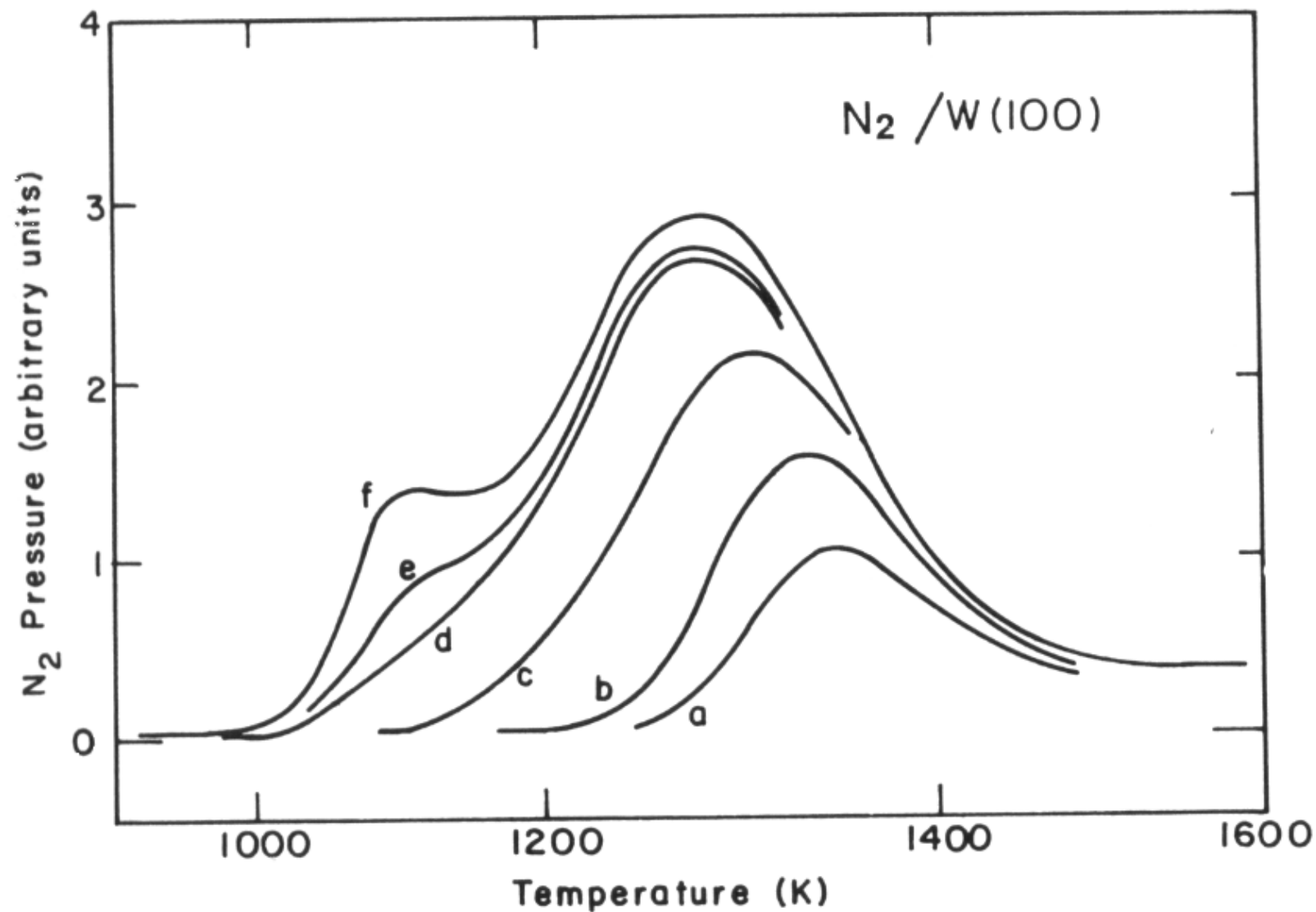


# ***Adsorção sólido-gas***

- 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).

