

ADSORBIMENTO

Fase liquida acquosa mobile e fase solida immobile

- bilancio di massa:

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = -\nabla \cdot J_C \quad \text{incognite: } C_t \text{ e } J_C$$

- concentrazione totale:

$$C_t = \lambda C_L + \rho_b W_a \quad \text{incognite: } C_L \text{ e } W_a$$

- flusso fase liquida

$$J_C = C_L q - D_{d.idro.} \nabla C_L$$

Si hanno 4 incognite e 3 relazioni.

Manca una equazione che leghi W_a a C_L
Sarà una legge di ripartizione tra fase liquida e la fase solida
(equazione di adsorbimento)

sorption \Rightarrow tutti i processi che determinano uno scambio di massa tra le fasi presenti in un sistema (liquida, solida, gassosa).

sorption da una soluzione su un mezzo poroso

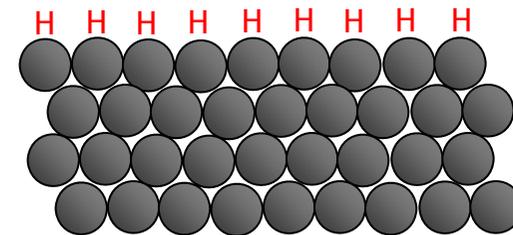
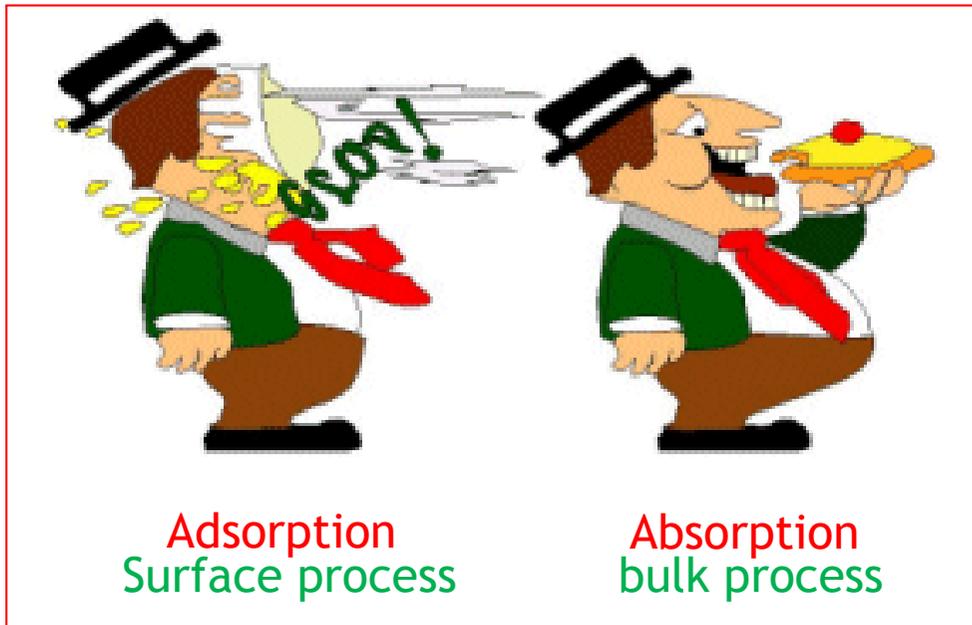
\Rightarrow i soluti che subiscono *sorption* sono definiti “sorbati”

\Rightarrow la fase solida è definita “fase sorbente”

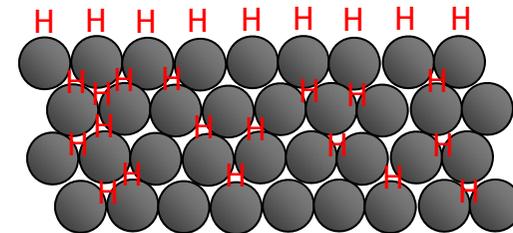
due tipologie di processi di *sorption*:

- ❖ ***absorption* (assorbimento)** quando il soluto può penetrare nella fase solida anche per parecchi nanometri (quantitativamente poco significativi)
- ❖ ***adsorption* (adsorbimento)** se il soluto si accumula solo all’interfaccia tra soluzione e matrice adsorbente

