

Adsorção sólido-gas

- Adsorção é a partição de uma substância entre uma interface e as fases que estão em contacto.
- O caso da interface sólido-gas merece muita atenção devido à sua participação em fenômenos de descontaminação da atmosfera, de corrosão e envelhecimento de materiais, bem como em processos catalíticos.
- Os dados de adsorção são usualmente representados pela quantidade de *adsorbato*, que é a substância adsorvida, em função da temperatura, pressão e tempo: $n = f(p, T, t)$
- Existe uma *cinética* de adsorção; depois de tempos mais ou menos longos atinge-se um *equilíbrio* de adsorção com significado termodinâmico, que é representado por constantes, entalpia, energia livre e entropia de adsorção).

Adsorção física e Adsorção química

- **Equilíbrio atingido rapidamente**
 - **Entalpia de adsorção ~1-10 kJ/mol (van der Waals)**
 - **Revertida por redução de pressão**
 - **A superfície de substrato molecular se reestrutura**
 - **A superfície de substrato refratário permanece inalterada**
- **Equilíbrio pode ser atingido rápida ou lentamente**
 - **Entalpia de adsorção >10 kJ/mol (reação química)**
 - **Pode ou não ser revertida por redução de pressão**
 - **A superfície de substrato molecular é quimicamente modificada**
 - **A superfície de substrato refratário é quimicamente modificada e se reorganiza**

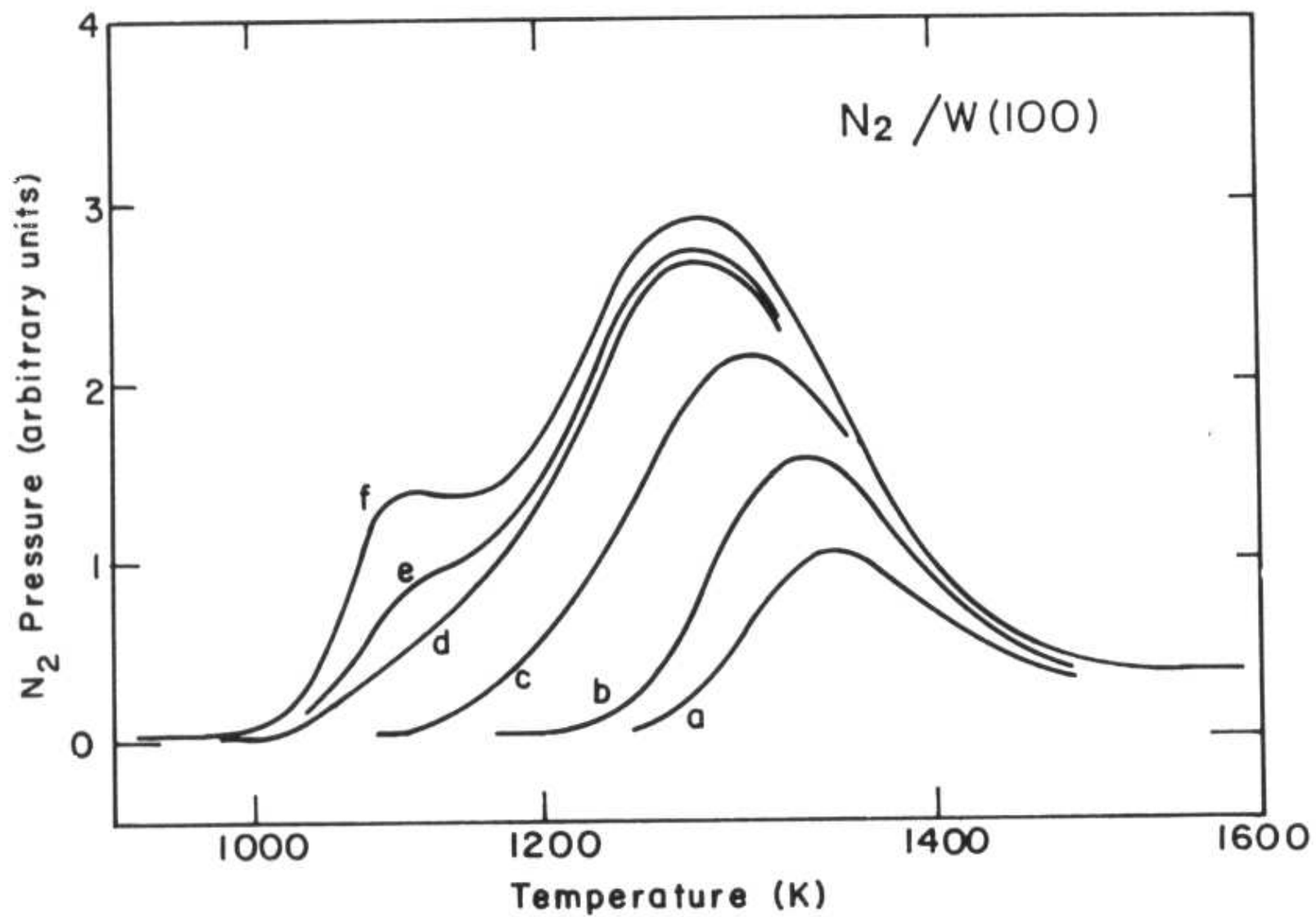
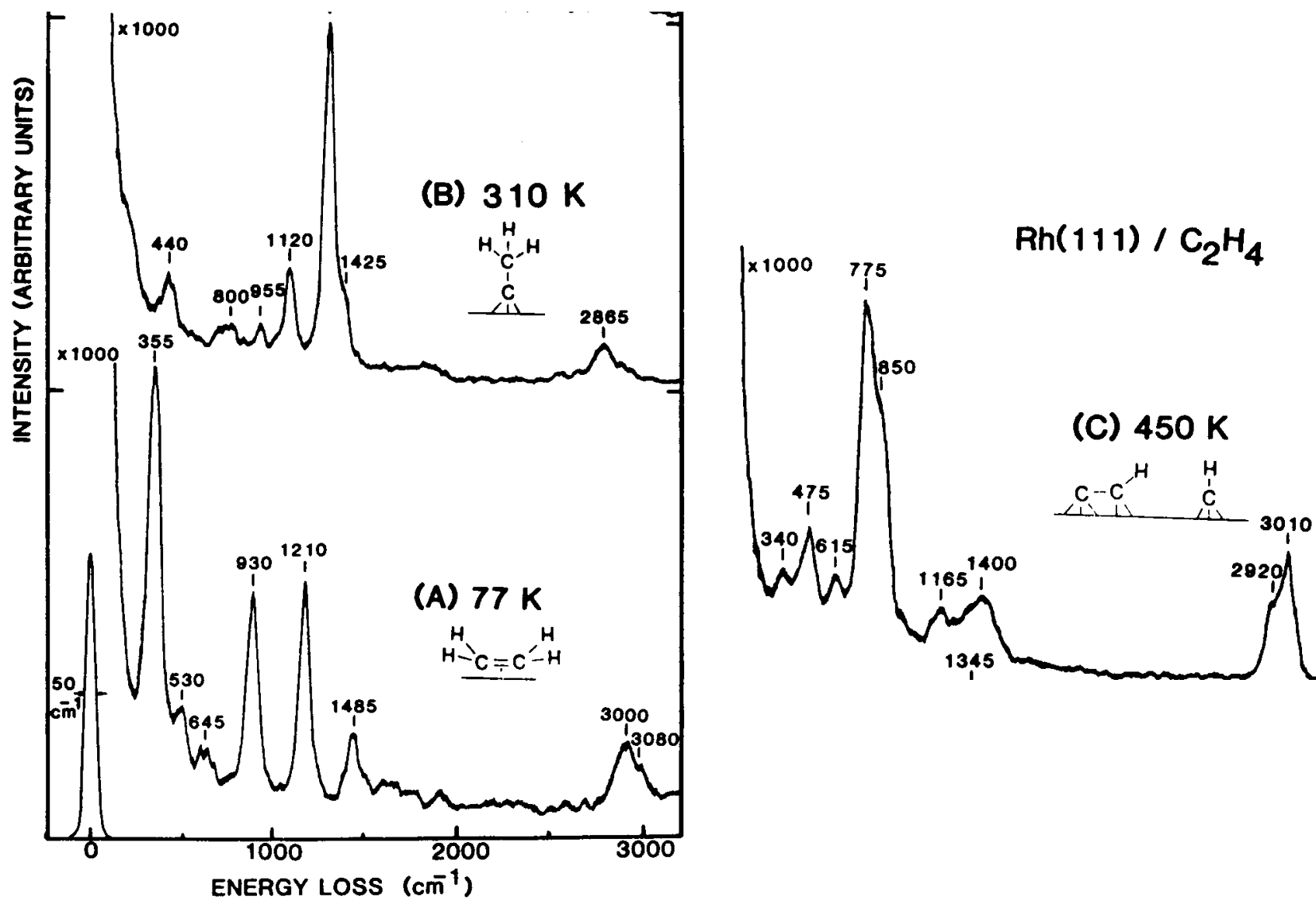