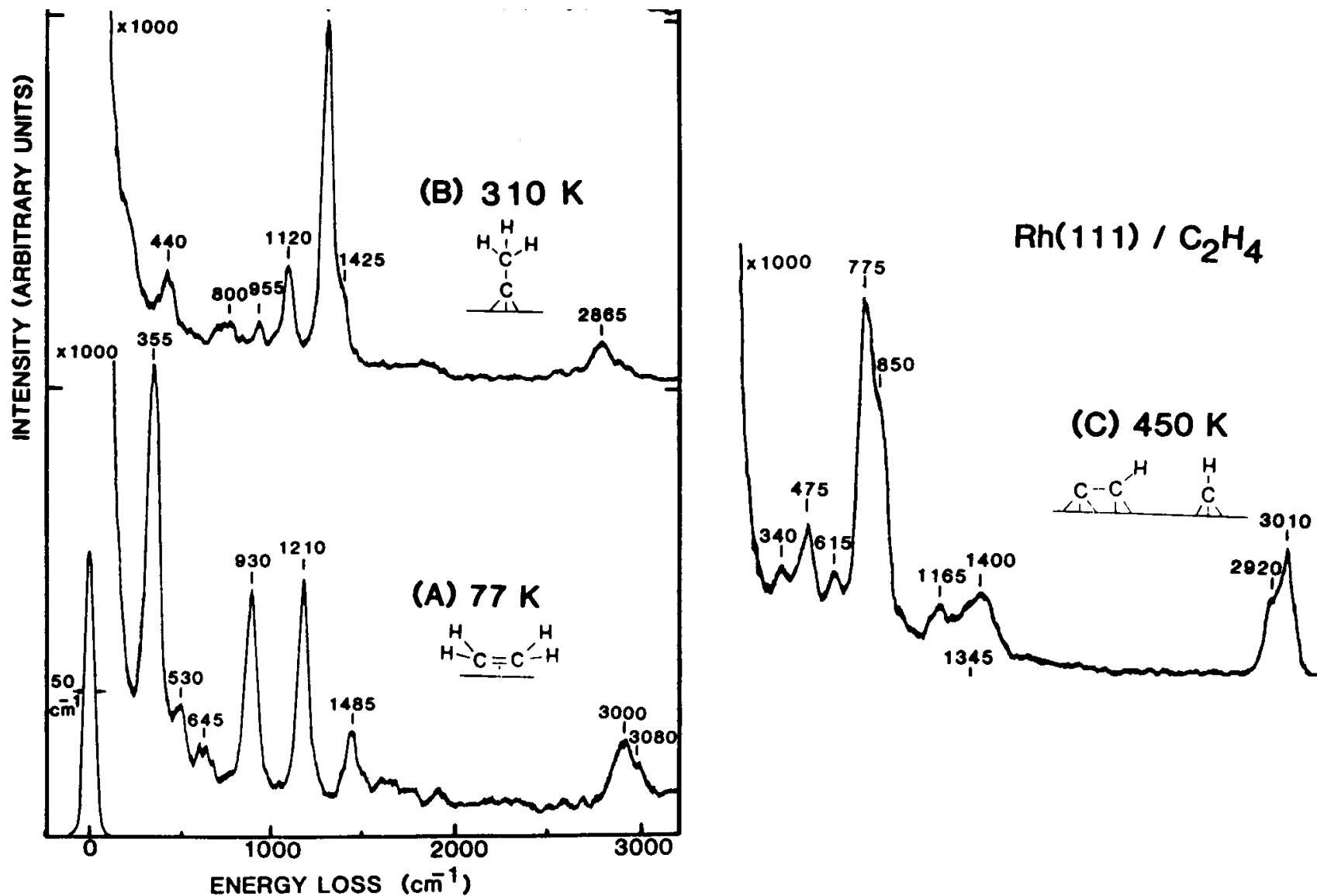
# *Adsorção física e Adsorção química*

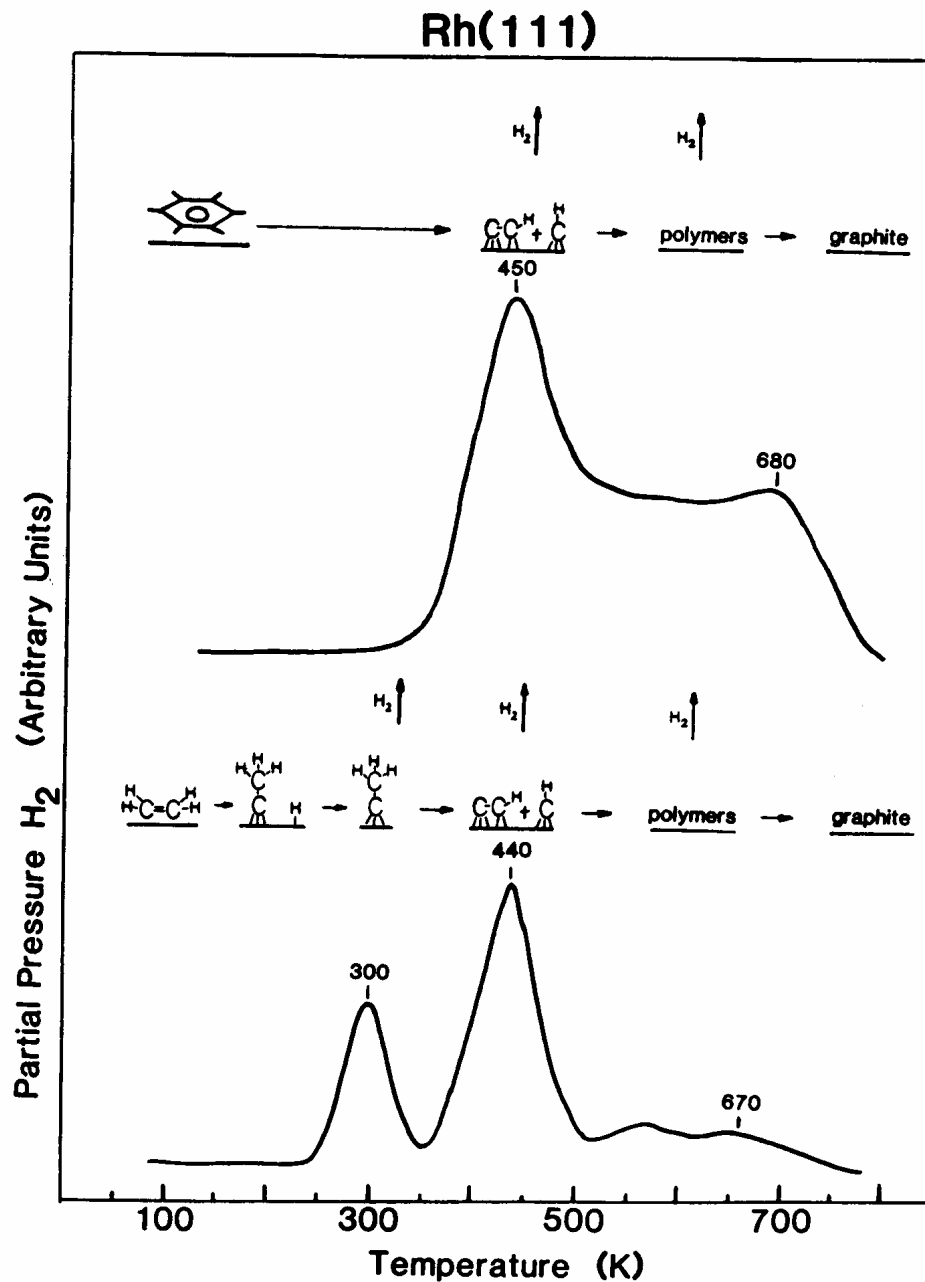
- **Equilíbrio atingido rapidamente**
  - **Entalpia de adsorção ~1-10 kJ/mol (van der Waals)**
  - **Revertida por redução de pressão**
  - **A superfície de substrato molecular se reestrutura**
  - **A superfície de substrato refratário permanece inalterada**
- **Equilíbrio pode ser atingido rápida 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**



