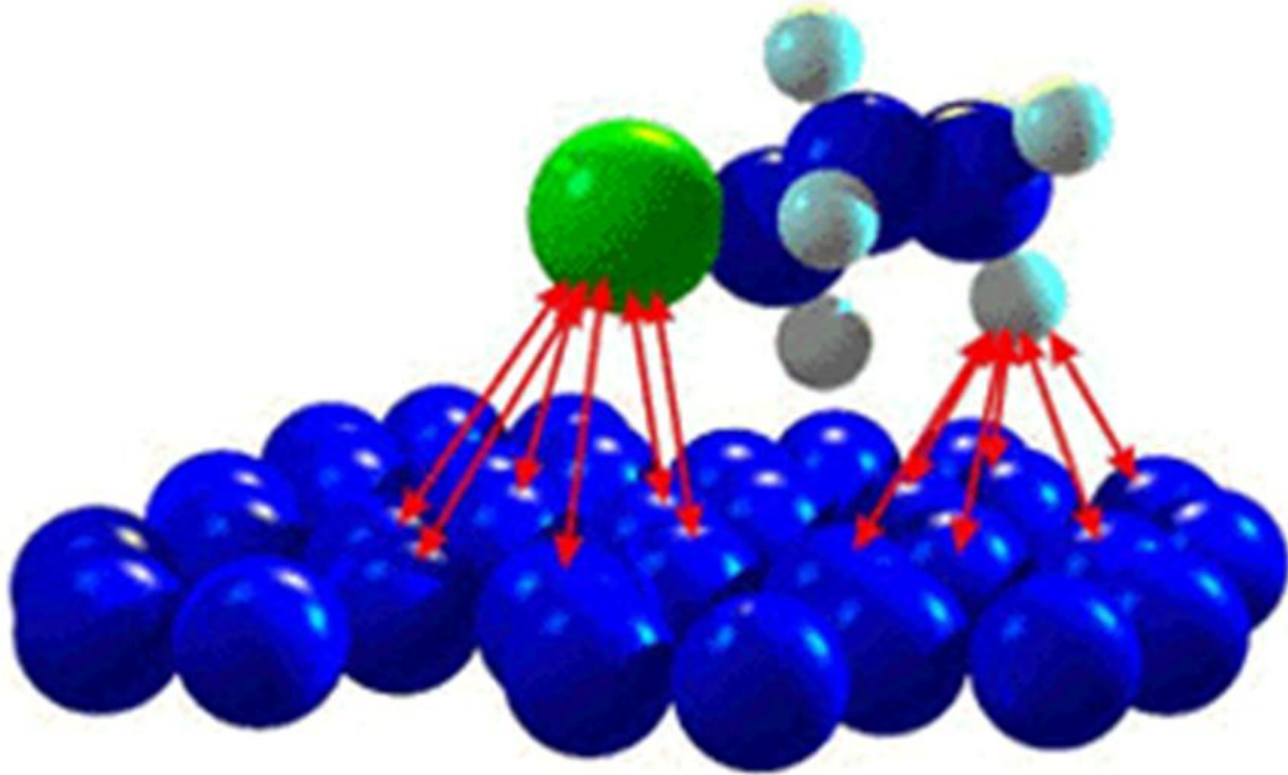


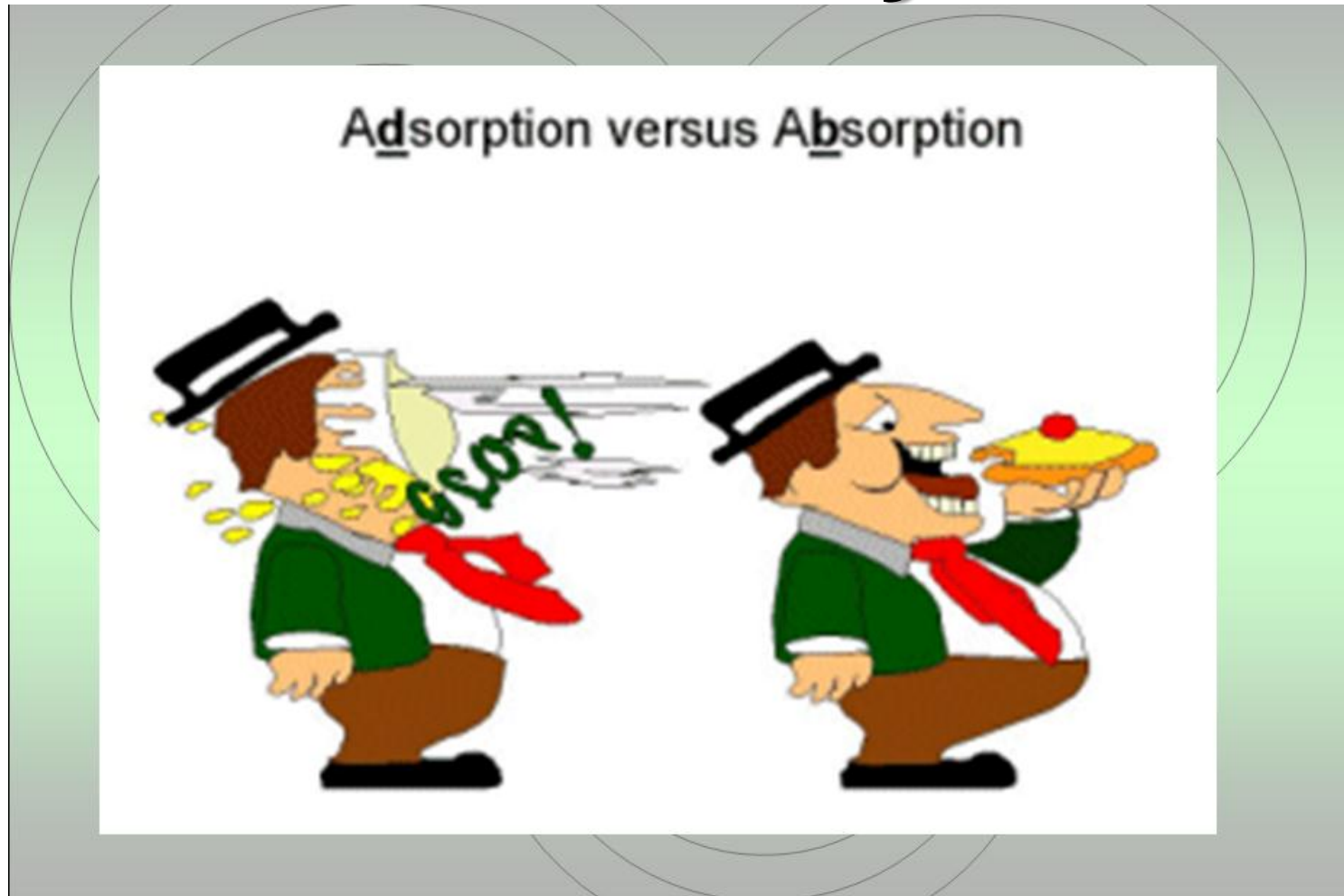
# Adsorção em interfaces sólido/solução

# Adsorção em interfaces sólido/solução



Adsorptive Forces

# Adsorção em interfaces sólido/solução

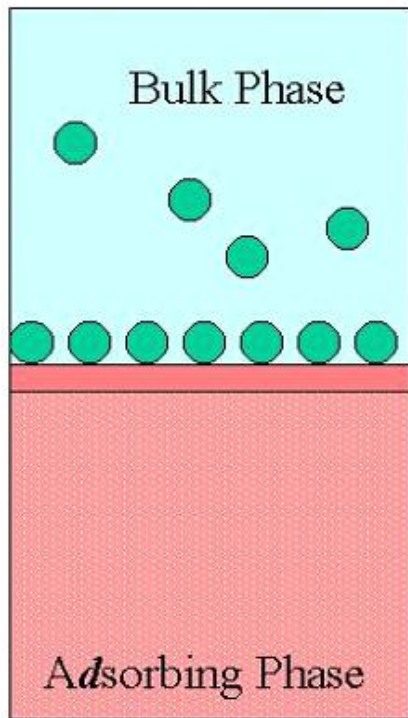


**Adsorção vs Absorção**

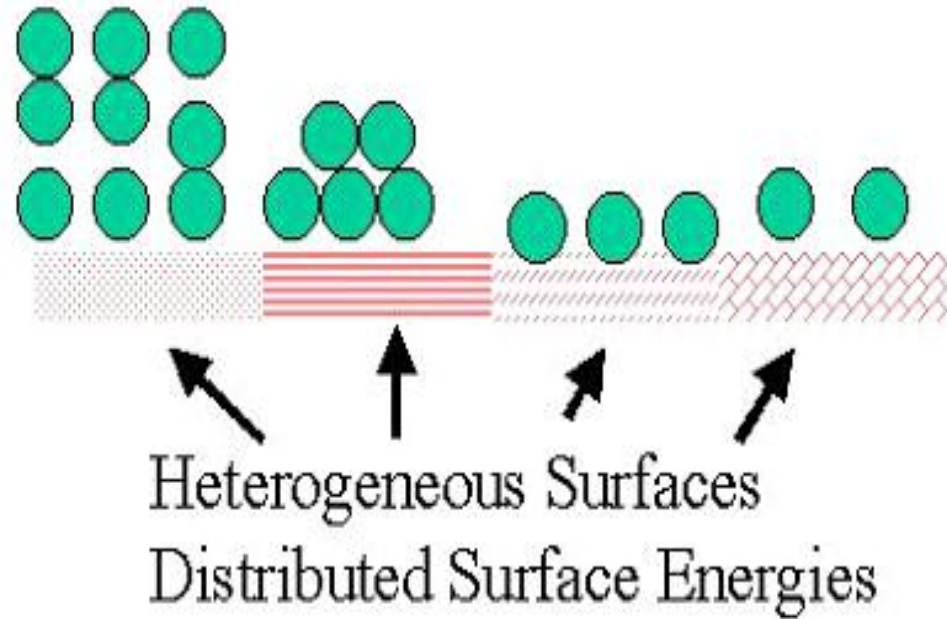
# Adsorção em interfaces sólido/solução

- Muitos processos químicos de adsorção ocorrem com migração do **adsorbato (espécie em solução)** para os sítios mais internos do **adsorvente (sólido)**.
- Atualmente, o termo mais correto, que engloba processos de adsorção e absorção é o termo **SORÇÃO (SORPTION)**.
- O termo **DESSORÇÃO (DESORPTION)** é utilizado quando ocorre a saída do adsorbato dos **sítios de adsorção (locais onde ocorrem as interações)**.

