

# FENÔMENOS INTERFACIAIS

## AULA 5 – Adsorção, isotermas e filmes monomoleculares



Prof<sup>a</sup> Elenice Schons

# ADSORÇÃO

- É um processo de acumulação e concentração seletiva de um ou mais constituintes contidos num gás ou líquido sobre superfícies sólidas.
- O material sobre o qual ocorre a adsorção chama-se **adsorvente**, e a substância adsorvida é o **adsorbato**.
- A formação de uma camada adsorvida numa superfície não é um processo instantâneo, mas é geralmente governada pela velocidade de difusão da substância tensoativa através da solução, em direção à interface.

# ADSORÇÃO

- Na adsorção, há uma diminuição da energia livre superficial do sistema: processo espontâneo, a variação da **energia livre de Gibbs** ( $\Delta G$ ) é menor do que zero.
- Entretanto, há uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorvato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, isto é, a **variação de entropia** ( $\Delta S$ ) é menor do que zero.
- $\Delta G = \Delta H - T(\Delta S)$ , a **variação de entalpia** ( $\Delta H$ ) será negativa, mostrando que a adsorção é também um processo exotérmico.

# ADSORÇÃO

- A adsorção pode ser:
  - **Física (fisissorção):** é causada principalmente por forças de van der Waals ou forças eletrostáticas entre as moléculas do adsorbato e os átomos que compõem a superfície do adsorvente, ou seja, as moléculas encontram-se fracamente ligadas à superfície e os calores de adsorção são baixos.
  - **Química (quimissorção):** há o envolvimento de interações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, onde há a transferência de elétrons, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorbato e a superfície do sólido.

# ADSORÇÃO

- Na **adsorção física** podem formar-se **camadas moleculares sobrepostas**.
- Na **adsorção química** se forma uma **única camada molecular adsorvida (monocamada)**.

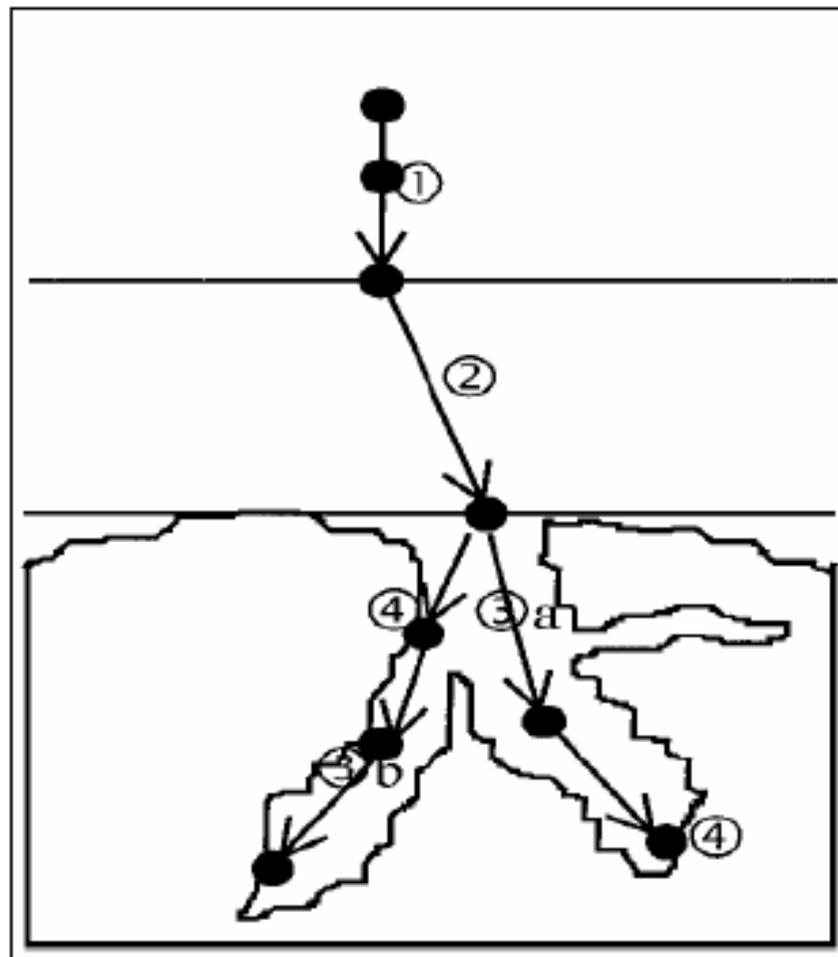
# ADSORÇÃO

- A cinética do processo de adsorção depende da velocidade (ou taxa) relativa entre as seguintes quatro etapas sucessivas:
  - Transporte no seio da solução envolve o movimento do material (substância) a ser adsorvido (adsorvato) através do seio da solução líquida para a camada-limite ou filme fixo de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente.
  - Transporte por difusão através da camada limite, corresponde ao transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa).