Figure 4.17. Temperature-programmed desorption of N_2 from $W(100)$ at various coverages [98].

Figure 2.25. Vibrational spectra from chemisorbed ethylene on Rh(111) at different temperatures obtained by HREELS. Note the sequential dehydrogenation process.



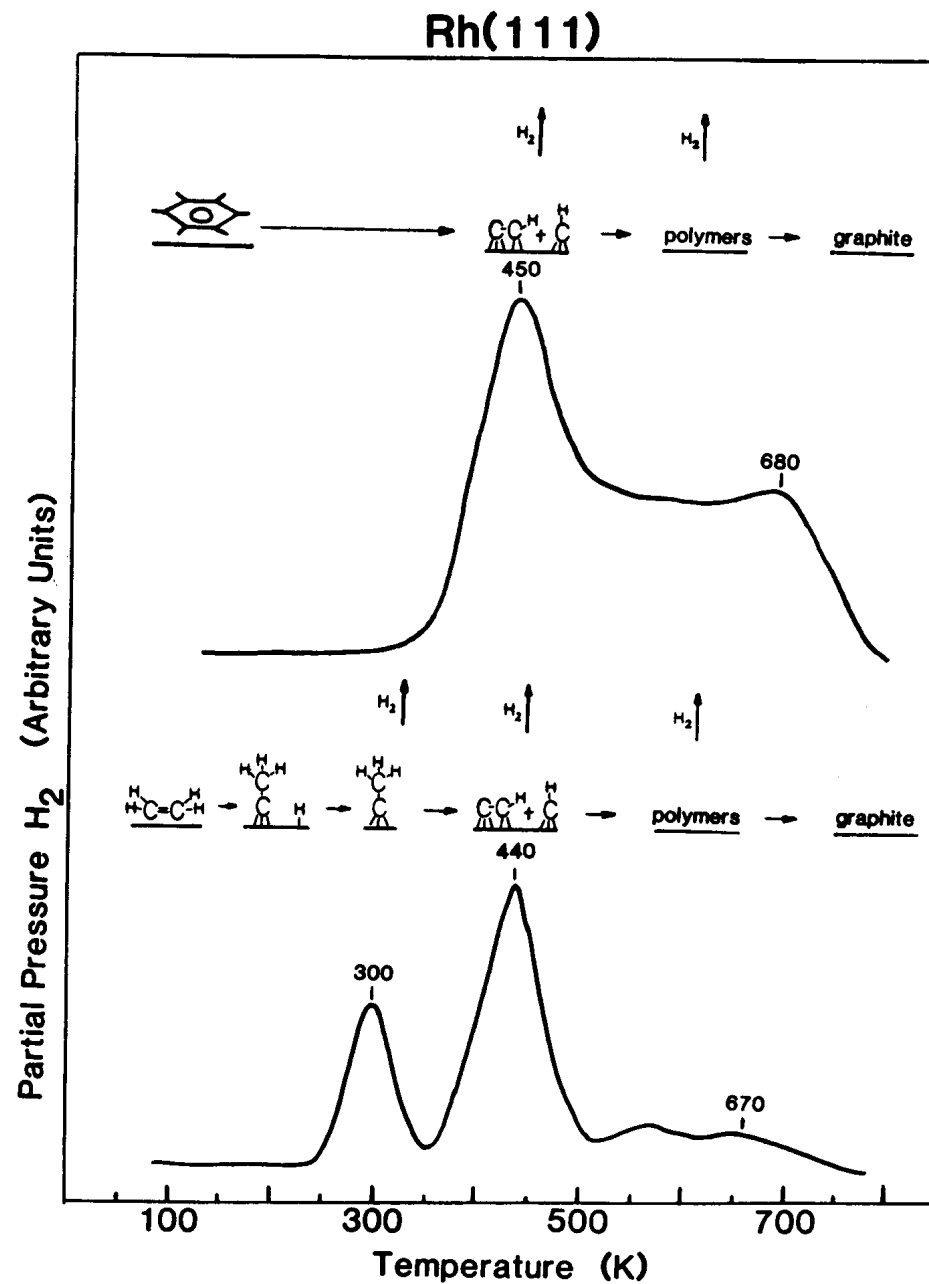


Figure 2.30. Comparison of benzene and ethylene thermal decomposition on Rh(111) as a function of temperature. The dehydrogenation sequences are different, but the chemisorbed species that form at high temperatures are the same.

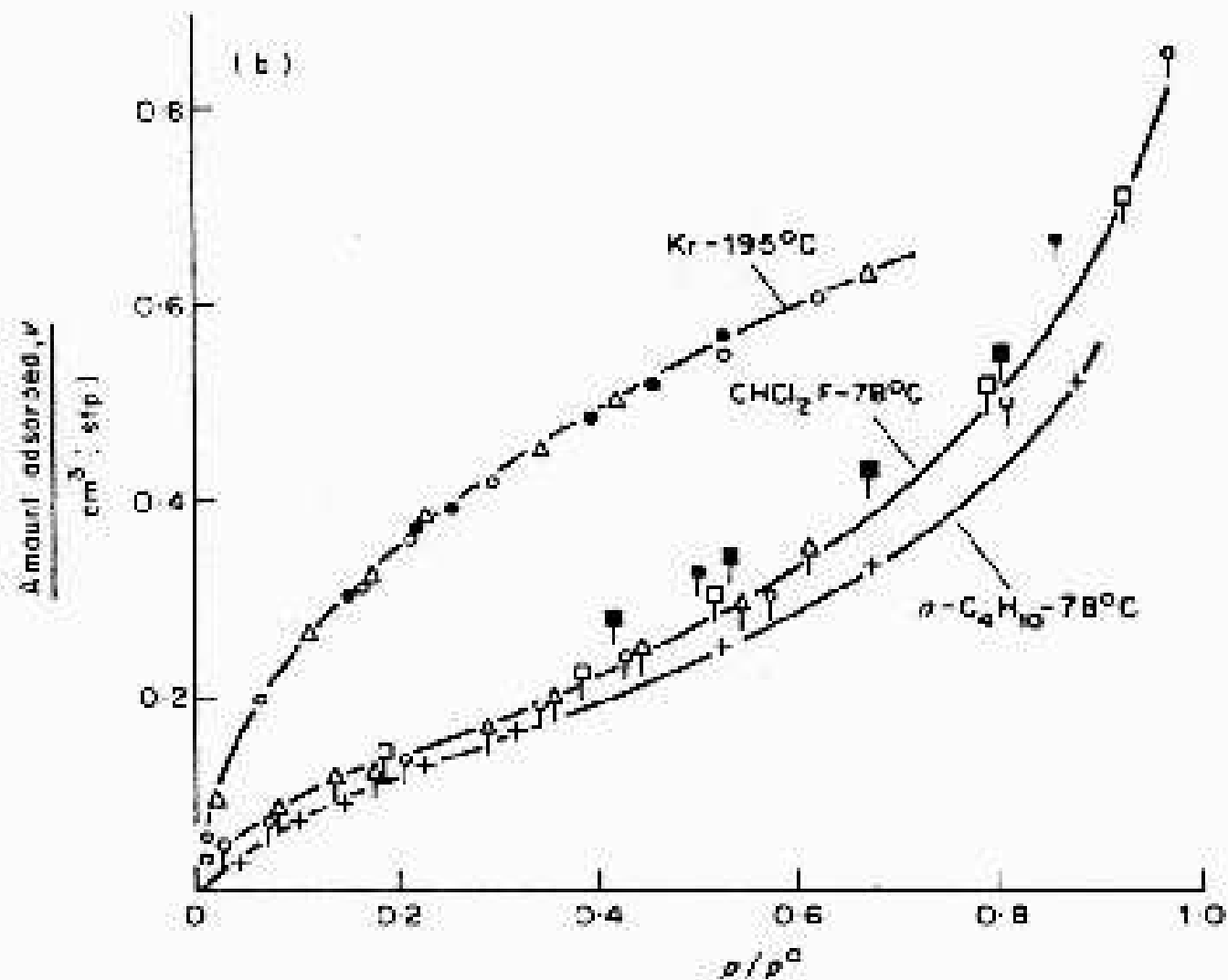


Fig. 2.6 Adsorption of gases on silver foil.¹⁵ (a) BET plots; (b) adsorption isotherms. (Solid symbols are desorption points.) (Courtesy Davis, De Witt and Emmett.)