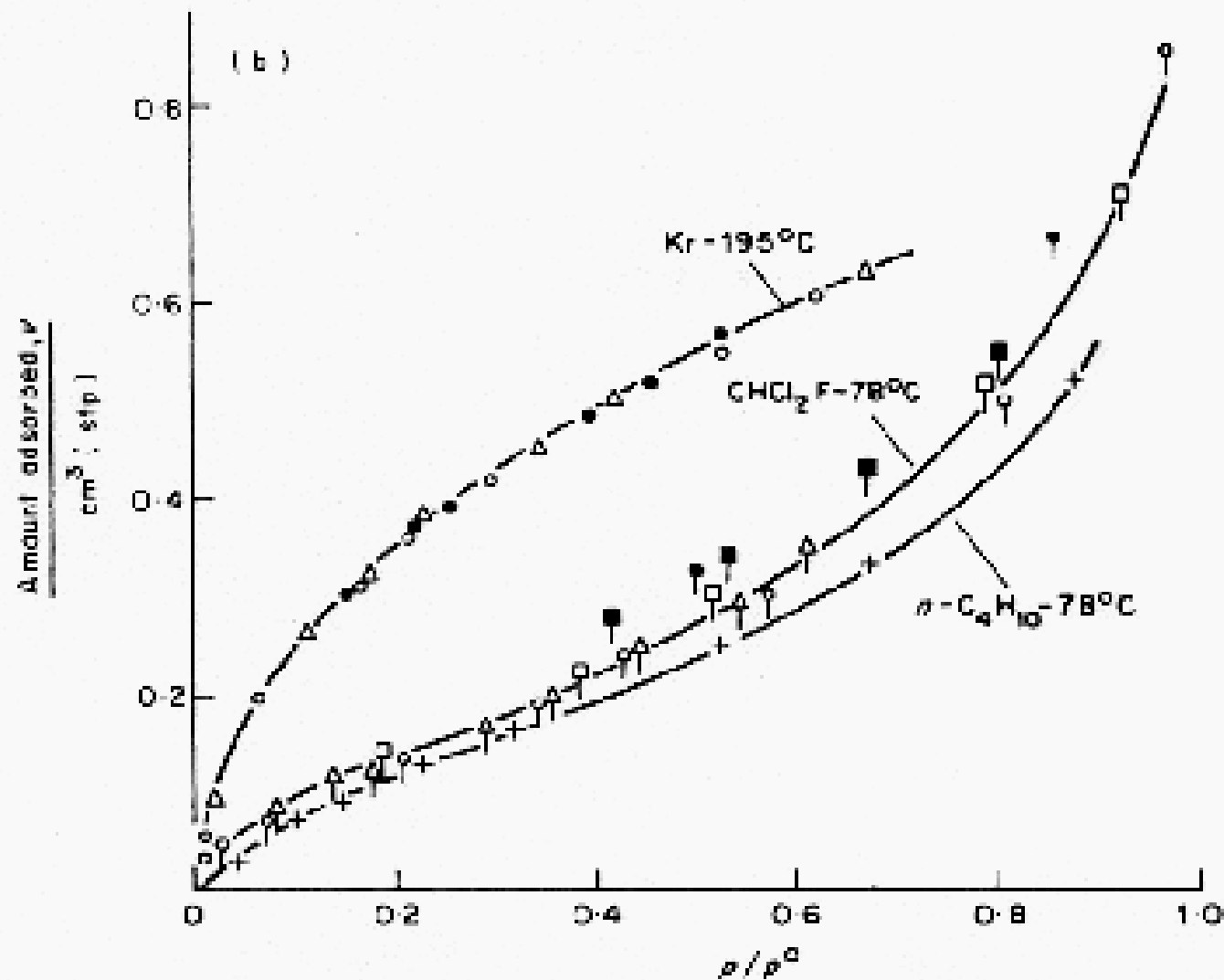
**Figure 4.17.** Temperature-programmed desorption of  $N_2$  from W(100) at various coverages [98].