# ADSORÇÃO

- Transporte através dos poros, envolve o transporte do adsorvato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna).
- Adsorção, ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação, complexação.

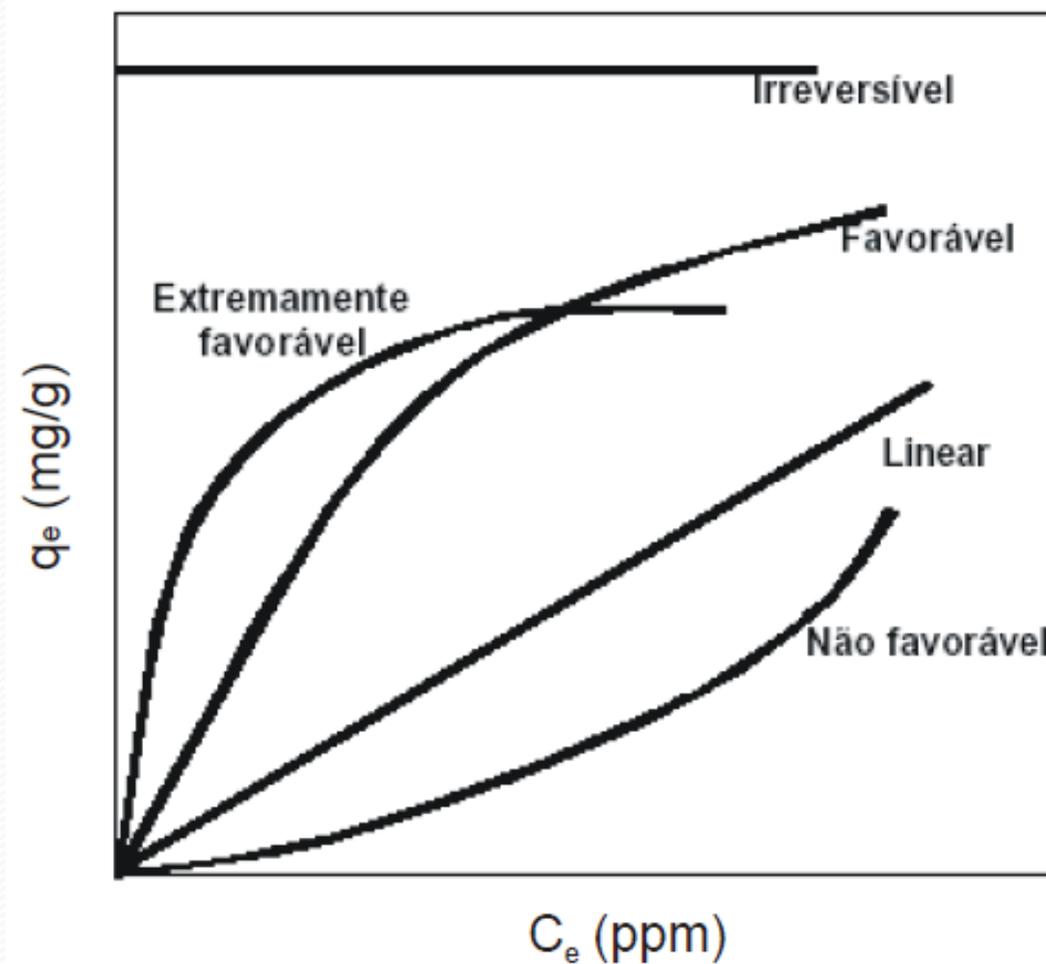
## Quatro etapas da adsorção



# ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

- **São curvas que:**
  - Indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto;
  - Se a purificação requerida pode ser obtida;
  - Fornece uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá;
  - Fornece informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido.