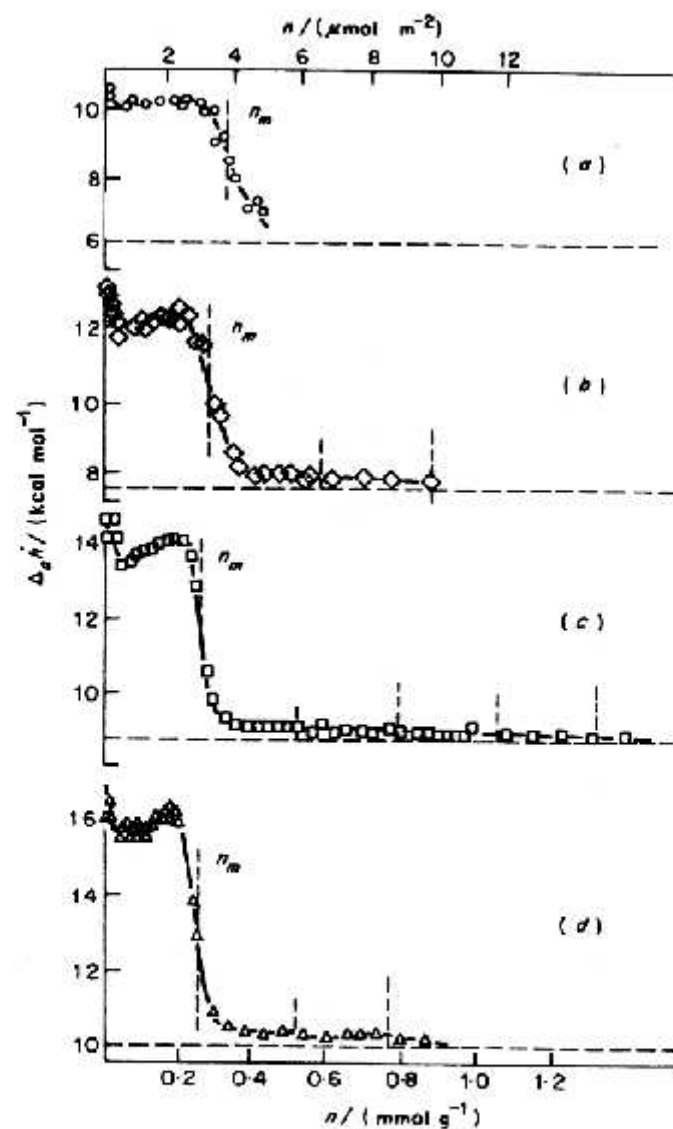


Fig. 2.12 Plot of the calorimetric differential enthalpy of adsorption ($\Delta_a h$) against amount adsorbed (n), for (a) *n*-pentane, (b) *n*-hexane, (c) *n*-heptane, (d) *n*-octane, all adsorbed on graphitized carbon black.³³ The point corresponding to $n = n_m$ is marked on each curve. (Courtesy Kiselev.)

