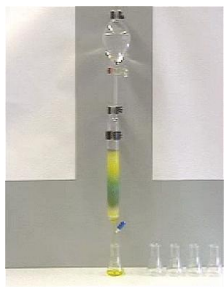


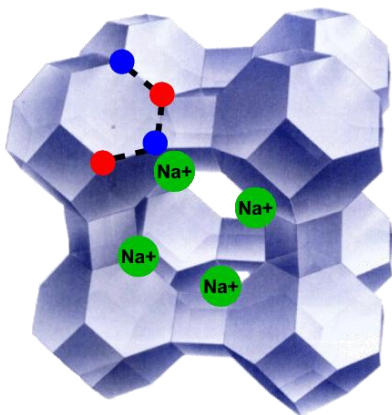
ADSORÇÃO EM SÓLIDOS



Prof. Harley P. Martins Filho

• Adsorção física (fisisorção)

→ Interações de Van der Waals entre adsorvato e substrato.
Exemplo: água em peneira molecular 4A (zeólita)



Interação íon (Na^+) – dipolo (água)

$$\rightarrow \Delta H_{\text{ads}} \approx -60 \text{ kJ mol}^{-1}$$

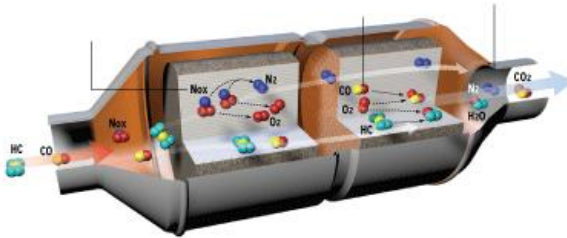
Entalpia de adsorção tem magnitude da entalpia de condensação do adsorvato

$$\Delta H_{\text{cond}}(\text{H}_2\text{O}) = -44 \text{ kJ mol}^{-1}$$

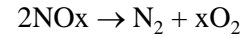
→ Adsorção é reversível

• Adsorção química (quimisorção)

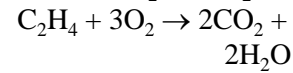
→ Ligação química entre adsorvato e substrato. Exemplo: conversor catalítico automotivo de três vias.



Bloco de redução:



Bloco de oxidação:



Revestimento: Al_2O_3 e CeO_2 . Catalisadores ativos: Pt, Rh (redução) e Pr, Pd (oxidação). ΔH_{ads} para CO em $\text{CeO}_2 \approx -120 \text{ kJ mol}^{-1}$

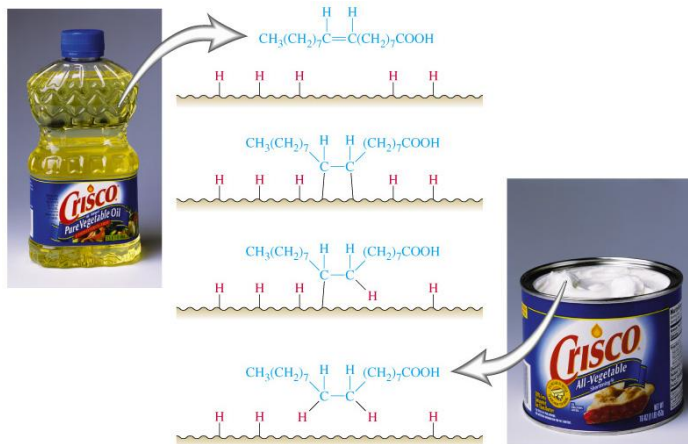
Entalpia de adsorção tem magnitude de entalpias de ligação química.

→ Molécula pode se dissociar em fragmentos adsorvidos

→ Adsorção pode não ser reversível

Catálise heterogênea

Hidrogenação de gorduras:



2. Taxas de adsorção

$$\omega = \frac{\text{massa adsorvida}}{\text{massa de substrato}} \rightarrow \text{adsorção a partir de soluções}$$

$$\theta = \frac{\text{nº de sítios de adsorção ocupados}}{\text{nº total de sítios de adsorção}} \rightarrow \text{adsorção de gases}$$

Nº de sítios ocupados é proporcional à quantidade n (mol) adsorvida.