# Adsorção em interfaces sólido/solução



Homogeneous  
Surface. Constant  
Energy



Heterogeneous Surfaces  
Distributed Surface Energies

# Adsorção em interfaces sólido/solução

## Etapas que compõem um processo cinético na interface sólido/solução:

1. transport in the bulk solution;
2. diffusion across the film surrounding the sorbent particles;
3. diffusion in the pores of the sorbent;
4. sorption and desorption on the solid surface viewed as a kind of chemical reaction.

# Adsorção em interfaces sólido/solução

## Dinâmica dos processos de adsorção – Cinética de adsorção

- A metodologia de adsorção por **“Batch”** (**agitação contínua**) utiliza um sistema fechado, contendo uma quantidade bem definida de uma solução (tipicamente aquosa) em presença de uma quantidade bem definida do material sólido (adsorvente).
- À medida que aumenta o tempo de contato adsorvente/solução, os sítios de adsorção são ocupados progressivamente.
- A ocupação efetiva dos sítios depende de vários fatores.

# Adsorção em interfaces sólido/solução

Como se estuda a cinética de adsorção de processos em interfaces sólido/solução ?

Pela construção de ISOTERMAS DE ADSORÇÃO  
(ADSORPTION ISOTHERMS; SORPTION ISOTHERMS)

## Review

Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, **Applied Geochemistry** 22 (2007) 249–275.



# Cinética de adsorção

Principais tipos e características de isothermas de adsorção (sorção):

Calculo da quantidade adsorvida em estudos cinéticos em interfaces Sólido/solução:

$$Q_t = \frac{(C_i - C_t) \cdot V}{m}$$

$$Q = \int_0^V \frac{(C_0 - C_e)}{m} dV$$

$Q_t$  = Quantidade adsorvida do adsorvente (**mg (adsorb.) /g (adsorv.)** ou **mol (adsorb.) /g (adsorv.)**)

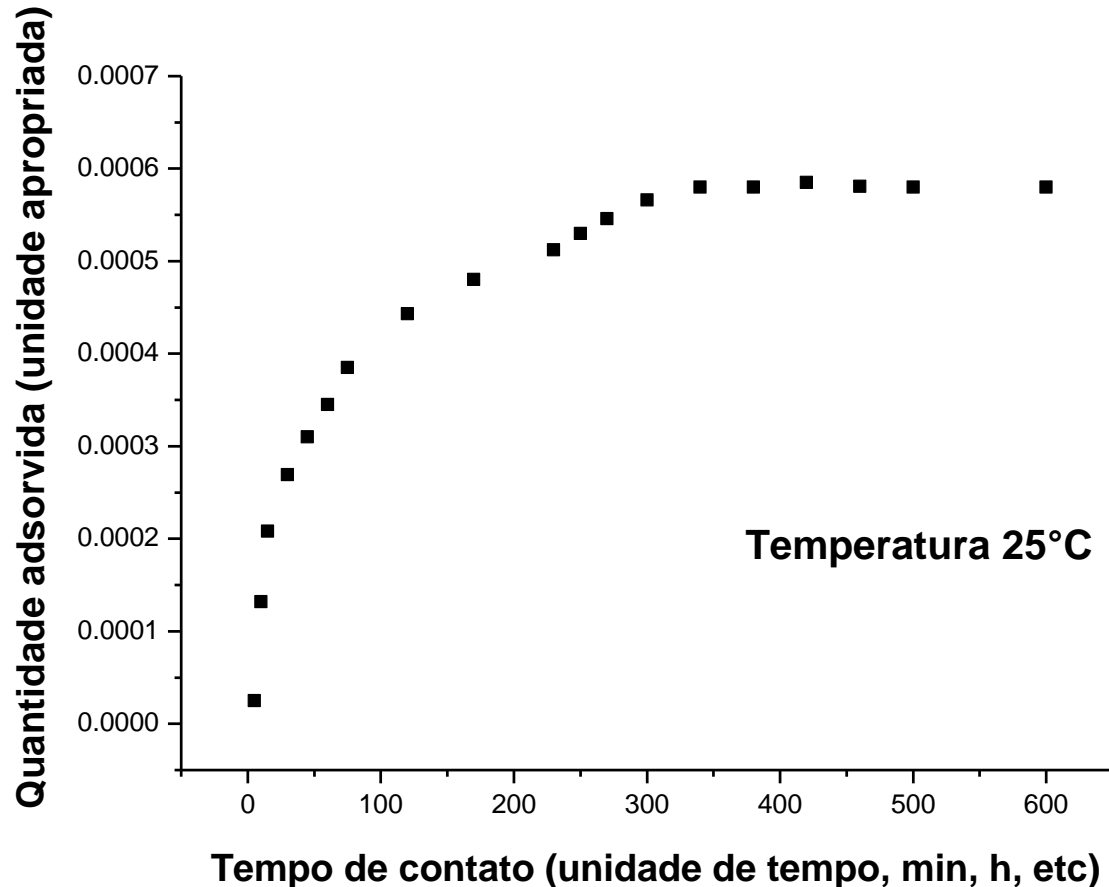
$C_i$  = Concentração inicial do adsorbato em solução (**mg/L ou mol/L**).

