

Adsorção de Solução

Adsorção é a acumulação de uma substância em uma interface. Ocorre com todos os tipos de interface, tais como gás-sólido, solução-sólido, solução-gás, solução α -solução β
(é um fenômeno de superfície e é relacionada a tensão superficial de soluções)

Os sólidos apresentam a propriedade de reter moléculas em sua superfície e esta propriedade pode ser bastante acentuada no caso de materiais porosos ou finamente divididos

***As forças envolvidas* podem variar desde as de natureza puramente física (*adsorção física*) até as de natureza química (*adsorção química*).**

Devido a capacidade de adsorção variar enormemente com o material adsorvido, um soluto pode ser adsorvido seletivamente, de uma mistura. Isto torna o fenômeno de adsorção importante em processos de cromatografia de catálise, de purificação de gases e soluções, etc...

Exemplos:

- **uso de coluna de carvão ativado em filtros domésticos para eliminar o cheiro e “gosto de cloro” da água.**
- **Carvão (origem animal):** descoloração de soluções de açúcar e outros alimentos
- **Carvão ativado (tratado para fornecer grande área superficial) :** remoção de gases neurotóxicos dos campos de batalha; odores na geladeira
- **A nível industrial:** carvão ativado e resinas sintéticas são usadas em grande escala para a purificação da água e o tratamento de rejeitos.

Aplicações nas áreas da física, biológica e química

Parâmetros principais:

– Área da superfície específica (m^2/g)

– Porosidade

– Distribuição de tamanho de poro

– Temperatura

Adsorção:

Separação de uma substância de uma fase

Acumulação ou aumento da concentração desta substância sobre uma superfície de um outro composto

O material concentrado é o

adsorbato substância adsorvida :gás; fluído (moléculas ou íon)

A fase que adsorve é o

adsorvente

metal, substância covalente (carvão), ou iônico

A adsorção não é um processo estático, mas de equilíbrio dinâmico entre moléculas que são adsorvidas e as dessorvidas. Esse equilíbrio é uma *função da temperatura*.

Adsorção em Sólidos

Medida da adsorção: θ (recobrimento relativo)

$$\theta = \text{n.o de sítios de adsorção ocupados} / \text{n.o de sítios de adsorção disponíveis}$$

- **velocidade de adsorção** : $d\theta/dt$, vel de variação da cobertura superficial:
determinada pela observação **das mudanças no recobrimento**
relativo com o tempo

• **A quantidade de reagente adsorvido a uma determinada T é descrita por várias equações:**

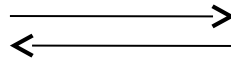
- **As isotermas de adsorção**

Adsorção Física ou Fisissorção

Principalmente causada por

- **forças de van der Waals (interação dipolo-dipolo e forças de polarização envolvendo dipolo induzido) ;**
- **o equilíbrio é atingido rapidamente**
- **princípio da maioria dos processos de purificação e separação; é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente**

**moléculas do
adsorbato**



**átomos que compõem
a superfície do
adsorvente**

características dos adsorventes:

Área superficial e polaridade

- **adsorção física:**

- são de longo alcance mas fracas;
- a energia liberada na adsorção é $\sim \Delta H_{\text{condensação}} \cong \Delta H_{\text{ads}}$
- pode ser adsorvida como vibrações da rede do adsorvente e dissipada como movimento térmico
- acomodação: molécula em deslocamento sobre a superfície perde gradualmente energia e termina por ser adsorvida.

valores de $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ (em kJ mol⁻¹)

CH₄	- 21
H₂	- 84
H₂O	- 59
N₂	- 21

É pequena e suficiente para romper as ligações

Adsorção Química ou Quimissorção

Maneiras como átomos e moléculas se ligam a uma superfície sólida:

- **ligações químicas (*covalentes*), de moléculas (ou átomos) unindo-se à superfície do adsorvente;**
- **efeito catalítico: pode ser decomposta em virtude de forças de valência dos átomos da superfície ;**
- **distância menor entre a superfície e o átomo mais próximo do adsorbato;**
- **a dessorção decorre de uma energia de ativação para o processo**
- **geralmente é um processo exotérmico**
- **valores ΔH_{ads} menos negativos que $- 25 \text{ kJ mol}^{-1} \cong$ adsorção física;**
- **valores mais negativos do que cerca de $- 40 \text{ kJ mol}^{-1} \cong$ adsorção química .**

Entalpias de adsorção química, $\Delta H_{\text{ads}}/(\text{kJ mol}^{-1})$:

Adsorvato	Adsorvente (substrato)		
	Cr	Fe	Ni
C_2H_4	-427	-285	-243
CO		-192	
H_2	-188	-134	
NH_3		-188	-155

- efetiva *troca de elétrons* entre o *sólido e a molécula adsorvida*, ocasionando as seguintes características:
 - ✓ formação de uma *única camada* sobre a superfície sólida,
 - ✓ *irreversibilidade*
 - ✓ e *liberação* de uma quantidade de *energia* considerável (da ordem de uma reação química).

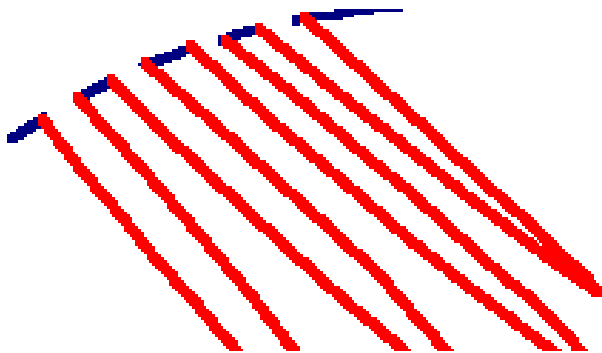
Área Superficial

Se apresentar grande área superficial:

Fornece uma grande capacidade de adsorção

Uma grande superfície interna num volume limitado

⇒ *presença de uma grande quantidade de poros de pequeno tamanho entre as superfícies de adsorção.*



— superfície não porosa

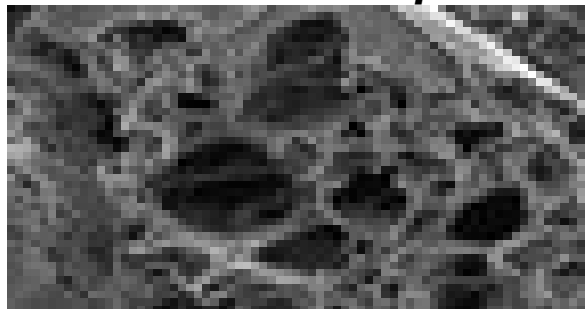
— superfície dos poros

Característica dos poros

O tamanho dos microporos determina a acessibilidade das moléculas de adsorbato para a superfície interna de adsorção

O tamanho dos poros e sua distribuição é uma propriedade importante para caracterizar o poder de adsorção do adsorvente

Zeólitas (aluminossilicato cristalino com uma estrutura tetraedral de rede (TO_4 , onde $T = Si, Al$)) e **peneira molecular a base de carvão** podem ser **concebidas especificamente** com um tamanho de poros e uma distribuição de tamanho de poros de maneira a atuar para uma **separação específica**



superfície oxidada e desgastada irregularmente, resultando em grande área superficial

Classificação dos Poros (IUPAC):

<i>Microporos</i>	0 ~ 2 nm (0 ~ 20 Å)
<i>Mesoporos</i>	2 ~ 50 nm (20 ~ 500 Å)
<i>Macroporos</i>	50 ~ 7500 nm (0,05 μm ~ 7,5 μm)
<i>Megaporos</i>	> 7500 nm (> 7,5 μm)