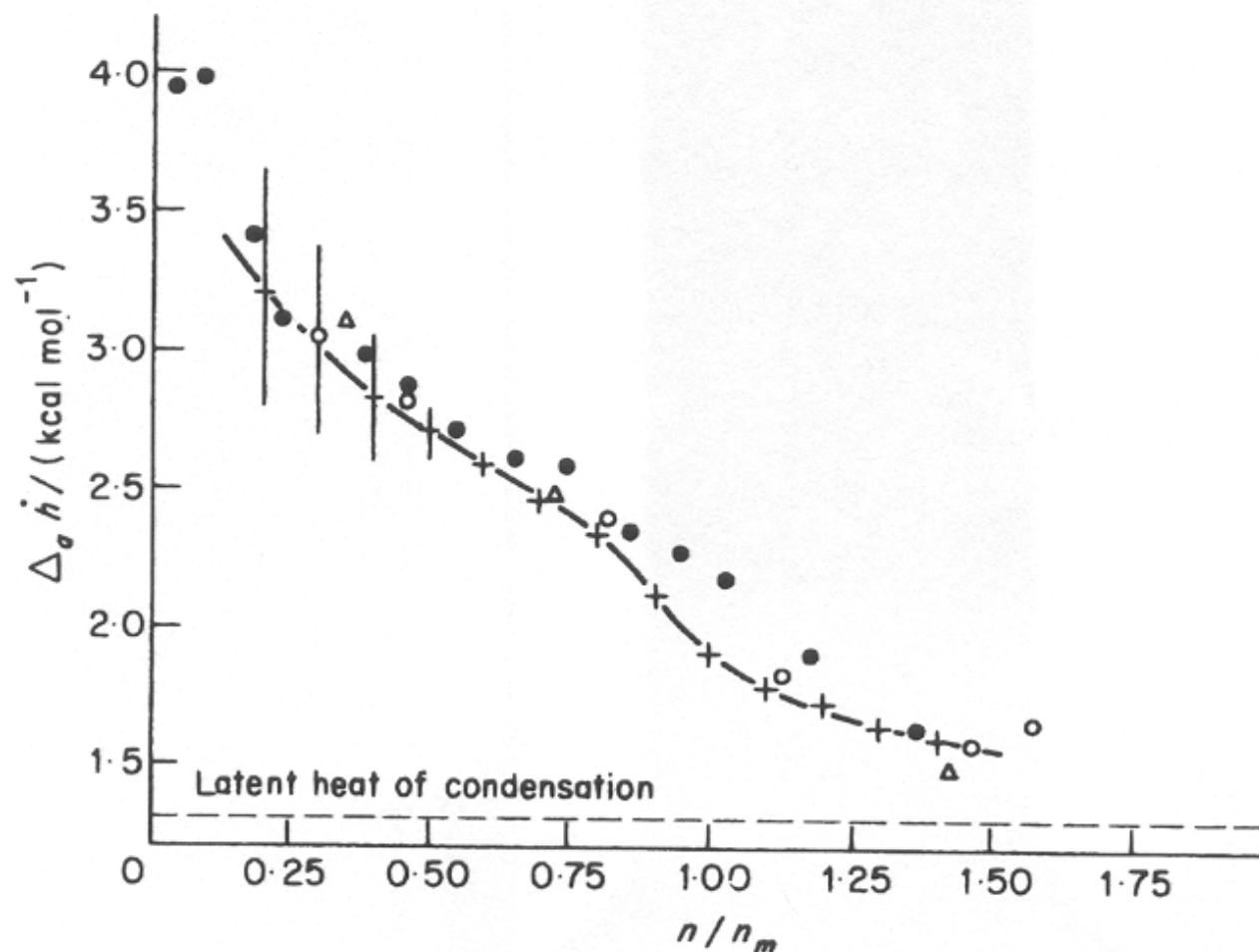


Fig. 2.13 Adsorption of nitrogen on a carbon black before graphitization.³⁵ The differential heat of adsorption $\Delta_a \dot{h}$, plotted against n/n_m , was determined calorimetrically at 78 K (○, ●, △) and was also calculated from the isotherms at 78.6 and 90.1 K (+). (Courtesy Joyner and Emmett.)

2. Nonporous solids: the Type II isotherm

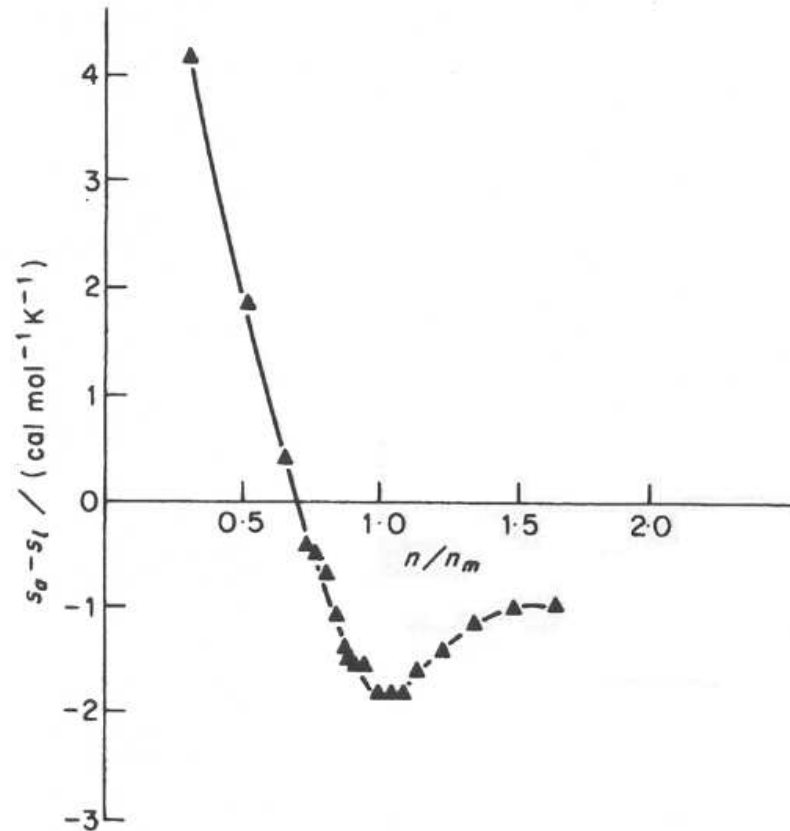


Fig. 2.16 The molar entropy for nitrogen adsorbed on graphitized carbon¹⁴² (Graphon) at -189.3°C , as a function of the amount adsorbed: s_a = molar entropy of adsorbed nitrogen; s_l = molar entropy of liquid nitrogen. (Courtesy Hill, Emmett and Joyner.)

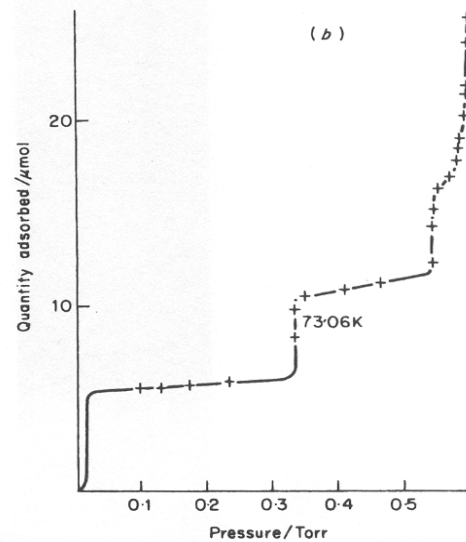
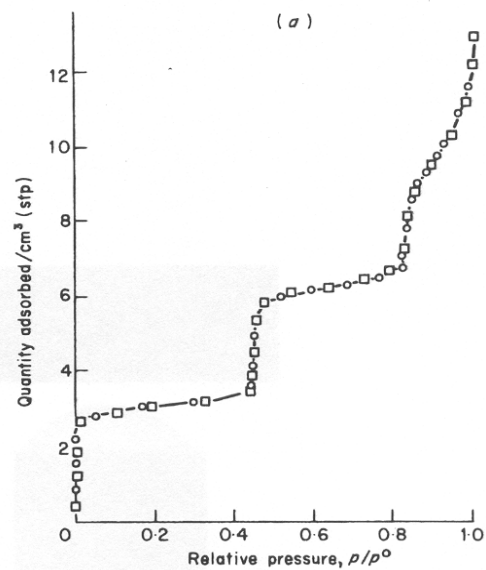


Fig. 2.21 Stepped isotherms of (a) krypton at 90 K on a carbon black graphitized at 2700°C. (a) (○) Run 1; (□) Run 2; (b) krypton at 73.1 K on crystals of cadmium bromide. (Courtesy (a) Amberg, Spencer and Beebe,¹⁰³ (b) Larher¹⁰⁴.)