$C_t$  = Concentração do adsorbato em solução após um determinado tempo de contato (**mg/L ou mol/L**).

$V$  = Volume da solução (**L**)

$m$  = massa do adsorvente (**g**)

# Cinética de adsorção



**Exemplo de uma curva cinética de adsorção na interface sólido/solução**

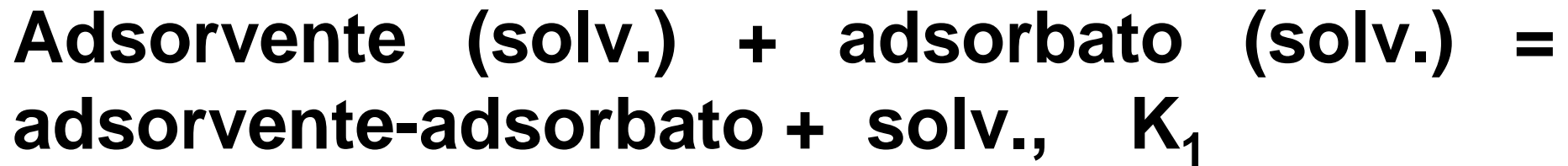
# Cinética de adsorção

**Quais os principais fatores que influenciam na cinética de adsorção sólido/solução ?**

# Cinética de adsorção

## 1- Concentração inicial do adsorbato em solução

De forma genérica, a adsorção se estabelece até se que uma certa fração de sítios disponíveis sejam ocupados, até atingir o equilíbrio:



# Cinética de adsorção

## 1- Concentração inicial do adsorbato em solução

Quando se aumenta a concentração inicial da solução, uma quantidade maior de sítios de adsorção é ocupada, deslocando-se o equilíbrio para a direita, levando o sistema para uma nova condição de equilíbrio,  $K_2, K_3, \dots$

O aumento da concentração inicial supera a resistência à transferência de massa da solução para a fase sólida.

# Cinética de adsorção

## 1- Concentração inicial do adsorbato em solução

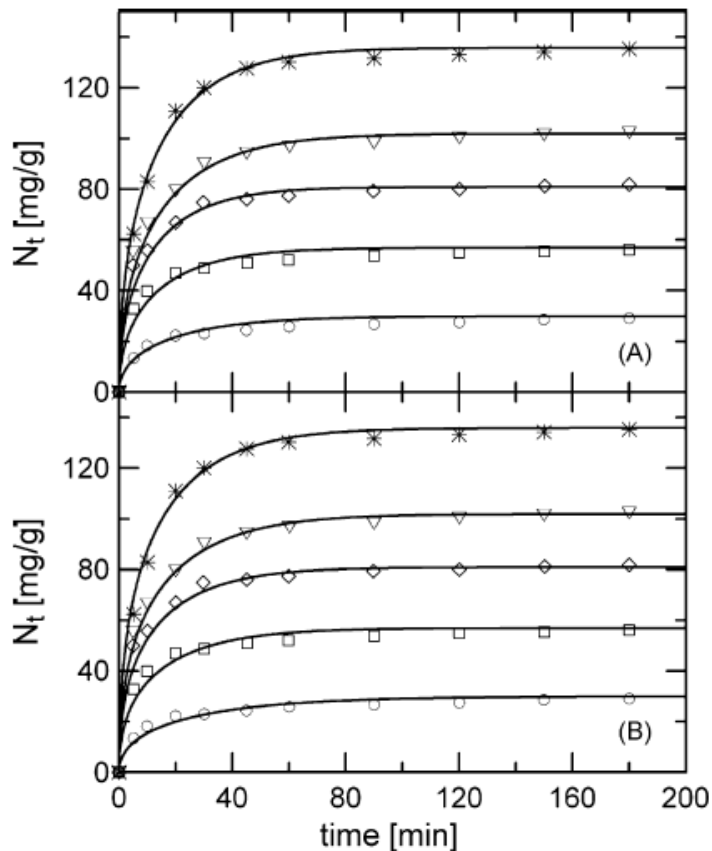


Fig. 15. Kinetics of MCB adsorption on peat, studied at the five different solute initial concentrations:  $c^{(in)} = 50 \text{ mg dm}^{-3}$  ( $\circ$ ),  $c^{(in)} = 100 \text{ mg dm}^{-3}$  ( $\square$ ),  $c^{(in)} = 150 \text{ mg dm}^{-3}$  ( $\diamond$ ),  $c^{(in)} = 200 \text{ mg dm}^{-3}$  ( $\nabla$ ) and  $c^{(in)} = 300 \text{ mg dm}^{-3}$  (\*). The theoretical kinetic isotherms (—) plotted in the panel (A) were calculated from Eq. (28) by using the parameters determined from the equilibrium Langmuir adsorption isotherm (3), whereas those plotted in the panel (B) were calculated from Eqs. (9), (12) and (13) in which  $\alpha = 1$ . The assumed values of  $K_{1s}$  and  $D_0 \pi^2/r^2$  parameters are collected in Table 1.