Polaridade

Adsorventes **polares** : chamados de “hidrofílicos”

afinidade com uma substância polar: água e os álcoois

Exemplos : *Aluminossilicatos* (Al_2SiO_5), *Alumina porosa* (zeólitas) ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$),
Sílica gel ($SiO_2 \cdot nH_2O$) *ou Sílica-Alumina*

Adsorventes **não-polares** : chamados de “hidrofóbicos”

Mais afinidade com óleos e hidrocarbonetos do que com água

Exemplos : *adsorventes carbonados, adsorventes poliméricos, silicalitas*

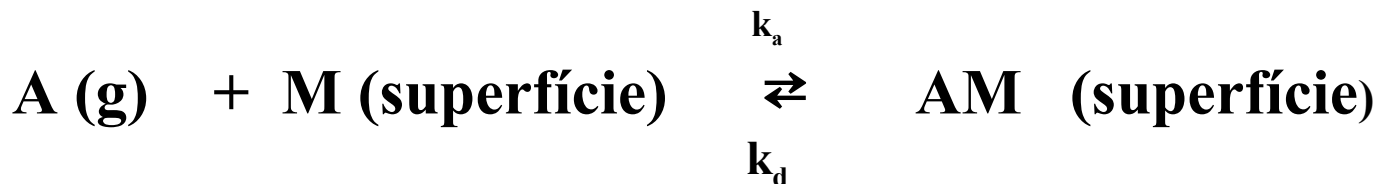
Efeito da temperatura

- A quantidade de substância adsorvida na superfície **decrece** com o aumento da **temperatura**, já que, em geral os **processos de adsorção são exotérmicos**.
- A uma **temperatura constante** a quantidade adsorvida **aumenta** com a concentração do adsorbato (em solução ou na fase gasosa), e
- A **relação** entre a quantidade adsorvida (x) e a concentração (c) é conhecida como a **isoterma de adsorção**.

Isoterma de Adsorção de Langmuir gases em sólidos

- gás perfeito; a superfície do sólido é coberta por um grande número de sítios, sendo que cada sítio pode ser ocupado por uma molécula adsorvida; todos os **sítios de adsorção são equivalentes** na superfície uniforme (plana) e considera-se que as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras nem saltam de um sítio para outro (a adsorção de uma molécula independe da ocupação dos sítios vizinhos); a adsorção completa-se quando todos os sítios forem ocupados, correspondendo a uma monocamada de adsorbato
- O gás livre e o gás adsorvido estão em equilíbrio dinâmico;
- O recobrimento relativo da superfície depende da pressão do gás em equilíbrio;
- A variação de θ com a pressão, a T cte, é uma *isoterma de adsorção*.

Isoterma de Langmuir $\theta = \frac{KP_A}{1 + KP_A}$ $K = k_a / k_d$



k_a para adsorção e k_d para dessorção

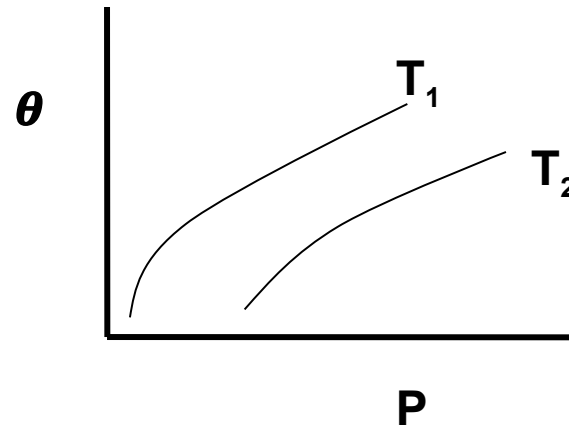
➤ dependência linear da cobertura com P: $\lim_{P \rightarrow 0}$

➤ $\lim_{P \rightarrow 0} \theta = 1$ monocamada

➤ $\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H^{\circ}_{\text{ads}} - T \Delta S^{\circ}_{\text{ads}} = RT \ln(p/p_0)$ $p/p_0 =$ fração de gás livre