Histerese de adsorção

- É muito comum que isotermas de adsorção apresentem *histerese*: a curva obtida quando se aumenta a pressão é diferente da curva obtida quando se diminui a pressão. Isso significa que não há um verdadeiro *equilíbrio* segundo os modelos de isotermas.
- Esta histerese é causada, na maioria dos casos, por fenômenos de *condensação capilar*, que decorrem da equação de Kelvin, segundo a qual a pressão de vapor de um líquido depende do raio de curvatura da interface que limita o líquido.
- Em uma gotícula, a pressão de vapor é maior que em uma superfície plana, mas em um menisco côncavo a pressão de vapor é menor. Este fenômeno permite a determinação de volume e raio de microporos (até 1,5 nm), em superfícies.

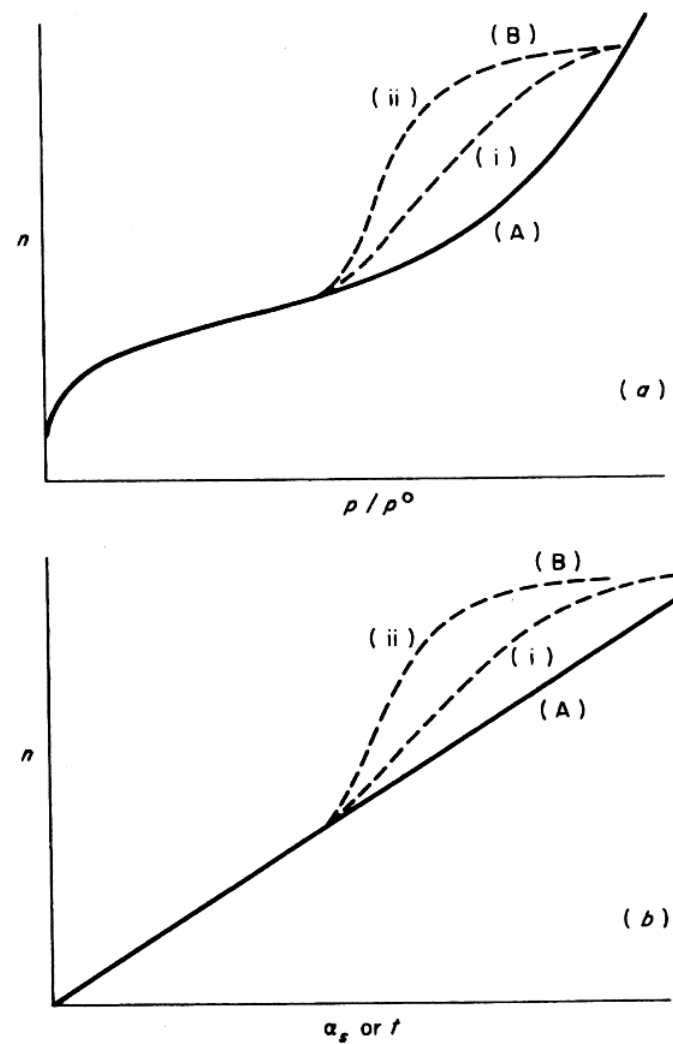


Fig. 2.27 Effect of mesoporosity on the adsorption isotherm and the t - (or α_s -) plot. (a) (A) is the isotherm on a nonporous sample of the adsorbent; (B) is the isotherm on the same solid when mesopores have been introduced into it, (i) being the adsorption, and (ii) the desorption branch. (b) t - (or α_s -) plots corresponding to the isotherms in (a) (Schematic only.)