# Cinética de adsorção

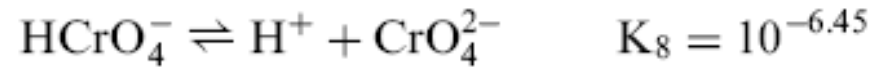
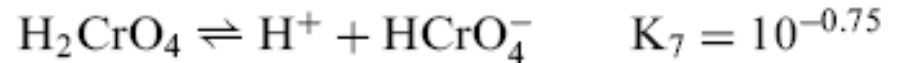
## 2- Valor do pH da solução

O pH da solução afeta a carga dos sítios de adsorção do adsorvente, seus graus de ionização, o tipo e a quantidade do adsorbato em solução.

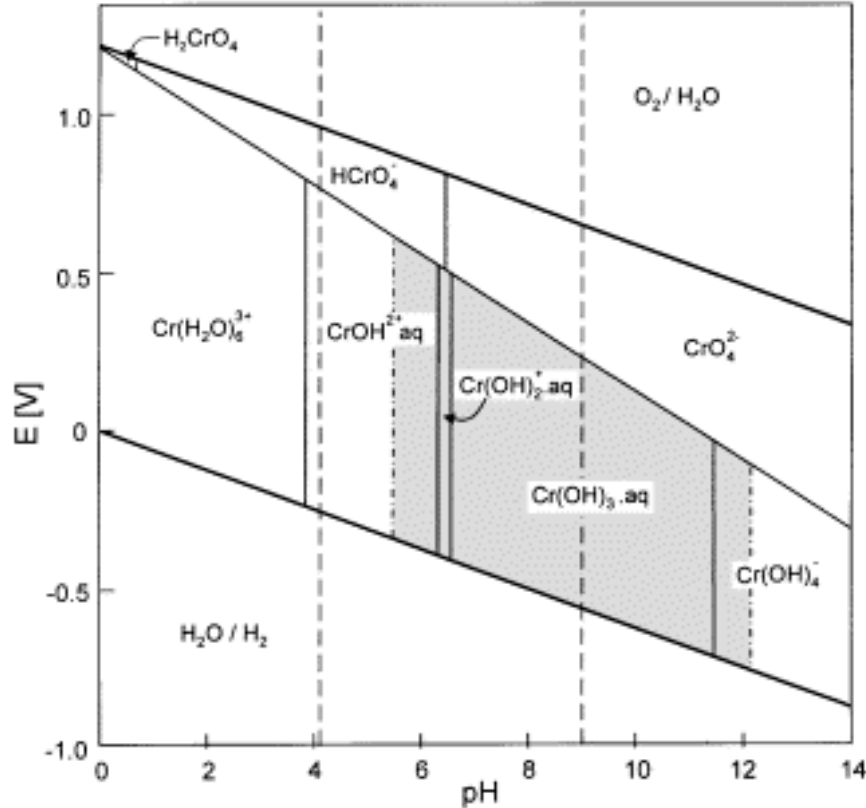
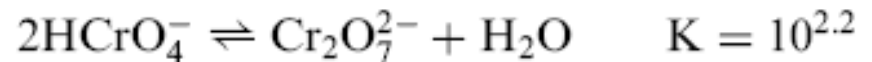
Na maioria dos casos, as adsorbatos estão presentes no meio aquoso na forma de cátions ou ânions.

# Cinética de adsorção

Cr(VI) forms several species, the relative proportions of which depend on both pH and total Cr(VI) concentration.



In the pH between 1 and 6  $\text{HCrO}_4^-$  is the predominant form up to the Cr(VI) concentration  $10^{-2}$  mol/L when it starts to condense yielding the orange-red dichromate ion.



A simplified Pourbaix diagram for chromium (Cr) species dominating in diluted aerated aqueous solutions in the absence of any complexing agents, other than  $\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{OH}^-$ . The broken vertical lines represent the normal pH range in natural waters, whereas the grey zone shows the domain of  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (s) stability for  $10^{-6}$  mol/L of total Cr.