Medida de n : aplica-se uma dada pressão ao sistema e deixa-se o volume diminuir até estabilizar-se. A T e P constantes, ΔV corresponde ao volume V de gás adsorvido, que é proporcional ao número de mols adsorvidos n . Para normalizar a proporcionalidade $n \times V$, transforma-se o V medido para o correspondente nas CNTP (0° C e 1 bar).

$$\theta = \frac{V}{V_{\infty}} \quad V_{\infty} = \text{volume de adsorvato correspondente a cobertura total da superfície}$$

3. Isotermas de adsorção

Adsorção depende de T (principalmente fisisorção) \rightarrow estudar relação $\theta \times P$ a T constante (isoterma)

3.1 Isotherma de Langmuir

Pressupostos:

1. Adsorção não acontece além da cobertura total por monocamada de adsorvato
2. Todos os sítios de adsorção são equivalentes
3. Tendência à adsorção para uma molécula independe da ocupação dos sítios vizinhos

Equilíbrio dinâmico: $A_{(g)} + M_{(\text{superfície})} \rightleftharpoons AM_{(\text{superfície})}$

Constante de equilíbrio: $K = \frac{[AM]}{[A][M]}$

Se θ é a taxa de ocupação na situação de equilíbrio e N é o número total de sítios de adsorção,

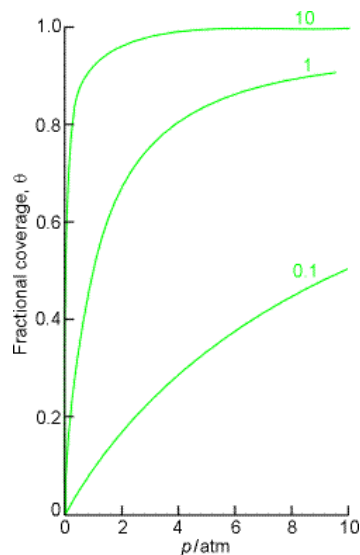
$[AM]$ é proporcional ao número de sítios ocupados (θN)

$[A]$ é proporcional à pressão P

$[M]$ é proporcional ao número de sítios ainda livres ($(1 - \theta)N$)

$$\rightarrow K = \frac{\theta N}{P(1 - \theta)N} \rightarrow KP - KP\theta = \theta \rightarrow KP = (1 + KP)\theta$$

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP}$$



$$\theta = \frac{V}{V_{\infty}} = \frac{KP}{1 + KP}$$

Formas aproximadas:

Em pressões baixas, $KP \ll 1$

$\rightarrow \theta \approx KP \rightarrow$ relação linear

Em pressões altas, $KP \gg 1$

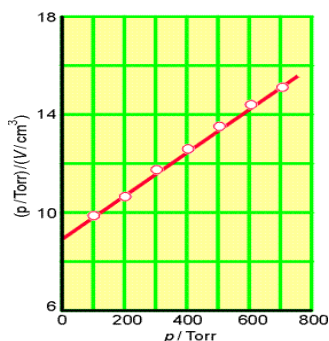
$\rightarrow \theta$ tende a 1

Forma linearizada:

$$\frac{P}{V} = \frac{P}{V_{\infty}} + \frac{1}{KV_{\infty}}$$

Exemplo: Adsorção de CO em carvão a 273 K

P/Torr	100	200	300	400	500	600	700
V/cm^3 (a 1 bar)	10,2	18,6	25,5	31,5	36,9	41,6	46,1



P/V (Torr/cm ³)	9,80	10,7	11,8	12,7	13,6	14,4	15,2
----------------------------------	------	------	------	------	------	------	------

Regressão linear: $y = 9,0 + 0,0090x$

$$0,0090 \text{ cm}^{-3} = \frac{1}{V_{\infty}} \Rightarrow V_{\infty} = 110 \text{ cm}^3$$

$$9,0 \text{ Torr cm}^{-3} = \frac{1}{KV_{\infty}} \Rightarrow K = \frac{1}{9,0 \times 110} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}^{-1}$$

➤ Adsorção com dissociação

→ **fragmentos** da molécula do gás são adsorvidos

Se uma molécula A se divide em fragmentos B **iguais**:



Se θ é a taxa de ocupação na situação de equilíbrio e N é o número total de sítios de adsorção,

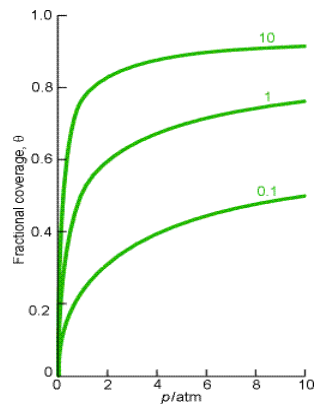
$[BM]$ é proporcional ao número de sítios ocupados (θN)