➤ $\ln K^0 = (-\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} / RT) + (\Delta S^{\circ}_{\text{ads}} / R)$

➤ $\ln(P_2 / P_1) = (-\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} / R) (1/T_2 - 1/T_1)$

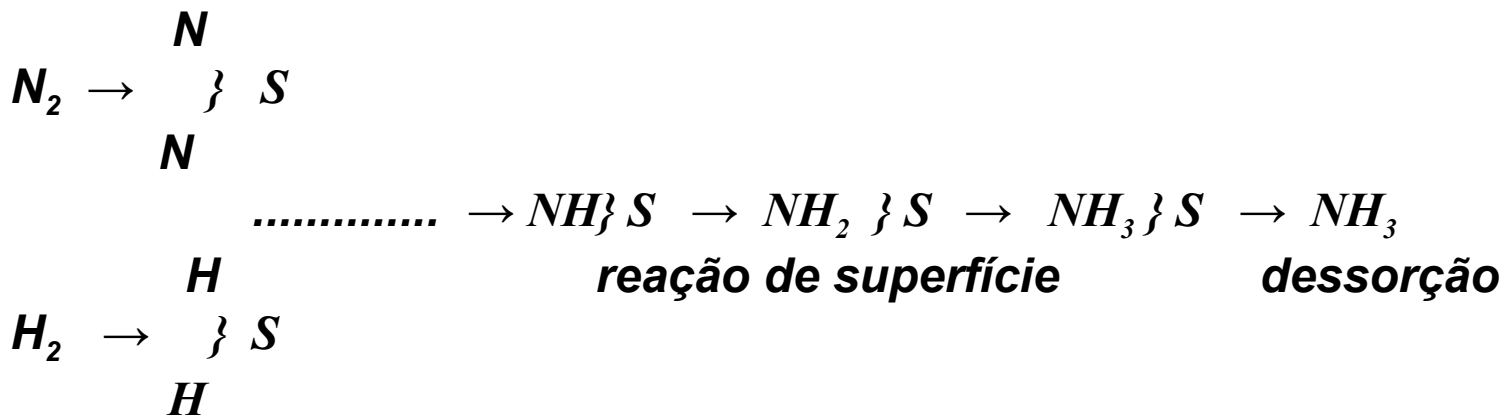


Adsorção ativada

A vel de adsorção é normalmente governada pela vel de suprimento do gás à superfície, entretanto em alguns casos pode requerer uma energia de ativação considerável, E_a .

**Adsorção química de gases em metais: requer baixa E_a ;
Exceção a adsorção de nitrogênio num catalisador de Fe a 373 K. É lenta e é o estágio determinante da velocidade de síntese de amônia:**

S = superfície do catalisador



**adsorção ativada
etapa lenta**

isoterma de Langmuir

A equação pode ser também escrita em termos de:

$$(x/m) = a \cdot b \cdot c / (1 + b \cdot c) ,$$

ou

$$c / (x/m) = 1 / (a \cdot b) + c / a ,$$

onde onde: ***x*** é a massa do material adsorvido,

m é a massa do sólido (*material adsorvente*)

a é uma constante que está relacionada com a área do sólido, sendo uma medida da capacidade de adsorção do adsorvente para um dado adsorbato, e

b é outra constante, relacionada com a entalpia de adsorção;

c é a concentração da solução em equilíbrio com o material adsorvido

- Descreve a adsorção em monocamada (*adsorção química*), e falha a elevas P quando uma segunda camada começa a se formar (*adsorção física*)

Em casos de sítios não-uniformes o sistema pode ser descrito pela

Isoterma de Freundlich,

que corresponde a uma equação do tipo

$$(x/m) = K \cdot c^{(1/n)} \text{ onde } n < 1 .$$

Essa equação também pode ser escrita de forma a **fornecer uma reta**,
 $\log (x/m) = \log K + (1/n) \cdot \log (c)$, i.é, relaciona a
concentração de um soluto na superfície de um adsorvente