**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.<sup>15</sup> (a) BET plots; (b) adsorption isotherms. (Solid symbols are desorption points.) (Courtesy Davis, De Witt and Emmett.)

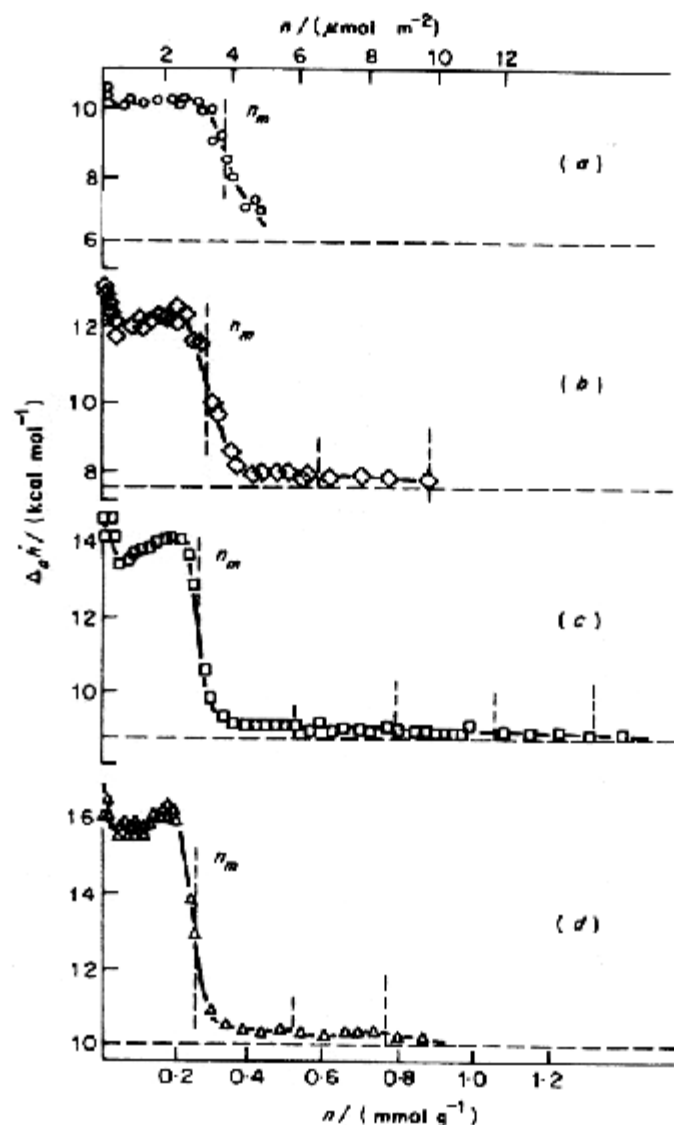
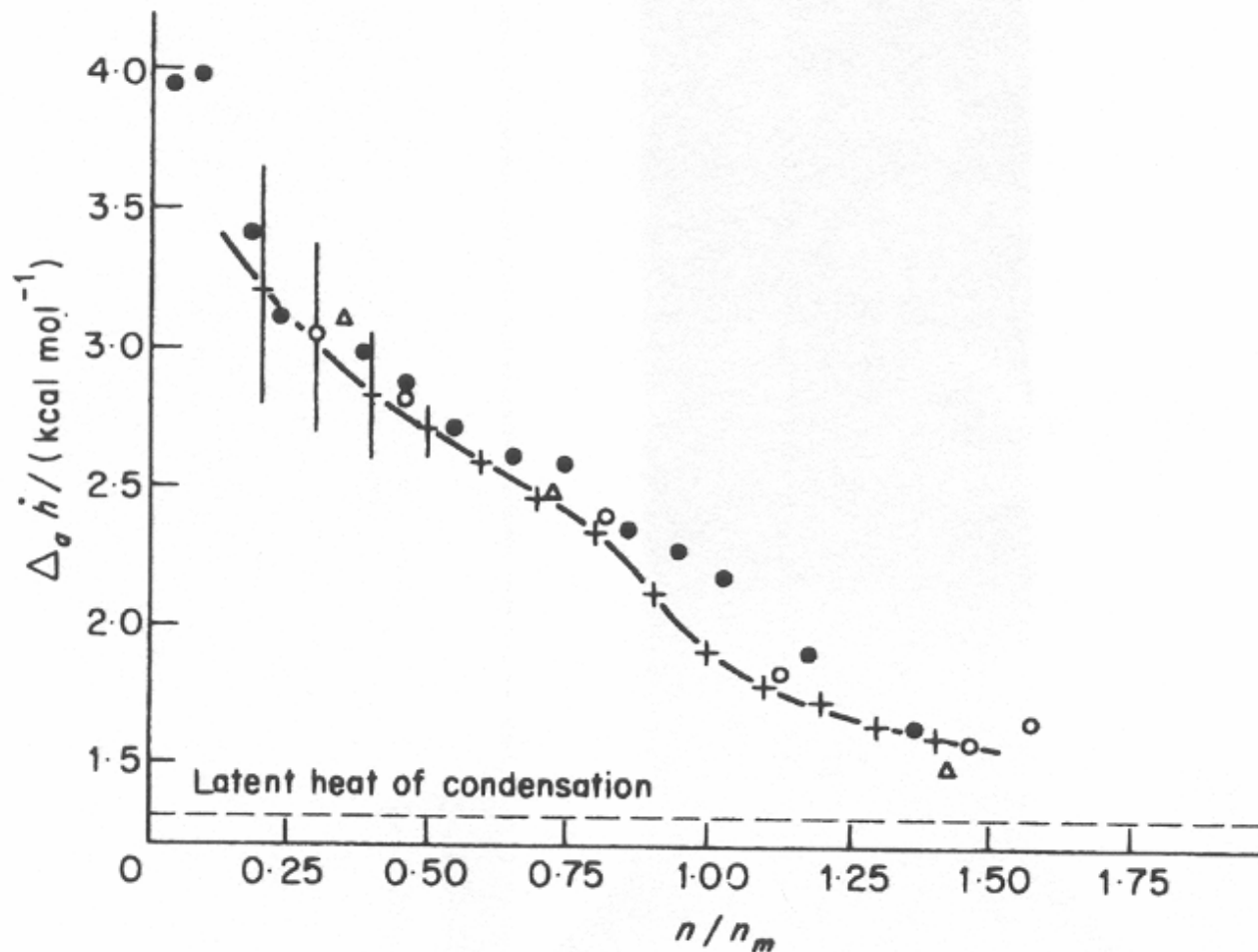