**Tipos de isotermas:  $q_e$  é quantidade máxima de soluto retida no adsorvente no equilíbrio e  $C_e$  é a concentração de equilíbrio**



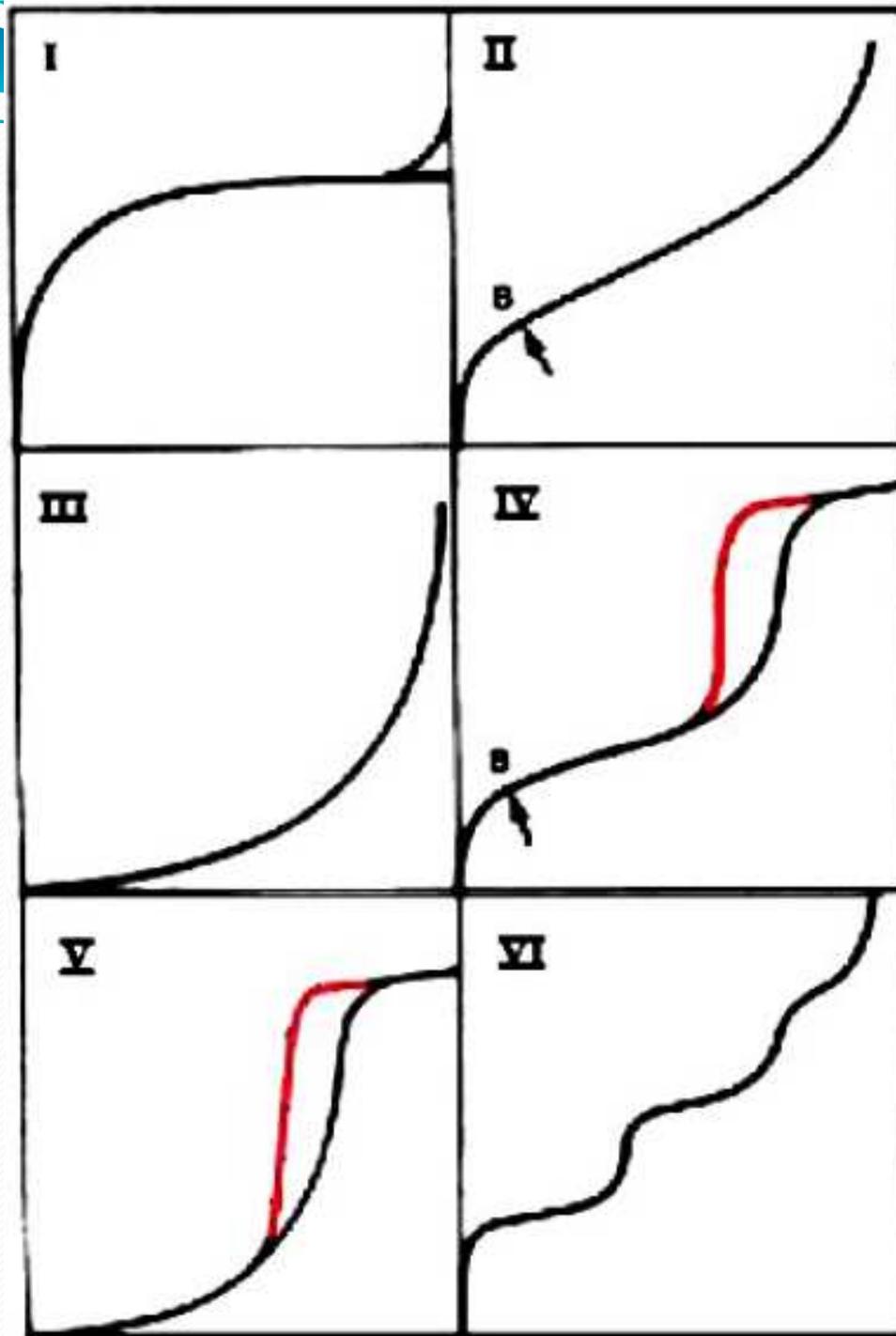
# ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

- **Isoterma linear:** que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido, não indicando uma capacidade máxima para adsorção.
- **Isotermas côncavas:** são chamadas favoráveis, por extrair quantidades relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de adsorvato no fluido.

# ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

- **Isotermas convexas:** são chamadas desfavoráveis ou não favoráveis devido à sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações. Isotermas desfavoráveis são raras, mas muito importantes para entender o processo de regeneração, isto é, transferência de massa do sólido de volta para a fase fluida, quando a isoterma é favorável.

