con cuidado a nuestro alrededor, no tardaremos en darnos cuenta que casi todo conlleva un fenómeno de superficie. Por lo menos nuestro contacto con el mundo, sobretodo si es amable, empieza siempre en alguna superficie; por ejemplo, una caricia, la aspereza de una prenda, los brillos de una gema, todas se manifiestan a través de nuestros sentidos por sus propiedades superficiales.

Fig 3. Circuito integrado para computadora hecho sobre un cristal de silicio.



CAMPOS DE APLICACION

Su campo de aplicación es muy diversa, como ser:

- Agentes tensoactivos, en jabones y detergentes, adhesivos y lubricantes; es a través de la química de superficies que se puede entender por qué un jabón lava.
- El estudio de los sistemas coloidales conduce a importantes avances en el proceso de los alimentos, en la química del suelo y en las industrias del papel, las pinturas y la goma.
- La química de superficies jugó un rol importante en la electroquímica y en el desarrollo de inhibidores de la corrosión química.
- La catálisis heterogénea se emplea en la mayoría de las industrias químicas, desde la síntesis del amoníaco a la producción de la gasolina y los polímeros.
- Los fenómenos de superficie se multiplican en: la fotografía que congela nuestros recuerdos; el recubrimiento de cromo de los filos de una navaja; el círculo plateado donde brilla un arcoiris y esconde codificados los ordenados sonidos de la música de un disco compacto, etc.

EJEMPLOS DE SISTEMAS CON ÁREAS SUPERFICIALES GRANDES.

A continuación veamos algunos ejemplos para ilustrar la relación Área a Volumen (A/V):

1.- Si partimos de un cubo de sal, con arista de 1 cm, tenemos que su área superficial es 6 cm^2 y su volumen es de 1 cm^3 ; por lo tanto, su relación A/V será: $6 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$.

Si este cubo se parte en cubitos de 1 mm de arista, tendremos 1000 cubitos, cuya área superficial será ahora de 6.000 mm^2 ; por lo tanto, la relación A/V será: $60 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$.

Igualmente, si el cubo original se parte en cubitos más pequeños de 1 micra de arista, tendremos 10^{12} cubitos, con un área superficial de 60.000 cm^2 ; por lo tanto, la relación A/V ahora será:

$$60.000 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3 \text{ o sea } 6 \text{ m}^2.$$

Un área realmente apreciable. Originalmente el cubo presentaba un área de 6 cm^2 , después de molerse cuenta con un área 10.000 veces más, estos pequeños granos tienen un área equivalente a una superficie de $2 \times 3 \text{ m}$.

2.- Dado que el oro es muy maleable, se sabe que se puede llegar a laminar a espesores tan delgados como 0,00001 mm, es decir 0,01 micras. Esto significa que se requerirían 10.000 láminas para tener el espesor de 1 mm.

Si se laminara 1 cm³ de oro (equivalente a cuatro anillos) a este espesor, este trozo de oro presentaría un área superficial de 200 m², sumando ambas caras de la lámina, por lo tanto su relación A/V será:

$$2.000.000 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3 .$$

Con esta lámina sería posible recubrir el piso de un gran salón de 20x10 m de algún rey árabe.

3.- El carbón activado es una sustancia muy porosa, por esto, cuenta con un área superficial realmente impresionante, alrededor de 1.000 m² /g , equivalente a 500 m²/ cm³ , puesto que la densidad del carbón es, aproximadamente, 0,5 g/ cm³ . Su relación A/V es:

$$5.000.000 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$$

Esta superficie es enorme. Para la determinación de estas áreas superficiales se utiliza el denominado método BET, que consiste en recubrir con una monocapa de moléculas de nitrógeno a la temperatura de -196°C, que es la temperatura de licuefacción del nitrógeno. Conocida la cantidad de nitrógeno requerida para este fin, se calcula el área dada que se conoce la superficie que cubre una molécula de nitrógeno, 16,2 Å² (angstrom).

4.- Otras sustancias con estas características son las arcillas, tierras de tipo sílice-alúmina, que se emplean como catalizadores y como soporte de catalizadores, precisamente por su área superficial, las mismas que pueden alcanzar a unos 10 m²/g , superficie comparativamente menor, pero tampoco despreciable.

EJEMPLOS DE ALGUNOS SISTEMAS ESTUDIADOS.

Se realizaron algunos estudios de adsorción (adhesión de moléculas sobre una superficie), cuyos resultados, a modo de ilustración, se indican a continuación:

1.- Uno de los sistemas de adsorción más típicos, por la trascendencia del concepto que lleva consigo, es la adsorción del hidrogeno sobre los metales nobles, tales como el Pt y Pd:

En la Fig 4 se observa la isoterma de adsorción de H_2 sobre Paladio. Para este experimento se usó, aproximadamente, 20 mg de Pd impregnado en carbón activado. Para la adsorción misma se hizo burbujear hidrogeno al recipiente donde se encontraba el Pd. Este sistema tuvo especial atractivo los años 90, cuando se dio a conocer a la comunidad científica aquello que se denominó la Fusión Fría, según la cual, mediante este sistema se podía obtener un excedente enorme de energía. Este hecho no se pudo sostener por mucho tiempo.