J. Kotas, Z. Stasicka, Environmental Pollution, 107 (2000) 263 – 283.

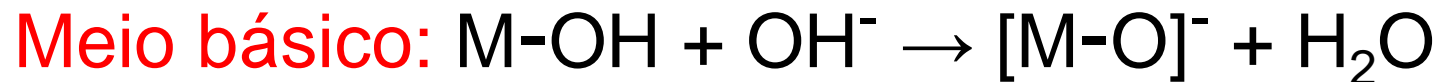


# Cinética de adsorção

## 2- Valor do pH da solução

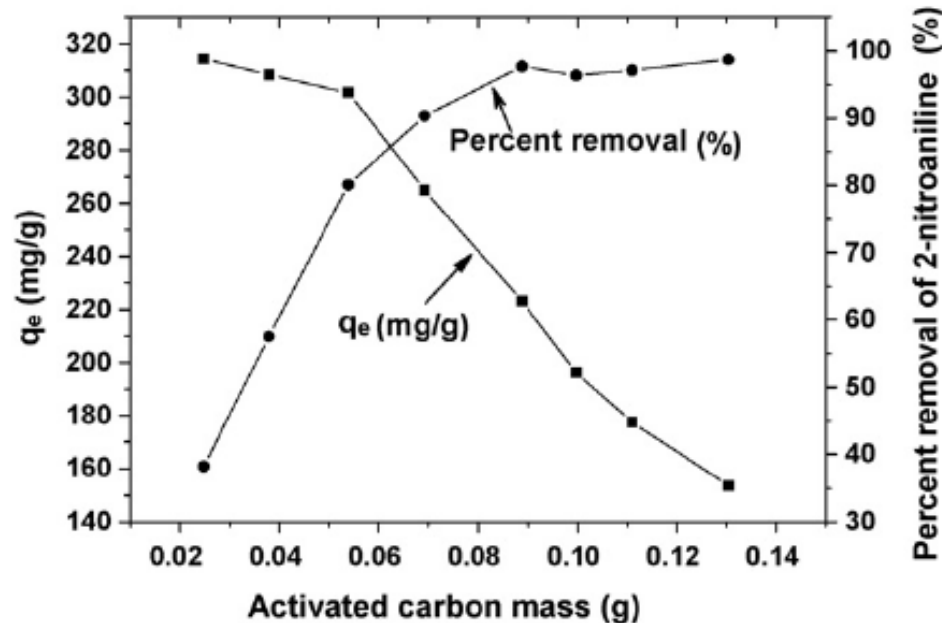
Espécies aniônicas são adsorvidas, preferencialmente, quando o pH do meio é baixo (tipicamente  $< 6$ ), pois os sítios de adsorção encontram-se protonados e, conseqüentemente, com cargas residuais positivas.

Espécies catiônicas são adsorvidas em pH's  $> 7$ , devido à deposição de íons  $\text{OH}^-$  ou desprotonação dos sítios de adsorção.



# Cinética de adsorção

## 4- Massa do adsorvente



$$q_e = \frac{(C_i - C_t) \cdot V}{m}$$

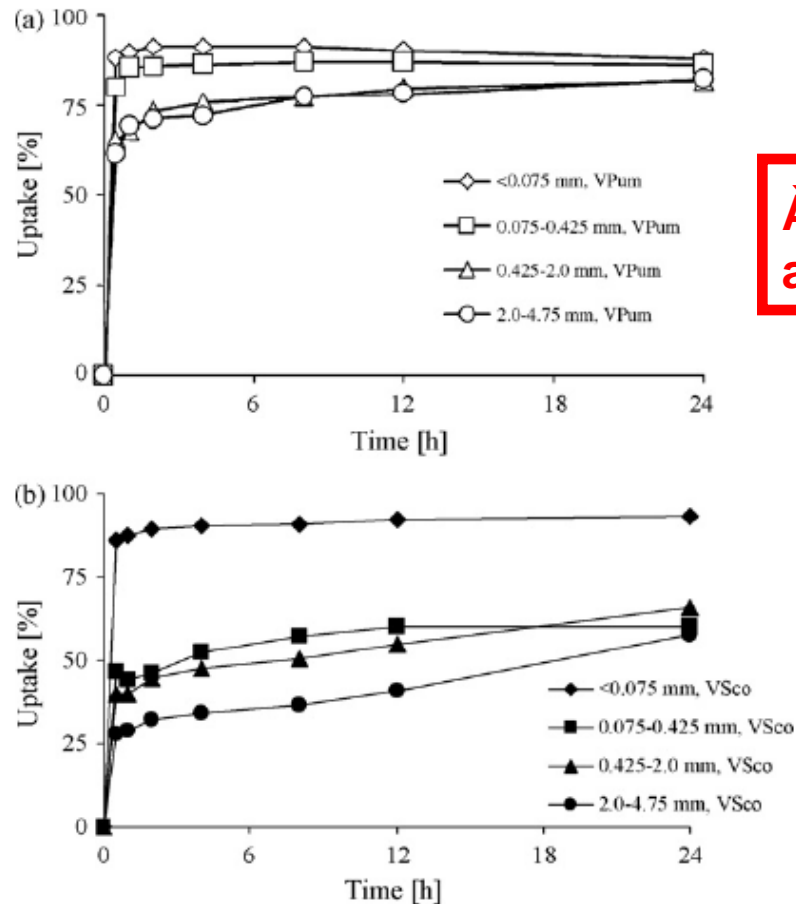
$$\% \text{ Remoção} = ((C_i - C_t) / C_i) \times 100$$

Fig. 5. Effect of adsorbent mass on adsorption ( $V_0 = 100$  mL;  $C_0 = 200$  mg/L;  $T = 25^\circ\text{C}$ ; adsorbent mass = 0.0200–0.1300 g/100 mL; contact time = 24 h; pH 7).