O expoente $1/n$ é adimensional, tem valor menor do que um, e está relacionado com a intensidade da adsorção (deve ser calculado) *(o calor de adsorção diminui com o aumento da cobertura da superfície);*

K cte que depende da temperatura e do solvente (deve ser calculada)

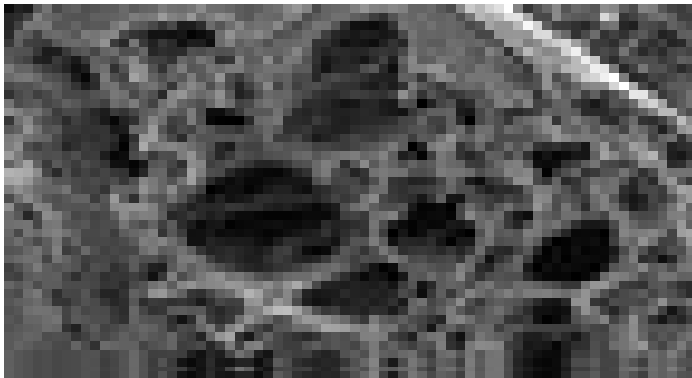
a adsorção ocorre com a formação de multicamadas, ao invés de ser de uma monocamada apenas.

Anestésicos locais agem por adsorção e em geral seguem a isoterma de Freundlich, sendo que o tamanho e a estrutura da molécula do anestésico influenciam a intensidade da adsorção.

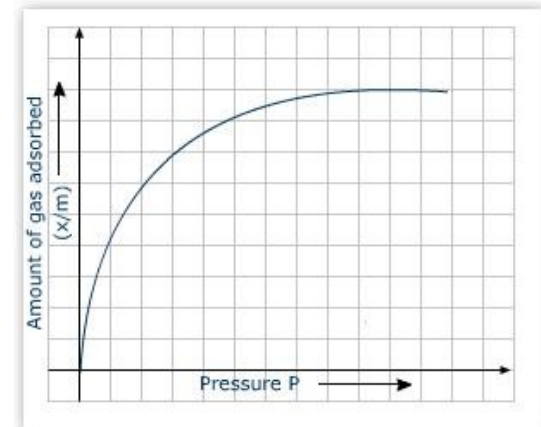
Verifique se o sistema segue a *isoterma de Langmuir* ou a *isoterma de Freundlich* traçando os gráficos:

- $[c / (x/m)]$ versus c (*Isoterma de Langmuir*)
e
- $\log (x/m)$ versus $\log c$ (*Isoterma de Freundlich*)

Se um desses gráficos for uma reta, significa que o sistema segue a isoterma correspondente. Para obter os parâmetros dessa isoterma é necessário encontrar a equação da reta que melhor representa os pontos experimentais.



**amostra de carvão ativado
com área superficial grande
(particulado)**



Isoterma de Freundlich

BIBLIOGRAFIA

- 1) Daniels et al. “Experimental Physical Chemistry” 6 ed. McGraw-Hill 1962.
- 2) D.P. Shoemaker, C.W. Garland, J.I. Steinfeld and J.W. Nibler, “Experiments in Physical Chemistry” Mc Graw-Hill, 1989.
- 3) S. Glasstone. “Text Book of Physical Chemistry” 4 ed.
- 4) J.R. Sime, “Physical Chemistry: Methods, Techniques and Experiments” Saunder College Publishing, 1990.
- 5) Atkins, P. W., “Físico-Química” 6 ed., Vol. 3, LTC editora; tradução Horácio Macedo – UFRRJ
- 6) Cavalcante Jr., C. L., “Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial”, Tese Submetida a Concurso Público para Professor, UFC - Fortaleza (1998)
- 7) Ruthven, D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons: New York (1984).