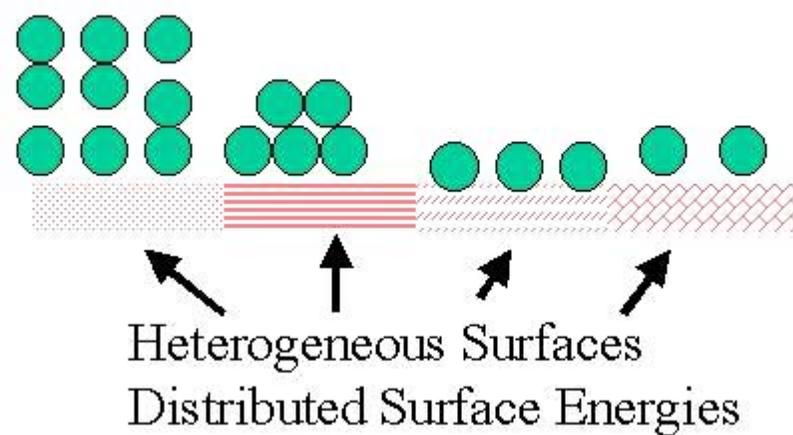
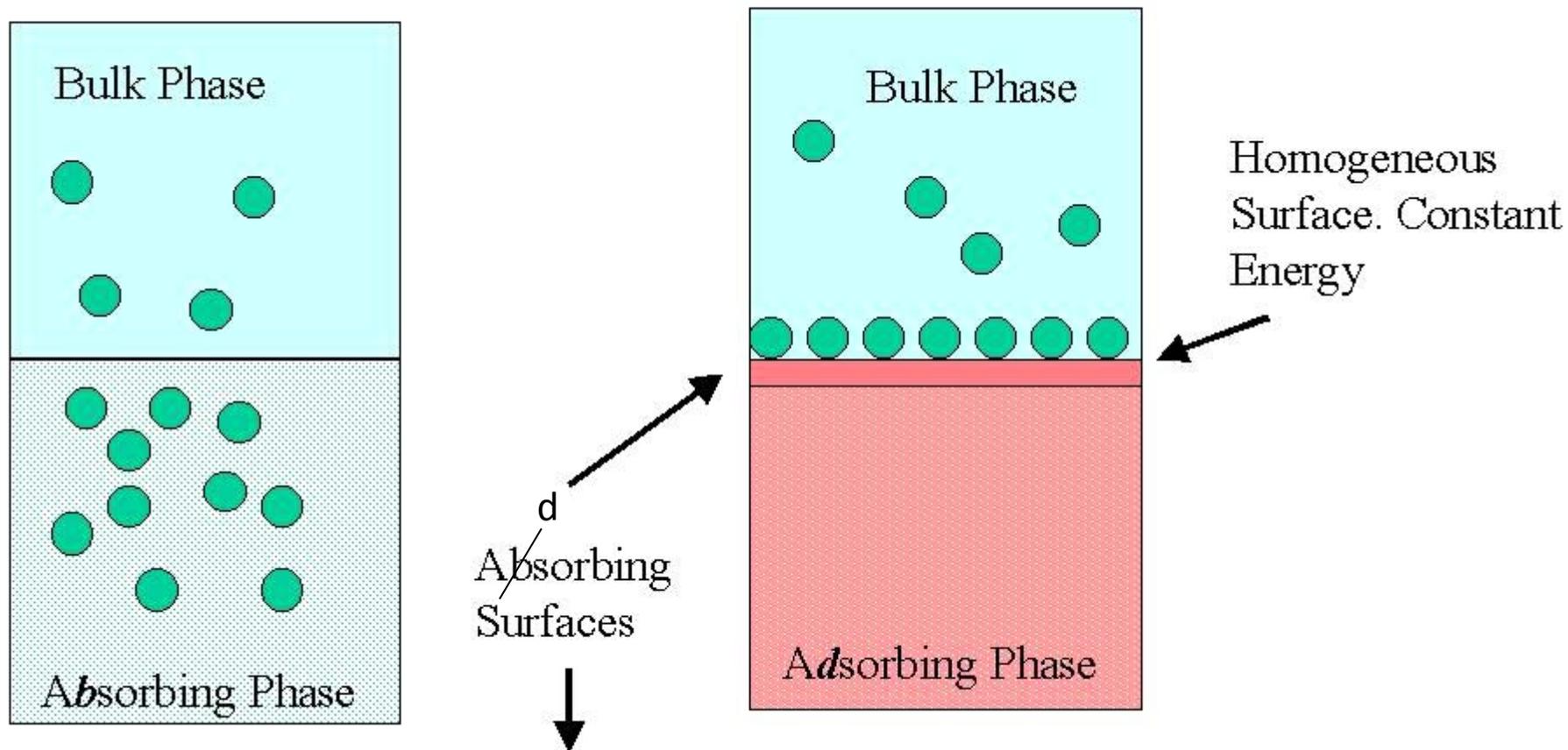
Adsorption versus Absorption