$[A]$ é proporcional à pressão P

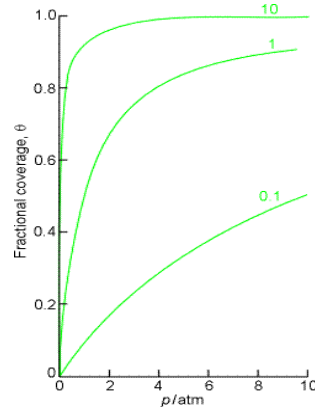
$[M]$ é proporcional ao número de sítios ainda livres ($(1 - \theta)N$)

$$\rightarrow K = \frac{(\theta N)^2}{P((1 - \theta)N)^2} \rightarrow \theta = \frac{(KP)^{1/2}}{1 + (KP)^{1/2}}$$

Linearizando:
$$\frac{P^{1/2}}{V} = \frac{P^{1/2}}{V_{\infty}} + \frac{1}{K^{1/2}V_{\infty}}$$



Com dissociação



Sem dissociação

➤ Entalpia isostérica de adsorção:

Influência da temperatura na constante de equilíbrio de um processo (eq. de van't Hoff):

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R}$$

Rearranjando isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \rightarrow KP = \frac{\theta}{1 - \theta} \rightarrow \ln K + \ln P = \ln \left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right)$$

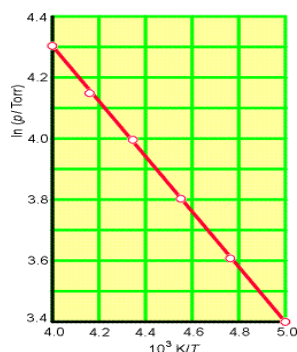
Para um valor constante de θ ,

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} \right)_{\theta} + \left(\frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \right)_{\theta} = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \right)_{\theta} = - \left(\frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} \right)_{\theta}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right)_\theta = \frac{\Delta H_{ads}}{R}$$

Exemplo: Adsorção de 10,0 cm³ (nas CNTP) de CO em carvão em várias temperaturas

T/K	200	210	220	230	240	250
P/Torr	30,0	37,1	45,2	54,0	63,5	73,9



$(1/T) \times 10^3$ /K ⁻¹	5,00	4,76	4,55	4,35	4,17	4,00
$\ln P$	3,40	3,61	3,81	3,99	4,15	4,30

Coef. angular: $-0,90 \times 10^3 \text{ K}$

$$\begin{aligned} \rightarrow \Delta H_{ads} &= -0,90 \times 10^3 \text{ K} \times \\ &\quad 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= -7,5 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Atkins 5a edição, exercício 28.20

Um sólido em contato com um gás a 12 kPa e 25°C adsorve 2,5 mg do gás e obedece à isoterma de Langmuir. A variação de entalpia quando 1,00 mmol do gás é desorvido é 10,2 J. Qual a pressão de equilíbrio para a adsorção de 2,5 mg do gás a 40°C?

3.2 Isoterma BET

Se camada de adsorvato pode agir por sua vez como substrato para adsorção, isoterma não tende para um valor constante de θ

Brunauer, Emmett e Teller:

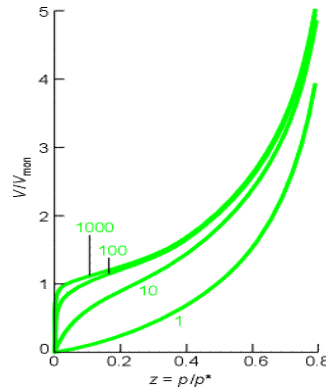
$$\theta = \frac{cz}{(1-z)\{1-(1-c)z\}}$$

onde $z = P/P^*$ e P^* = pressão de vapor do gás na fase líquida

$$c = \exp\{(\Delta H_{\text{desorção}} - \Delta H_{\text{vap}})/RT\}$$

$\Delta H_{\text{des.}}$: relacionado à primeira camada de adsorção

$\Delta H_{\text{vap.}}$: relacionado às camadas subsequentes de adsorção



Rearranjando a isoterma:

$$\frac{z}{(1-z)V} = \frac{1}{cV_{\text{mon}}} + \frac{(c-1)z}{cV_{\text{mon}}}$$

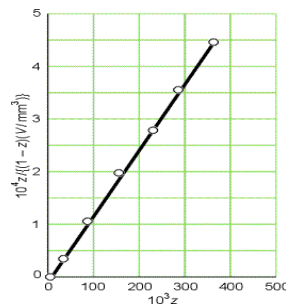
V_{mon} = volume de gás correspondente a cobertura total da superfície por uma monocamada.