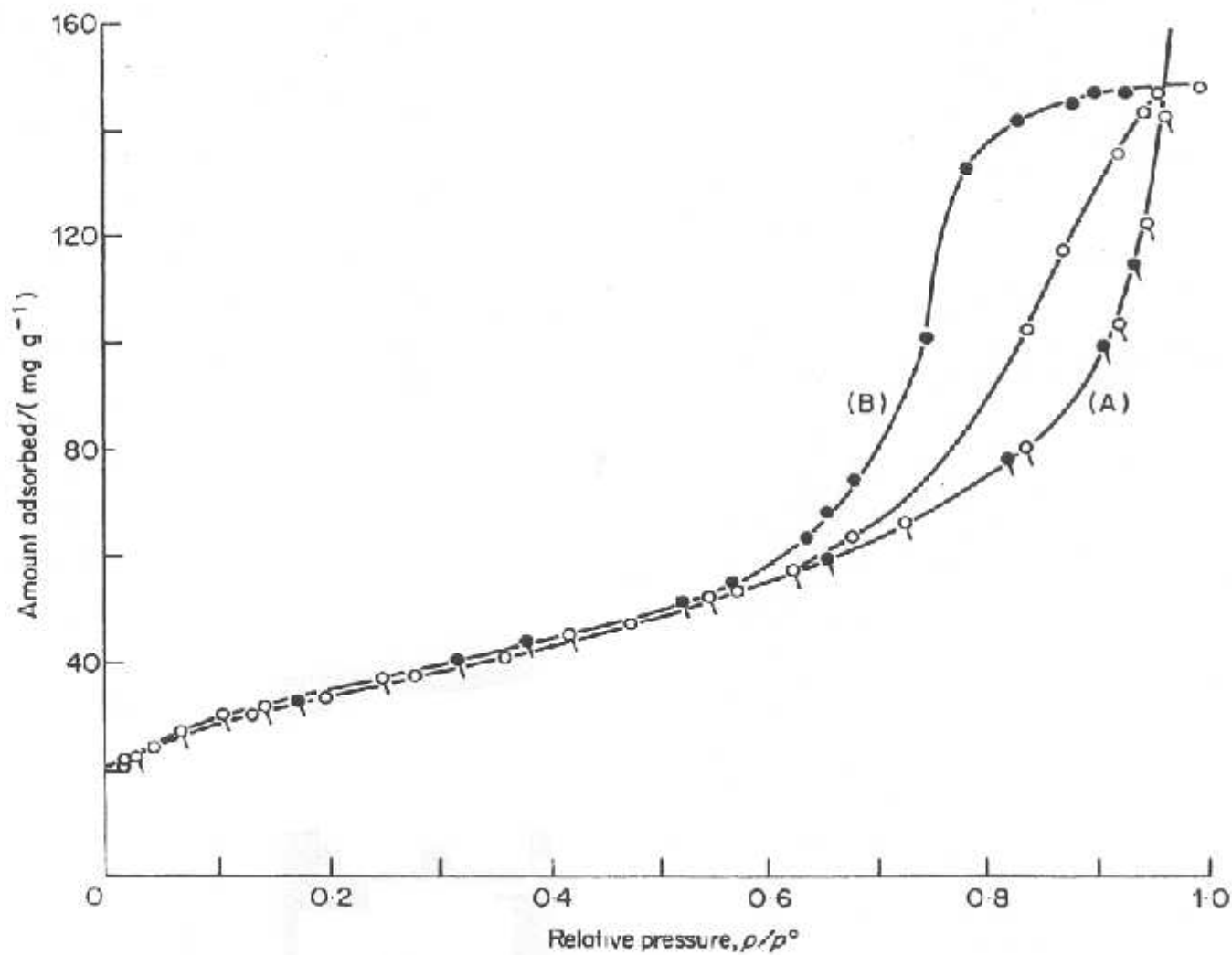


Fig. 3.4 Compaction of alumina powder.⁸ Isotherms of nitrogen at 77 K, on (A) the uncompact powder, and (B) on the powder compacted at a pressure of 1480 GN m⁻² (96 ton in⁻²). Open symbols, adsorption; solid symbols, desorption.

TABLE 2.4

Comparison of particle diameter of colloidal silica⁴⁶ by electron microscopy (d_d), by nitrogen adsorption (d_N) and by light scattering (d_l)

Fraction number	Particle diameter		
	$\frac{d_d}{\text{\AA}}$	$\frac{d_N}{\text{\AA}}$	$\frac{d_l}{\text{\AA}}$
1	165	147	175
9	188	189	230
18	211	218	300
27	284	281	430
35	352	325	530
50	592	400	660