Fig. 5 shows the effect of adsorbent mass on the adsorption. The results showed that **increasing the carbon mass increased the percent removal ( $R\%$ ) but decreased the adsorption capacity**. There are **two factors**, which can contribute to this adsorbent mass effect: (i) as the dosage of adsorbent is increased, the adsorption sites remain unsaturated during the adsorption reaction leading to drop in adsorption capacity; (ii) the aggregation/agglomeration of adsorbent particles at higher mass, which would lead to a decrease in the surface area and an increase in the diffusional path length.

# Cinética de adsorção

## 5- Tamanho das partículas do adsorvente



À medida que o tamanho das partículas aumenta, diminui a quantidade adsorvida.

**Fig. 5.** (a) Effect of particle size on the adsorption of Cd(II) by VPum (operative conditions— $C_0$ :  $2\text{ mg L}^{-1}$ ; time: 0–24 h; particle size: silt–coarse; adsorbent/solution ratio: 1:20; pH 5). (b) Effect of particle size on the adsorption of Cd(II) by VSco (operative conditions— $C_0$ :  $2\text{ mg L}^{-1}$ ; time: 0–24 h; particle size: silt–coarse; adsorbent/solution ratio: 1:20; pH 5).

# Cinética de adsorção

## 6- Velocidade de agitação

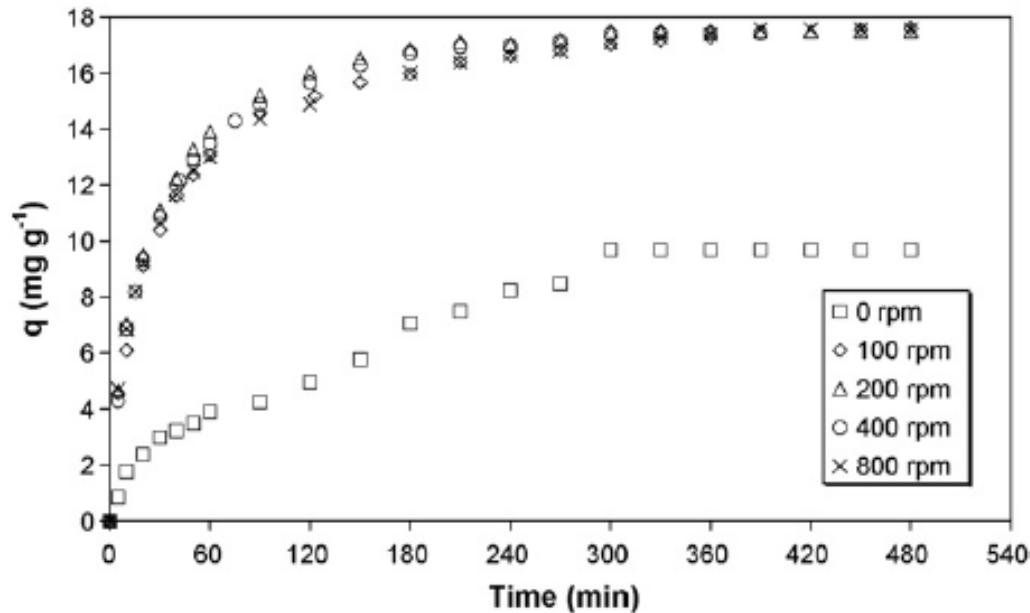


Fig. 6. Effect of agitation speed on the sorption of malachite green by the leaves of plane tree.