**Isotermas de  
adsorção  
segundo a  
classificação de  
BRUNAUER,  
Tipo I – V, e  
segundo PIERCE,  
Tipo VI**



# ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

- **Isoterma do tipo I:** pode ser limitada a poucas camadas moleculares, onde os poros excedem um pouco o diâmetro molecular do adsorvente.
- **Isotermas do tipo II e IV:** são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção. Ocorrem em sistema não poroso ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos.

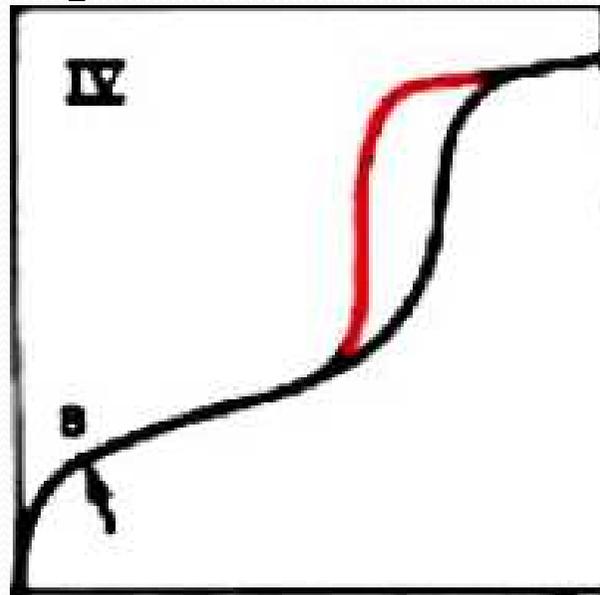
---

**Material mesoporoso:** material poroso cujos poros têm diâmetro de 2 a 50nm.

**Material macroporoso:** material poroso cujos poros têm diâmetro 50 a 7500nm.

# ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

- **Isotermas do tipo II e IV:** o ponto de inflexão da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. Na isoterma do tipo IV indica a presença de microporos associados à mesoporos.



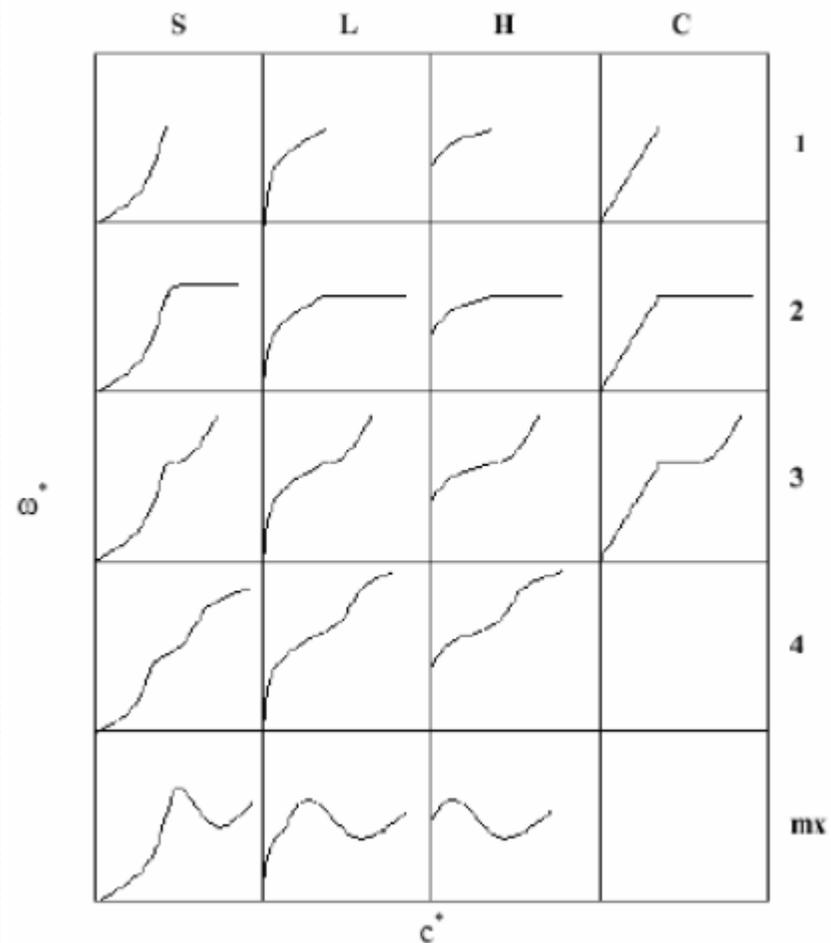
# ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