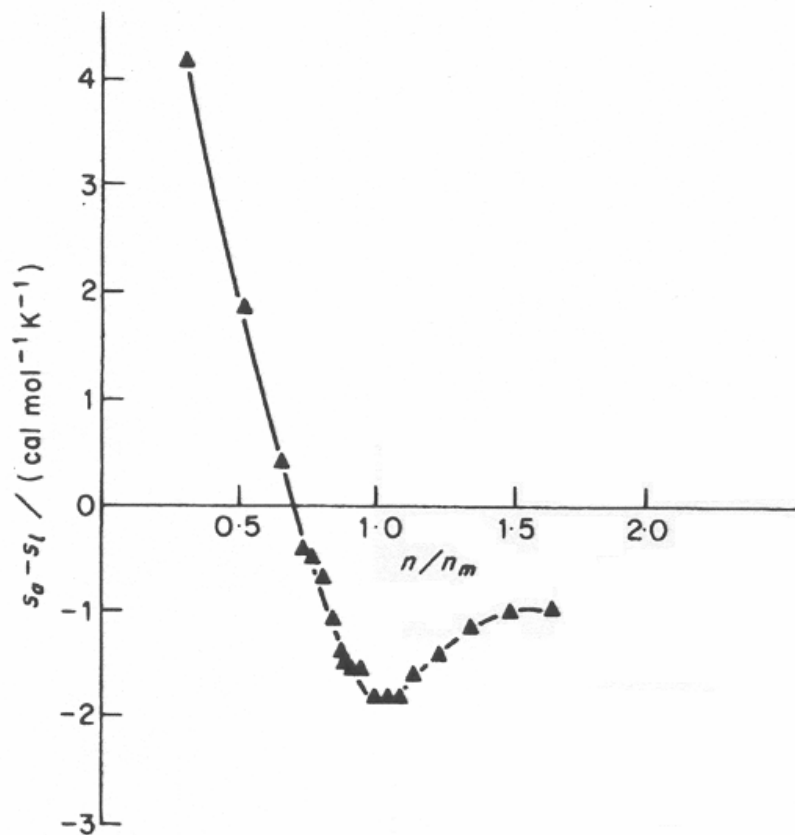
Fig. 2.12 Plot of the calorimetric differential enthalpy of adsorption ( $\Delta_a h$ ) against amount adsorbed ( $n$ ), for (a) *n*-pentane, (b) *n*-hexane, (c) *n*-heptane, (d) *n*-octane, all adsorbed on graphitized carbon black.<sup>33</sup> The point corresponding to  $n = n_m$  is marked on each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



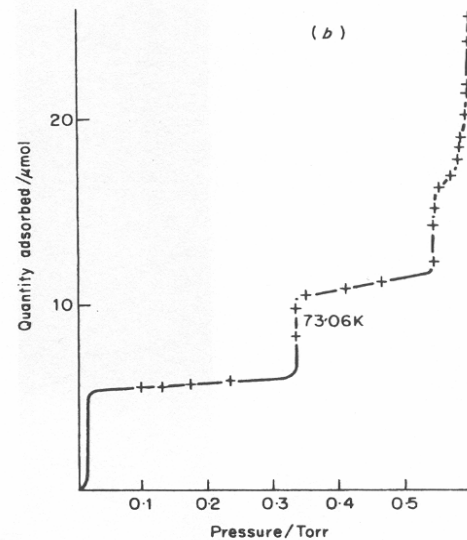
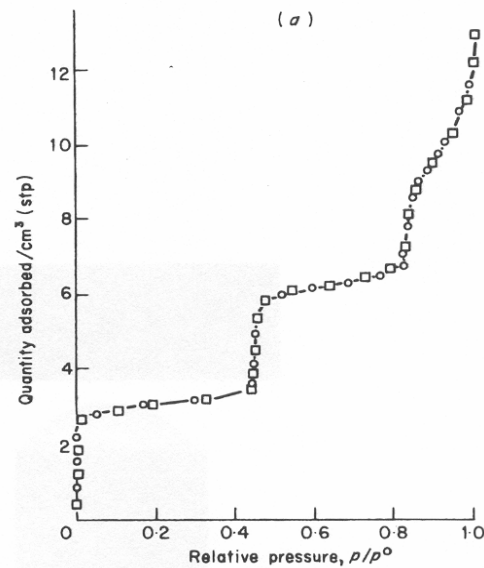
**Fig. 2.13** Adsorption of nitrogen on a carbon black before graphitization.<sup>35</sup> The differential heat of adsorption  $\Delta_a \dot{h}$ , plotted against  $n/n_m$ , was determined calorimetrically at 78 K (○, ●, △) and was also calculated from the isotherms at 78.6 and 90.1 K (+). (Courtesy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