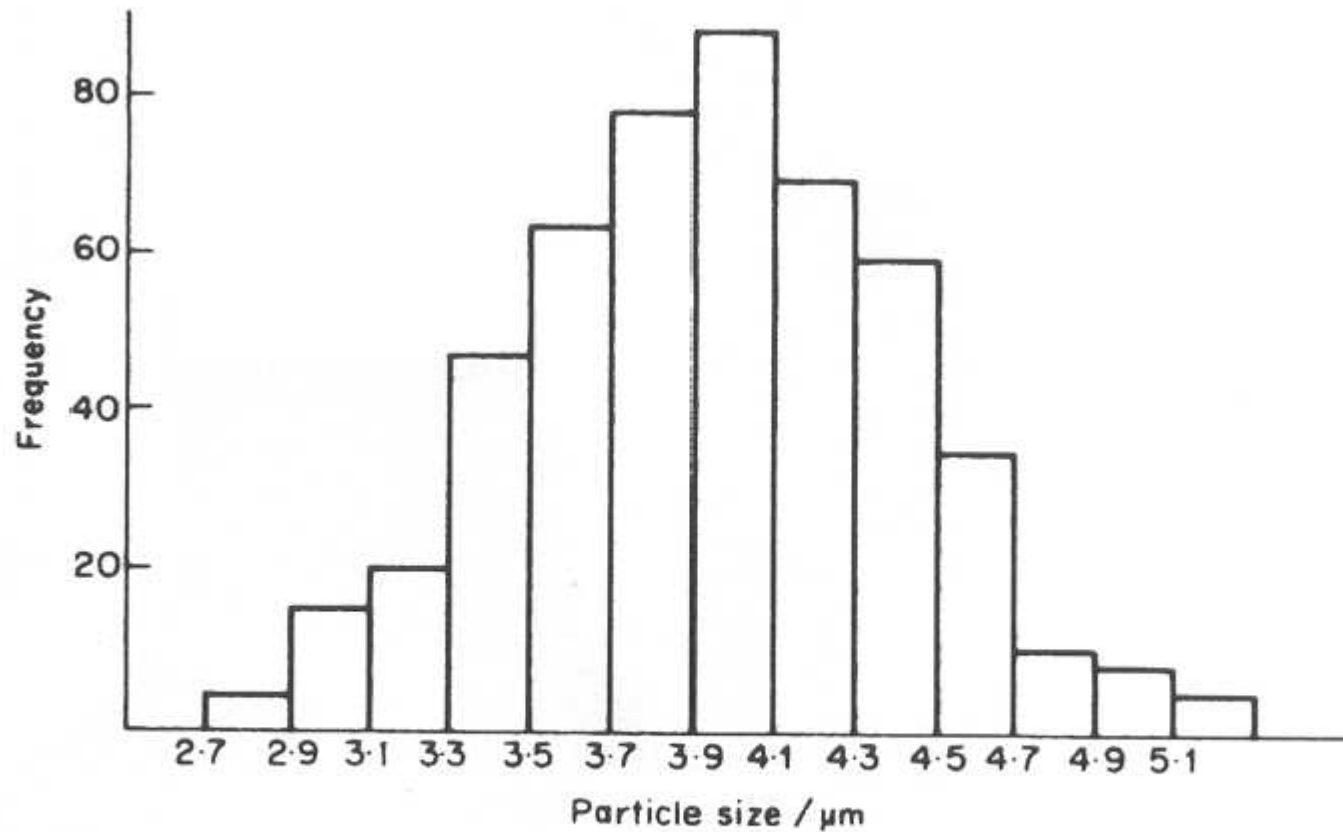


Fig. 1.12 Histogram showing the distribution of particle sizes for the sample of powder referred to in Table 1.5. (After Herdan⁵¹)

O porosímetro de mercúrio

- Instrumento usado para medir o volume de mercúrio que penetra em uma amostra (o *volume de intrusão*), em função da pressão do mercúrio.
- Como o *ângulo de contacto* do mercúrio com a maioria das superfícies é elevado, a sua penetração em poros pequenos exige grandes pressões, segundo a equação de Young-Laplace.
- Uma curva de volume vs. pressão, fornece a distribuição de diâmetros dos poros dos sólidos, sempre admitindo-se um valor (ou alguns valores) para o ângulo de contacto.

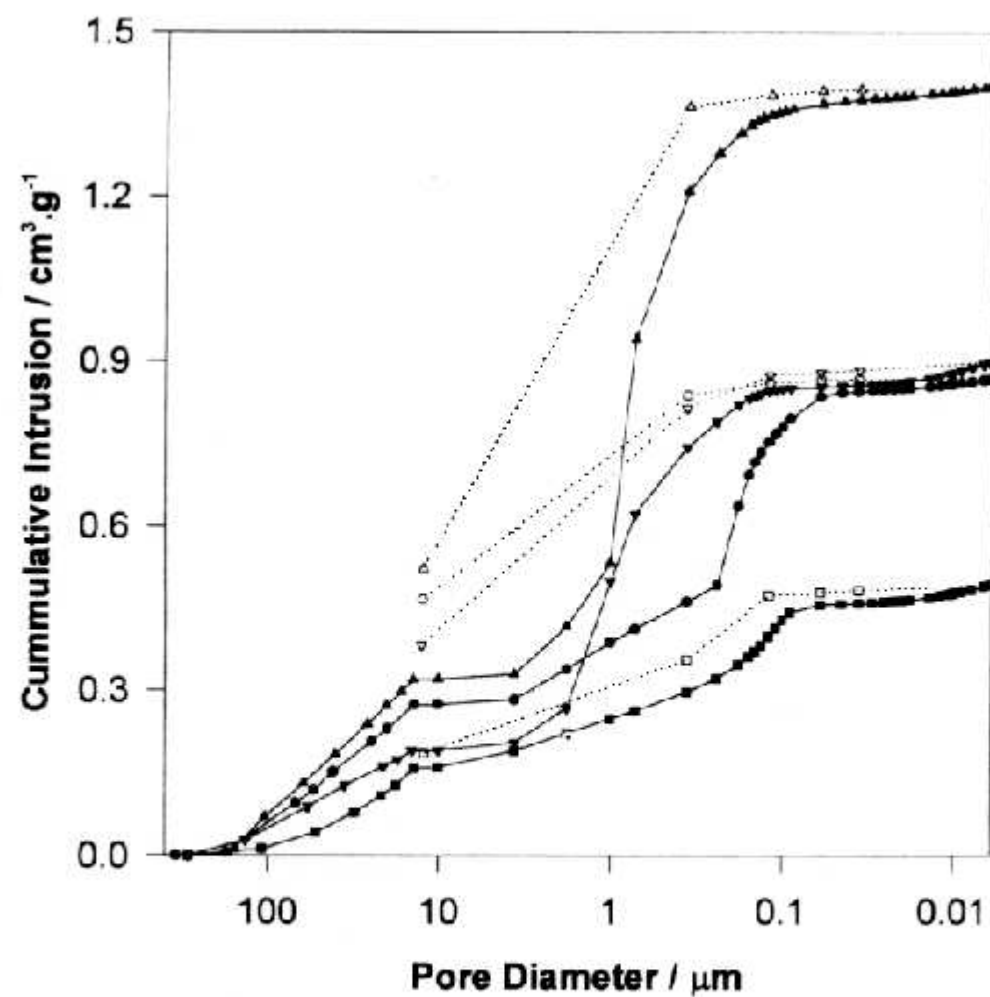


Figure 2 Cumulative intrusion versus pore diameter for TiO₂ (●) intrusion and (○) extrusion; TiO₂/PDMS (■) intrusion and (□) extrusion; CaCO₃ (▲) intrusion and (△) extrusion; and CaCO₃/PDMS (▼) intrusion and (▽) extrusion.

Table II Interparticle and Intraparticle Intrusion Volumes

Sample	Intrusion Volume (mL g ⁻¹)		
	Interparticle Space	Intraparticle Space	Total
TiO ₂	0.825 (91.0)	0.081 (9.0)	0.906 (100)
TiO ₂ /PDMS	0.448 (90.8)	0.045 (9.2)	0.493 (100)
CaCO ₃	1.289 (87.3)	0.187 (12.7)	1.477 (100)
CaCO ₃ /PDMS	0.848 (84.8)	0.152 (15.2)	1.000 (100)

The values in parentheses are the percentile figures.