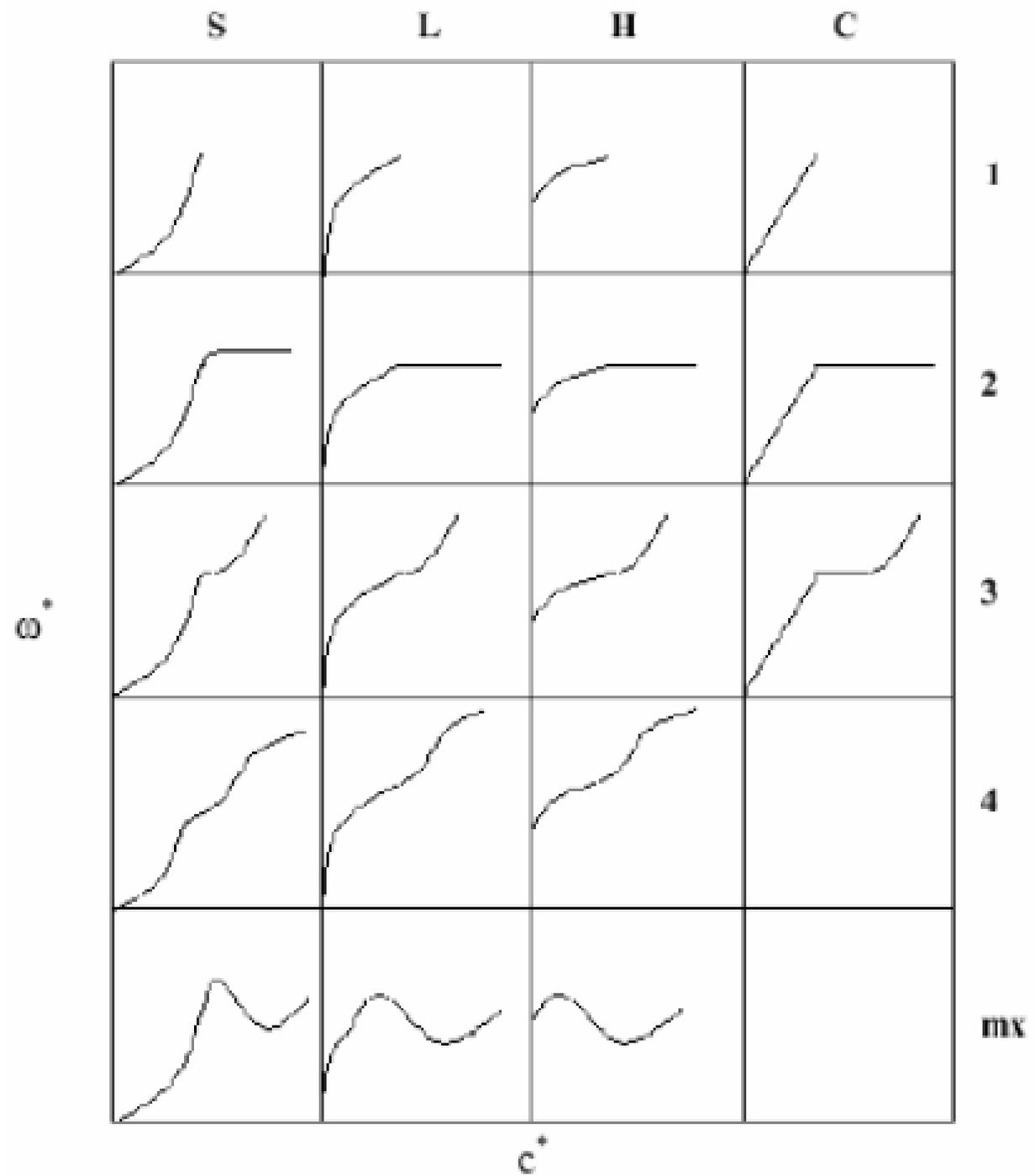
- **Isotermas do tipo III e V:** estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos.
- Muitas equações teóricas foram desenvolvidas para interpretar ou prever as isotermas: as equações de **Langmuir**, **Freundlich** e **BET** (Brunauer, Emmett e Teller) são as mais utilizadas.

# ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

- Classificação de Giles:

- Isotermas são divididas em quatro classes (S, L, H e C) e quatro subgrupos (1, 2, 3 e 4).





# ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

- **Isotermas do tipo S (sigmoidal):** apresentam uma curvatura inicial voltada para cima, pois as interações adsorvente-adsorbato são mais fracas que as interações adsorbato-adsorbato e solvente-adsorvente.
- **Isotermas do tipo L (de Langmuir):** possuem curvatura inicial voltada para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos.

# ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

- **Isotermas do tipo H (*high affinity*):** aparecem quando o adsorbato tem grande afinidade pelo adsorvente. A quantidade adsorvida inicial é alta e logo após o equilíbrio é alcançado.
- **Isotermas do tipo C (*constant partition*):** possuem um início linear indicando que o número de sítios ativos é constante.

# ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

- **Subgrupo 2:** indica a saturação da superfície em que o adsorbato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas.
- **Subgrupo 3:** caracterizada por uma subida após um ponto de inflexão.

# ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

- **Subgrupo 4:** indica a formação de camadas múltiplas de adsorbato adsorvido.
- **Subgrupo mx:** a isoterma apresenta um máximo a altas concentrações. É um caso raro e indica que em altas concentrações do adsorbato as interações adsorbato-adsorbato aumentam muito mais rapidamente do que as atrações adsorbato-adsorvente.

# MODELO DE LANGMUIR

- Langmuir propôs uma teoria para explicar a adsorção sobre uma superfície uniforme, simples, infinita e não porosa.
- O modelo baseia-se na hipótese de movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre toda a superfície.

# MODELO DE LANGMUIR

- Utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção.
- São utilizadas as seguintes aproximações:
  - A adsorção é monomolecular;
  - A superfície é energeticamente homogênea;
  - Não existe interação entre as partículas adsorvidas.

# MODELO DE LANGMUIR

- A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela equação:

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + Q_m \cdot C_e}$$

- Onde:
  - $K_L$  é a constante de Langmuir que dá a capacidade de adsorção teórica na monocamada ( $L \cdot g^{-1}$ );
  - $Q_m$  é uma constante relacionada com a energia de adsorção ( $L \cdot mg^{-1}$ );
  - $C_e$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio ( $mg \cdot L^{-1}$ );
  - $Q_e$  é a quantidade adsorvida por grama do adsorvente ( $mg \cdot g^{-1}$ ).

# MODELO DE LANGMUIR

- Os parâmetros de adsorção,  $Q_m$  e  $K_L$ , podem ser determinados transformando a equação de Langmuir para a forma linear.

- Equação linearizada de Langmuir:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{1}{K_L} C_e$$

- A representação gráfica de  $C_e/Q_e$  em função de  $C_e$  é uma reta com interseção  $1/(K_L \cdot Q_m)$  e inclinação  $1/K_L$ .

# MODELO DE LANGMUIR

- O parâmetro de equilíbrio  $R_L$  permite prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se a adsorção é favorável ou desfavorável e pode ser calculado pela equação:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot Q_m}$$

## Relação entre o valor de $R_L$ e a possibilidade de adsorção

<b><i>Fator de Separação (<math>R_L</math>)</i></b>	<b><i>Tipo de Isooterma</i></b>
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

# MODELO DE FREUNDLICH

- Equação de Freundlich: foi originalmente introduzida, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato.
- O modelo de Freundlich admite adsorção em multicamadas.

# MODELO DE FREUNDLICH

- A capacidade de adsorção  $Q_e$  é dada pela equação:

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

- Onde:
  - $K_F$  é a constante de Freundlich ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );
  - $n$  é um parâmetro empírico.
- **Constante de Freundlich ( $K_F$ )** relaciona-se com a capacidade de adsorção, e a constante  $n$  relaciona-se com a intensidade de adsorção.
- Valores de  $n$  na faixa  $1 < n < 10$  indicam adsorção favorável.