## 2. Nonporous solids: the Type II isotherm



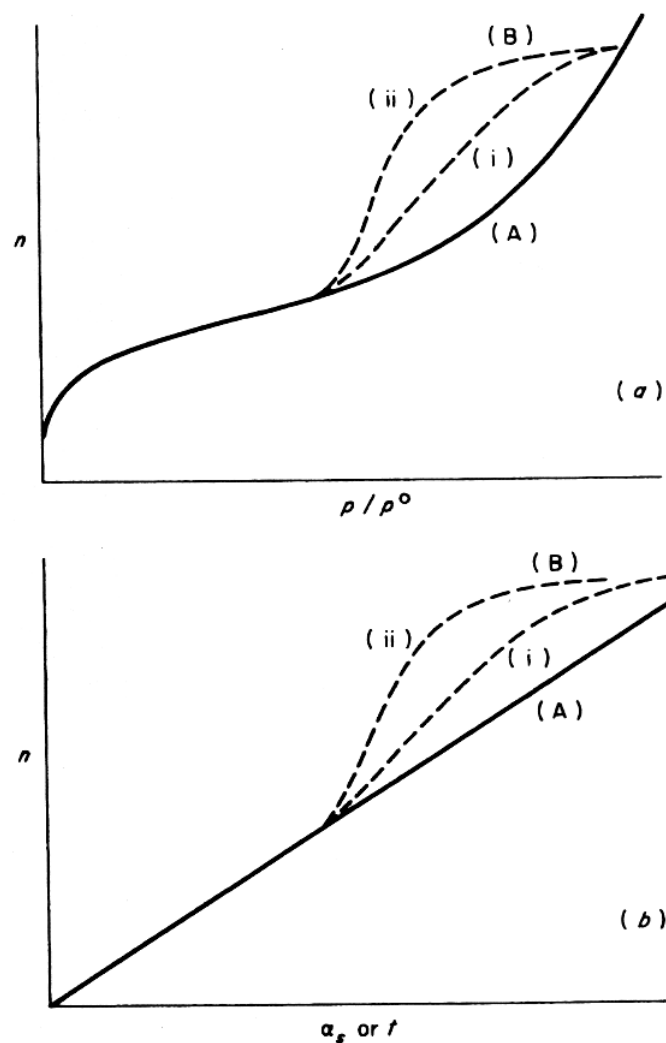
**Fig. 2.16** The molar entropy for nitrogen adsorbed on graphitized carbon<sup>142</sup> (Graphon) at  $-189.3^\circ\text{C}$ , as a function of the amount adsorbed:  $s_a$  = molar entropy of adsorbed nitrogen;  $s_l$  = molar entropy of liquid nitrogen. (Courtesy Hill, Emmett and Joyner.)



**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,<sup>103</sup> (b) Larher<sup>104</sup>.)

# 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  $\alpha_s$ -) 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  $\alpha_s$ -) plots corresponding to the isotherms in (a) (Schematic only.)