Exemplo: adsorção de N_2 em 1,0 g de rutilo (TiO_2) em pó a 75 K

P/Torr	1,20	14,0	45,8	87,5	127,7	164,4	204,7
V/mm ³ (nas CNTP)	601	720	822	935	1046	1146	1254

A 75 K, $P^*_{N_2} = 570$ Torr

$z \times 10^3$	2,11	24,6	...
$\frac{z}{(1-z)V} \times 10^6$ (mm ⁻³)	3,52	35,0	...



Regressão linear: $y = 3,40 \times 10^{-6} + 1,23 \times 10^{-3}x$

$$3,40 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 = \frac{1}{cV_{\text{mon}}}$$

$$1,23 \times 10^{-3} \text{ mm}^3 = \frac{c-1}{cV_{\text{mon}}}$$

Resolvendo o sistema de duas equações: $1,23 \times 10^{-3} = (c-1) \times 3,40 \times 10^{-6}$
 $\rightarrow c = 363$ e $V_{\text{mon}} = 810 \text{ mm}^3$

➤ Cálculo da área de superfície do substrato:

Dado: cada molécula de N_2 ocupa uma área de $0,16 \text{ nm}^2$

Em 810 mm^3 , $n = PV_{\text{mon}}/RT = 1 \times 10^5 \times 810 \times 10^{-9} / 8,314 \times 273,15 = 3,6 \times 10^{-5} \text{ mols}$

$$n \times N_A = 2,2 \times 10^{19} \text{ moléculas}$$

$\rightarrow \text{Área total} = 2,2 \times 10^{19} \times 0,16 \text{ nm}^2 = 3,52 \times 10^{18} \text{ nm}^2 = 3,52 \text{ m}^2$

❑ Estimativa da área ocupada por molécula adsorvida

Considerando o estado líquido de uma molécula, $V_m = \frac{M}{\rho}$

Volume ocupado por uma molécula: $V_{\text{molécula}} = \frac{V_m}{N_A} = \frac{M}{\rho N_A}$

Considerando que cada molécula ocupe um cubo dentro do volume total, a aresta a deste cubo representa uma dimensão média da molécula, que pode ser usada para se calcular a área média ocupada pela molécula (a^2). Esta área média pode ser usada em situações onde as moléculas aglomerem-se como no estado líquido (monocamada adsorvida, por exemplo).

$$V_{\text{molécula}} = a^3 \rightarrow a = (V_{\text{molécula}})^{1/3} = \left(\frac{M}{\rho N_A} \right)^{1/3} \rightarrow A_{\text{molécula}} = a^2 = \left(\frac{M}{\rho N_A} \right)^{2/3}$$

- Isotermas empíricas

Observa-se em vários casos que ΔH_{ads} se torna menos negativo para taxas de cobertura mais altas \rightarrow há sítios mais reativos, que são ocupados primeiro. Isotermas empíricas simples conseguem modelar tais casos.

Isoterma de Temkin: $\theta = c_1 \ln(c_2 p)$

$\rightarrow \Delta H_{\text{ads}}$ varia linearmente com θ

Isoterma de Freundlich: $\theta = Kp^{1/n}$

$\rightarrow \Delta H_{\text{ads}}$ varia logaritmicamente com θ

Exemplo: verificando se isoterma de Freundlich se ajusta mais aos dados de adsorção de CO sobre carvão do que isoterma de Langmuir.

Rearranjando isoterma: $\theta = \frac{V}{V_{\infty}} = Kp^{1/n} \rightarrow V = V_{\infty} Kp^{1/n}$

$$\rightarrow \ln V = \ln(KV_{\infty}) + \left(\frac{1}{n}\right) \ln p$$

Coefficientes de correlação:

Freundlich ($\ln V \times \ln p$): 0,9968

Langmuir ($p/V \times p$): 0,9979

\rightarrow Ajuste é quase idêntico para as duas isotermas.

➤ Adsorção de soluto de uma solução

Freundlich: $\frac{x}{m} = Kc^{1/n}$

x = massa de soluto adsorvido em equilíbrio

m = massa de adsorvente

c = concentração do soluto

Forma linearizada:

$$\log \frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log c$$

→ Isoterma só é válida para adsorção máxima de uma monocamada.