H_2 adsorption on
palladium



H_2 absorption \rightarrow
palladium hydride



Nomenclature

Substrate or adsorbent: surface onto which adsorption can occur.

example: catalyst surface, activated carbon, alumina

Adsorbate:

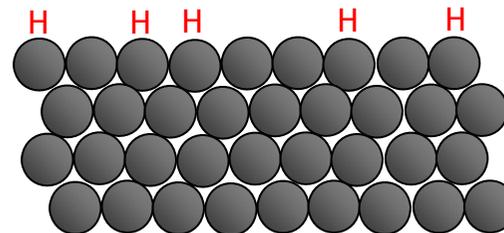
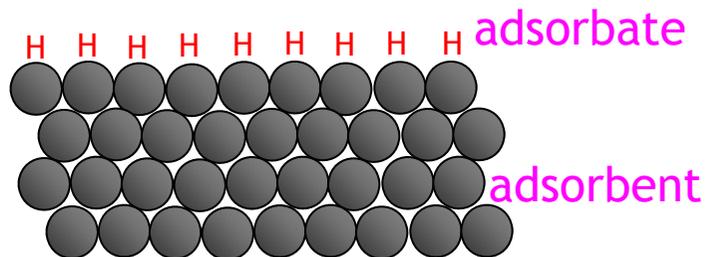
example: nitrogen, hydrogen, carbon monoxide, water

Adsorption: the process by which a molecule or atom adsorb onto a surface of substrate.

Coverage: a measure of the extent of adsorption of a specie onto a surface

Exposure: a measure of the amount of gas the surface had been exposed to
(1 Langmuir = 10^{-6} torr s)

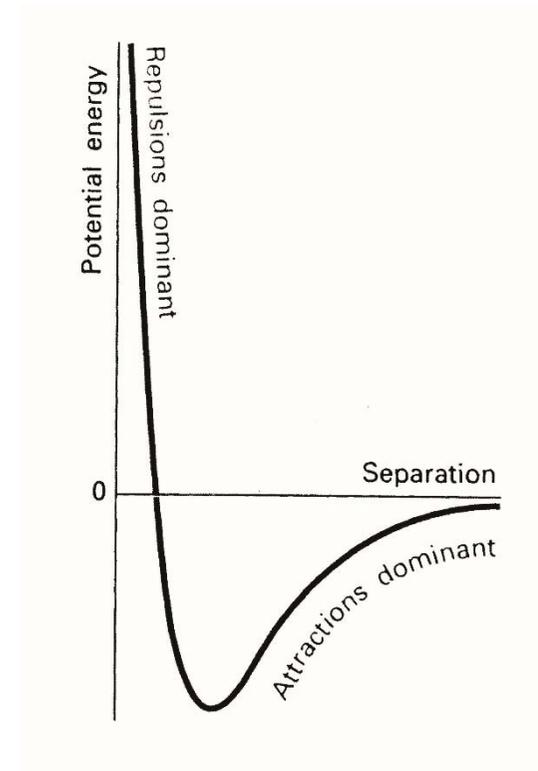
coverage θ = fraction of surface sites occupied