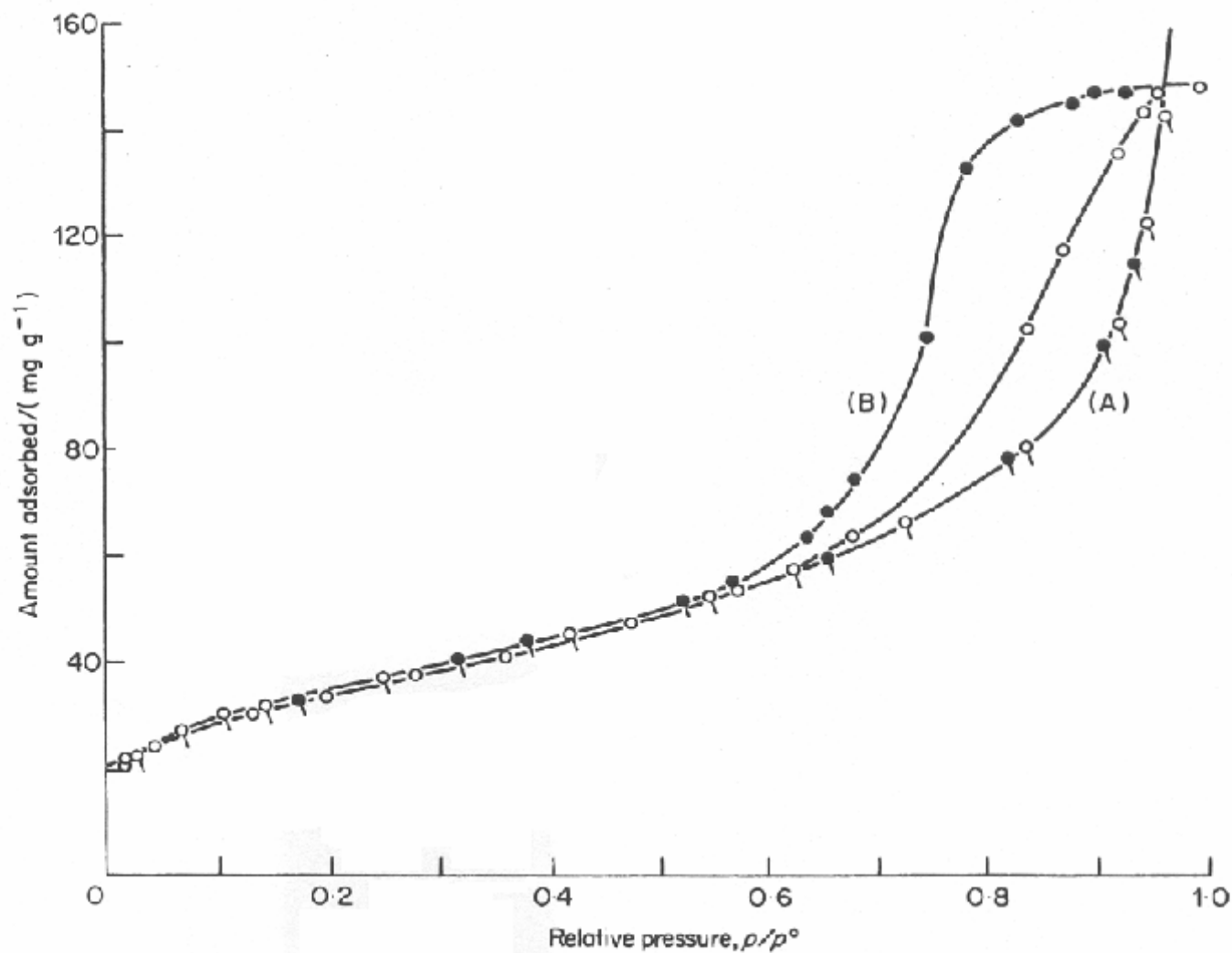
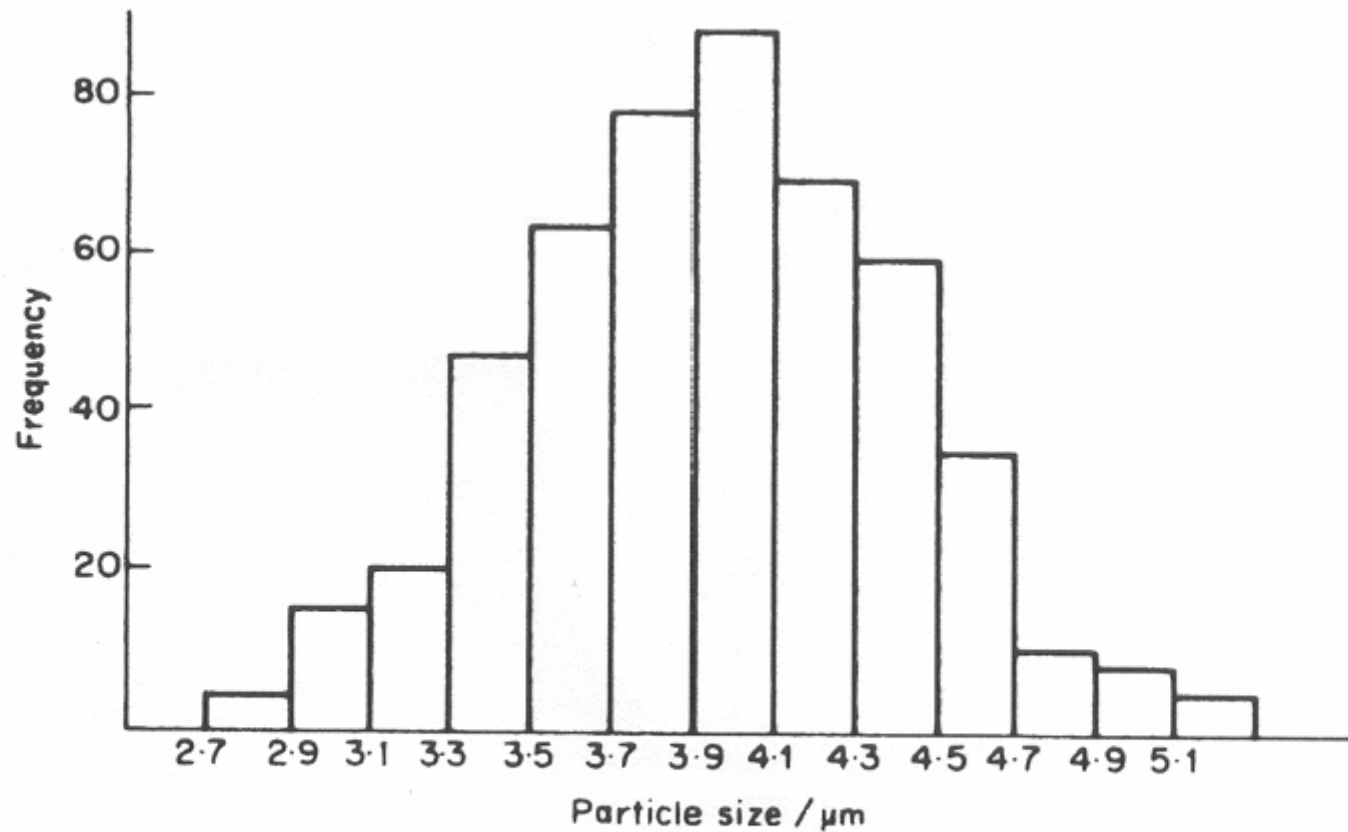