Fig 4. Adsorción de H_2 sobre Pd impregnado en carbón activado.

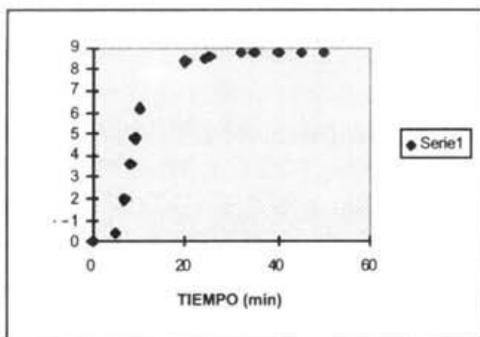
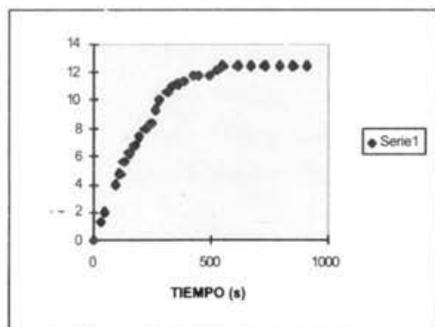


Fig 5. Adsorción de H_2 sobre Pt en polvo.

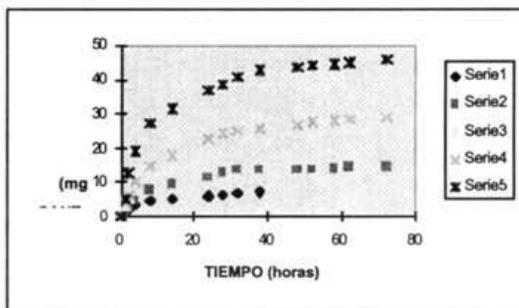


La Fig. 5 es una isoterma de adsorción de H_2 sobre Platino metálico en polvo. El platino en polvo se obtuvo por reducción de una sal de platino, la cantidad de platino es,

aproximadamente, 35 mg. Como se puede observar, existe una adsorción apreciable de hidrogeno sobre los dos metales en las cantidades que indican las figuras.

2.- Otro sistema estudiado fue la adsorción de mercurio (como cloruro mercúrico) en carbón activado, cuyos resultados se muestran en la Fig 6. Este trabajo tuvo la intención de determinar cuanto mercurio se podía adsorber sobre el carbón activado, con el fin de observar la posibilidad de utilizar al carbón como medio descontaminante de mercurio. Como se sabe muchos de nuestros ríos se encuentran contaminados por mercurio debido a la minería aurífera. De este estudio se concluye que el carbón es capaz de adsorber en promedio alrededor de 16 % del mercurio en unas 72 horas de exposición de la solución al adsorbente.

Fig 6. Adsorción de mercurio en carbón activado Merck.



Serie 1 corresponde a una concentración inicial de 50ppm de Hg.;

Serie 2 100 ppm; 150 ppm; Serie 4 200 ppm y Serie 5 300 ppm.

3.- Otro interesante ejemplo, en el que se aprovecha de la química de superficies, es la recuperación del oro disuelto en solución de cianuro. La Fig 7 muestra el comportamiento de este sistema. En este diagrama se puede observar como el oro, de la solución, va desapareciendo con el tiempo de contacto con el adsorbente, que en este caso nuevamente es el carbón activado. Este proceso es muy importante para la industria aurífera de extracción, tanto en Sudáfrica como en nuestro país. En la Fig 8, se puede ver una fotografía del carbón activado al microscopio electrónico, donde claramente se puede observar su superficie totalmente corrugada y porosa.

Fig 7. Isoterma de adsorción de oro en carbón activado

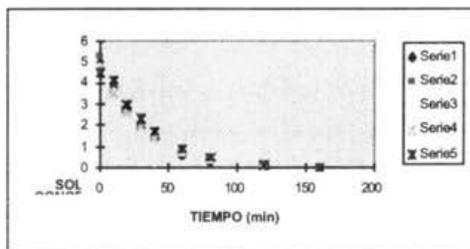


Fig 8. Fotografía al microscopio electrónico del carbón activado Norit.



BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- Adamson A.W., "Physical Chemistry of Surfaces" 2nd Ed. Interscience Publishers, New York, 1967.
- 2.- Somorjai G.A., "Chemistry in Two Dimensions Surfaces", Cornell University Press, London, 1981.
- 3.- Mejia F. y Mórán J.L., "El Encanto de las Superficies", Serie la Ciencia desde México, Fondo de Cultura Económica S.A., 1992.
- 4.- Tornero R.A., "Hidrogenación Catalítica del Acido Oleico empleando Pd, Pt y Ni como Catalizadores" Tesis de Licenciatura, U.M.S.A., La Paz 1996.
- 5.- Choque R., "Adsorción de Mercurio ($HgCl_2$) sobre Carbón Activado" Tesis de Licenciatura, U.M.S.A., La Paz 1995
- 6.- Yapu W., "Estudio Cinético de la Adsorción de Iones Dicianoaurato y Dicianoargentato en Carbón Activado", Tesis de Doctorado, Universidad de Barcelona, Barcelona 1992.