**A velocidade de agitação apresenta pouca influência na quantidade adsorvida.**

# Cinética de adsorção

## 7 – Temperatura do meio de adsorção

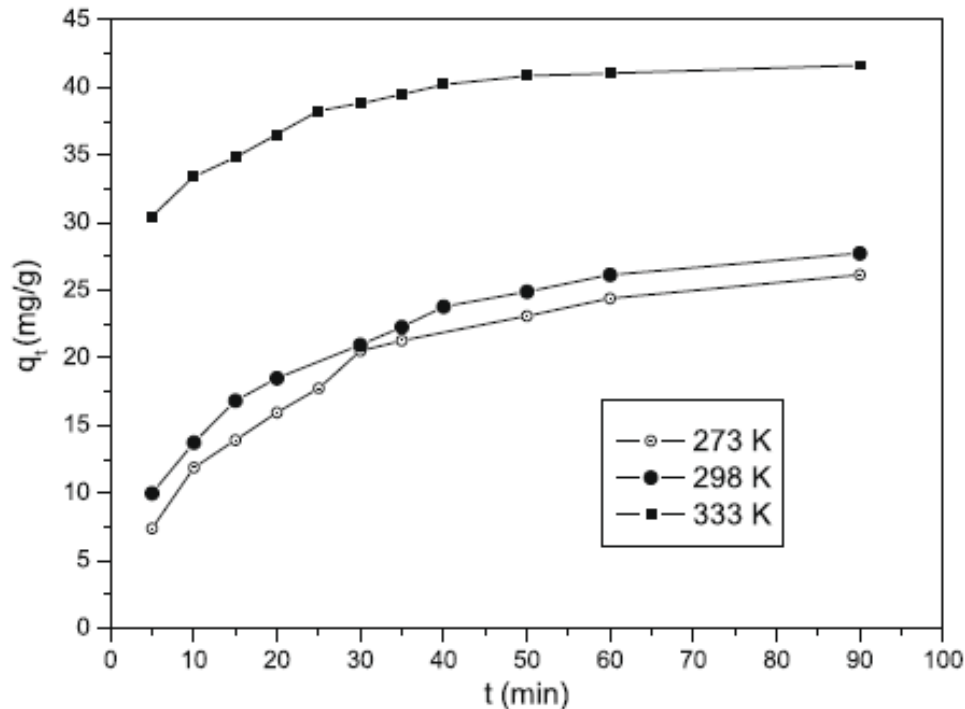


Fig. 3. Kinetic analysis of temperature effect (MB = 20 mg/L, CNTs = 15 mg and pH 7.0).

**A adsorção aumenta com a temperatura = Processo endotérmico**

# Cinética de adsorção

## 7 – Temperatura do meio de adsorção

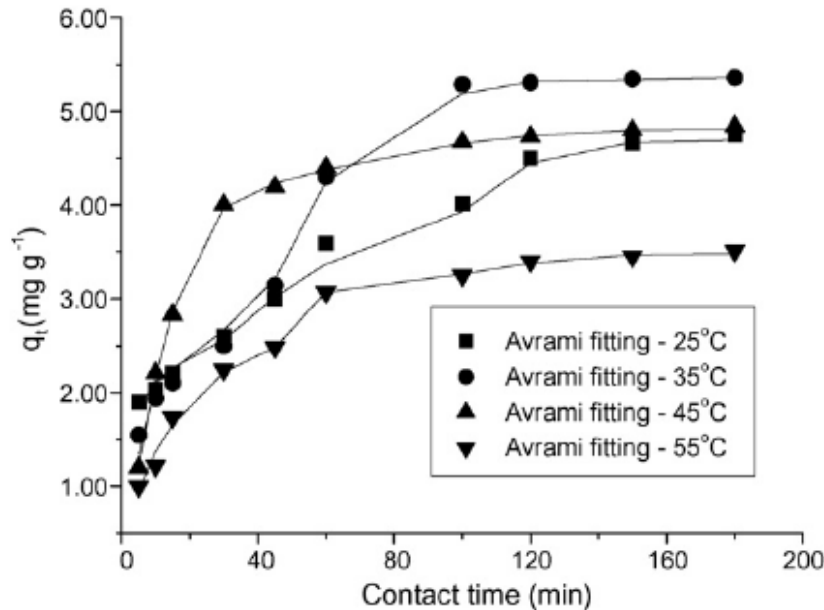


Fig. 8. Comparison of the Avrami model fitting to the yellow-dye adsorption experimental data in the absence of SDS at different temperatures. Experimental data are reported as points and the Avrami calculated data as curves.

**A adsorção diminui com a temperatura = Processo exotérmico**

# Cinética de adsorção

## 7 – Temperatura do meio de adsorção

Via de regra, os processos de adsorção nas interfaces sólido/solução são, em princípio, exotérmicos. Contudo, muitos processos de natureza exotérmica e/ou endotérmica ocorrem simultaneamente.

### Processo exotérmico:

Adsorvente (solv.) + adsorbato (solv.) =  
adsorvente-adsorbato + solv. + calor

### Processo endotérmico:

Adsorvente (solv.) + adsorbato (solv.) + calor =  
adsorvente-adsorbato + solv.

# Cinética de adsorção

## 7 – Temperatura do meio de adsorção

As quantidades adsorvidas aumentam com a temperatura quando:

**A- Ocorre extensa difusão do adsorbato para os poros menores do adsorvente.**

Termodinamicamente, a difusão necessita retirar energia do ambiente para que as moléculas do adsorbato ganhem energia suficiente para que a difusão ocorra apreciavelmente. **Quanto maior for a magnitude da difusão, maior será a contribuição endotérmica no processo de adsorção.**



# Cinética de adsorção

## 7 – Temperatura do meio de adsorção

**E/OU**

**B- O adsorbato e os sítios de adsorção possuem energias de solvatação muito elevadas.**

Para que haja aproximação efetiva para que ocorra adsorção, é preciso que parte das moléculas que solvatam os sítios de adsorção e que estão nas esferas mais próximas do adsorbato sejam removidas.

Termodinamicamente, esse processo também necessita retirada de energia do sistema para que ocorra efetivamente. **Quanto maiores forem as energias de solvatação dos sítios de adsorção e das moléculas solvatantes do adsorbato, maior será a contribuição endotérmica no processo de adsorção.**