# MODELO DE FREUNDLICH

- Representação linear da equação de Freundlich:

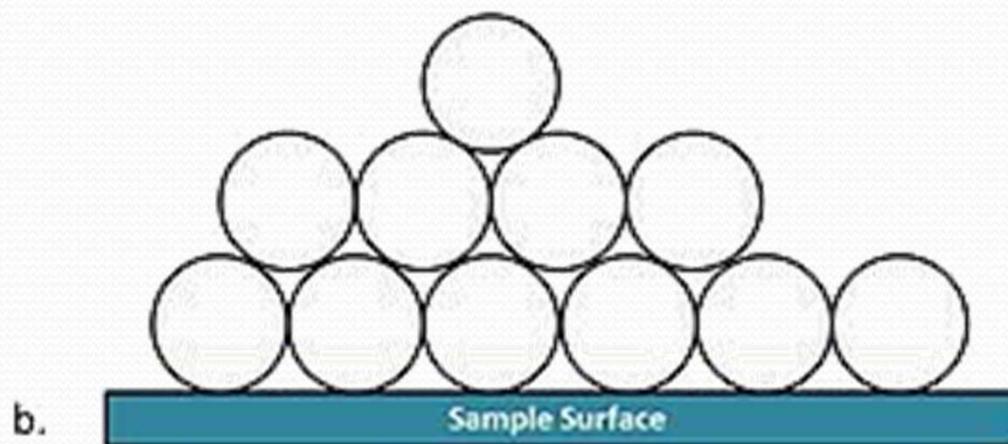
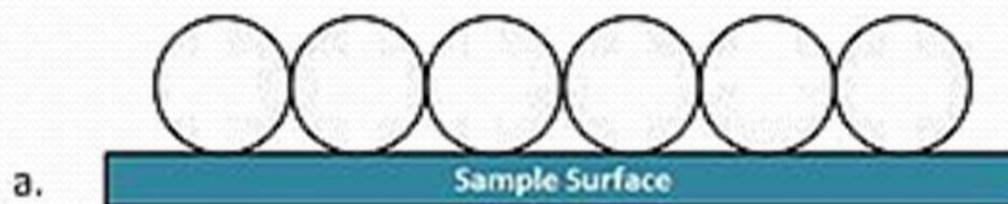
$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

- O gráfico de  $\ln Q_e$  em função de  $\ln C_e$  é uma reta com interseção igual a  $\ln K_F$  e inclinação igual a  $1/n$ .

# TEORIA DAS MULTICAMADAS BET

- Em 1938, Brunauer, Emmett e Teller, propuseram uma teoria para o fenômeno de adsorção assumindo o mesmo mecanismo de adsorção da teoria de Langmuir e introduzindo algumas hipóteses simplificadoras, que admitem a possibilidade de que uma camada tenha a capacidade de produzir sítios de adsorção gerando a deposição de uma camada sobre a outra.

Figura a) demonstra a adsorção de uma única camada (teoria de Langmuir) e figura b) apresenta o modelo de multicamadas (método de BET)



# TEORIA DAS MULTICAMADAS BET

- As hipóteses são:
  - Homogeneidade da superfície do sólido. O modelo não considera possíveis distorções no potencial da superfície gerado por impurezas e defeitos.
  - Não consideração das forças horizontais entre uma molécula e suas moléculas vizinhas na mesma camada. Considera-se apenas as interações verticais entre o adsorvente e a molécula adsorvida.

# TEORIA DAS MULTICAMADAS BET

- Todas as camadas, exceto a primeira, são tratadas de modo equivalente. O modelo não prevê um mecanismo de declínio do potencial atrativo gerado na superfície.
- A entalpia (calor) de adsorção é igual à entalpia (calor) de condensação.

# TEORIA DAS MULTICAMADAS BET

- A equação da teoria de BET é expressa pela equação:

$$V_A = \frac{V_m \cdot C_t \cdot P}{(P_0 - P) \left[ 1 + (C_t - 1) \frac{P}{P_0} \right]}$$

- Onde:
  - $C_t$  é a constante relacionada com o tamanho do poro;
  - $P$  é a pressão;
  - $P_0$  é a pressão de saturação do gás;
  - $V_A$  é a quantidade de gás adsorvido (mL);
  - $V_m$  é a capacidade de adsorção na monocamada.

# TEORIA DAS MULTICAMADAS BET

- Na sua forma mais simples o valor de  $C$  é fornecido pela expressão:

$$C = e^{\frac{q_1 - q_L}{R_L}}$$

- Onde:
  - $C$  é a concentração da espécie adsorvente;
  - $q_1$  é o calor de adsorção da primeira camada;
  - $q_L$  é o calor de liquefação do gás adsorvente.

# TEORIA DAS MULTICAMADAS BET

- Forma linear:

$$\frac{P}{V_a(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left( \frac{P}{P_o} \right)$$

## Representação gráfica do método de BET