Fig. 3.4 Compaction of alumina powder.<sup>8</sup> Isotherms of nitrogen at 77 K, on (A) the uncompacted powder, and (B) on the powder compacted at a pressure of  $1480 \text{ GN m}^{-2}$  ( $96 \text{ ton in}^{-2}$ ). Open symbols, adsorption; solid symbols, desorption.

**TABLE 2.4**

Comparison of particle diameter of colloidal silica<sup>46</sup> 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

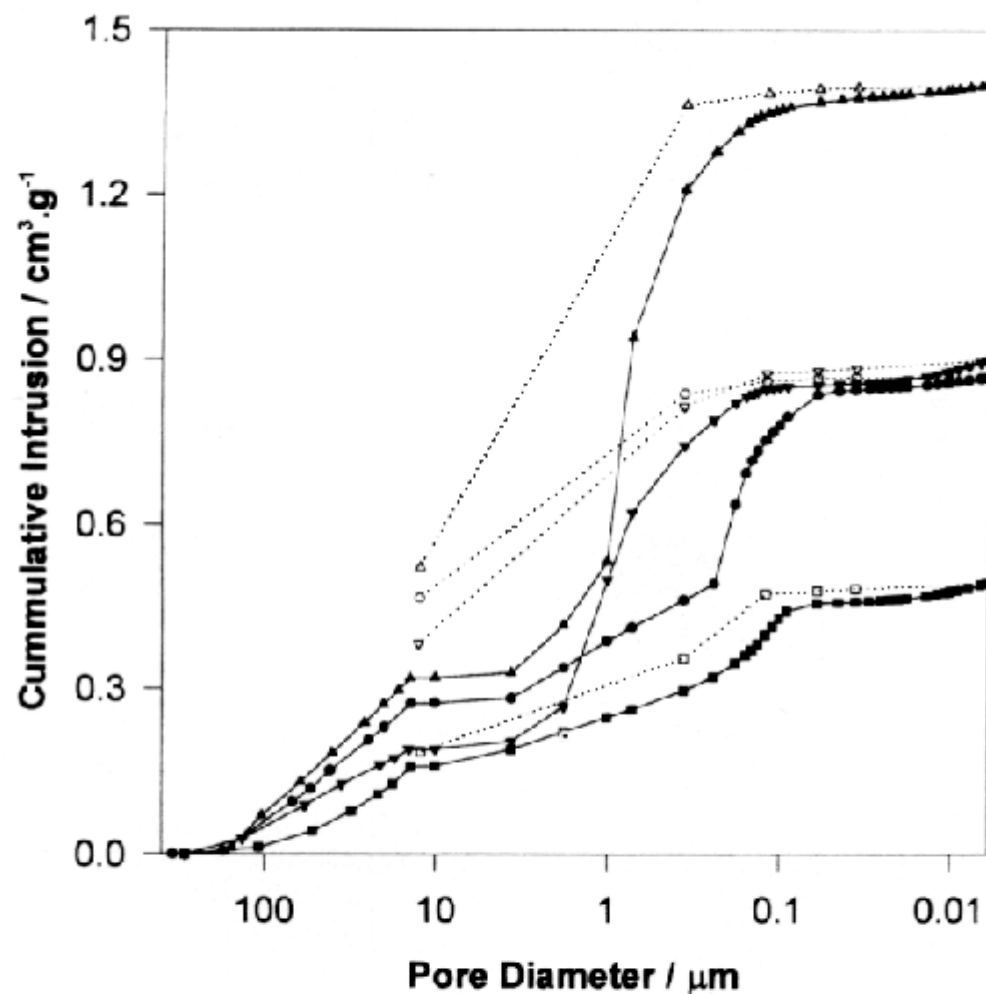


**Fig. 1.12** Histogram showing the distribution of particle sizes for the sample of powder referred to in Table 1.5. (After Herdan<sup>51</sup>)

# 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  $\text{TiO}_2$  (●) intrusion and (○) extrusion;  $\text{TiO}_2/\text{PDMS}$  (■) intrusion and (□) extrusion;  $\text{CaCO}_3$  (▲) intrusion and (△) extrusion; and  $\text{CaCO}_3/\text{PDMS}$  (▼) intrusion and (▽) extrusion.

**Table II Interparticle and Intraparticle Intrusion Volumes**

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

The values in parentheses are the percentile figures.