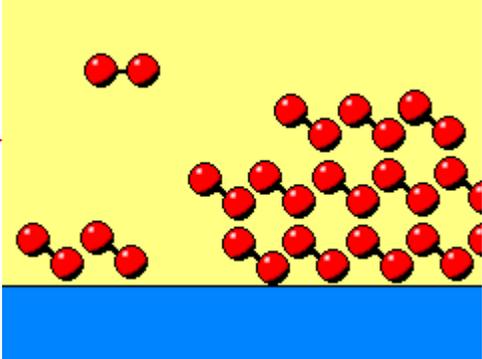
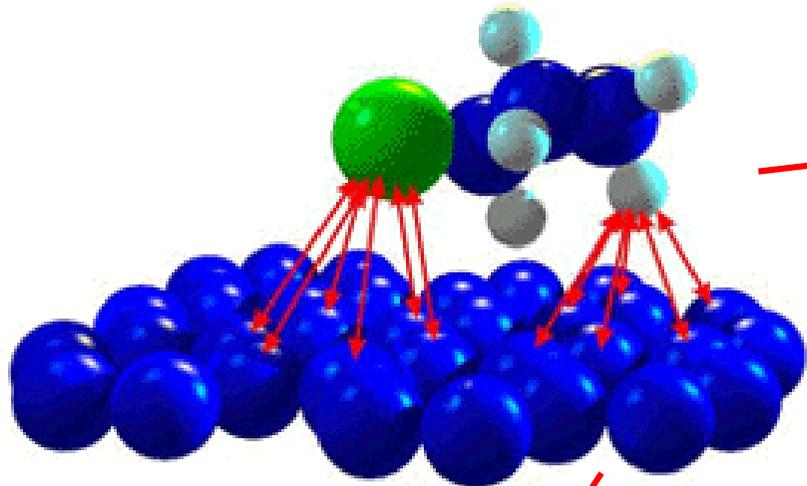
I fenomeni di adsorbimento possono controllare il **comportamento e la distribuzione** di composti organici e inorganici nelle acque e nel suolo:

- ritardare la dissoluzione nella falda di inquinanti del suolo;
- ridurre la biodisponibilità per le piante;
- influenzarne la velocità di biodegradazione.

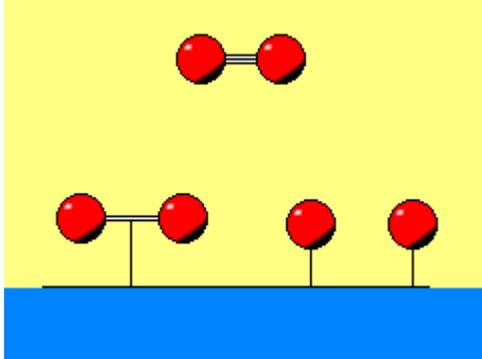
I processi di adsorbimento sono il risultato di **forze di tipo attrattivo e repulsivo** tra **soluto, solvente e fase solida** di tipo differente.



Types of Adsorption Modes



Physical adsorption or physisorption



Chemical adsorption or chemisorption

Tipo di adsorbimento e interazioni caratteristiche

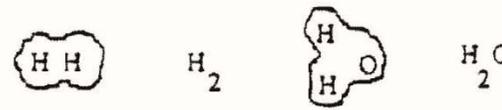
Rappresentazione dell'interazione

Range di interazione

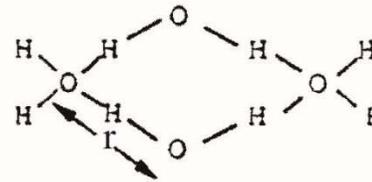
CHIMICO o **specifico**

covalente

monostrato



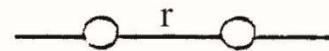
legame idrogeno



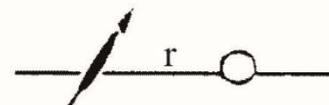
FISICO o **non-specifico**

ione-ione

multistrato

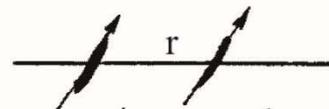


ione-dipolo

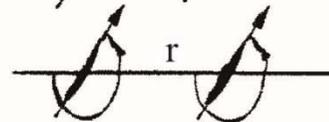


esotermico

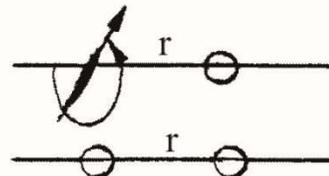
dipolo-dipolo
(coulombiano)



dipolo-dipolo indotto
(energia di Debye)



dipolo istantaneo-dipolo indotto
(energia di dispersione di London)



short range

short range

$1/r$

$1/r^2$

$1/r^3$

$1/r^6$

$1/r^6$

10-100
kcal/mol

1-10
kcal/mol

Diminuzione di Energia Libera, processo spontaneo

$$\Delta G < 0$$

Dopo l'adsorbimento si ha un maggiore ordine $\rightarrow \Delta S < 0$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Di conseguenza $\Delta H < 0$

Processo esotermico

Characteristics of Chemi- and Physisorptions

Properties	Chemisorption	Physisorption
Adsorption temperature	virtually unlimited range	near or below T_{bp} of adsorbate (Xe < 100 K, CO ₂ < 200 K)
Adsorption enthalpy	wide range (40-800 kJmol ⁻¹)	heat of liquifaction (5-40 kJmol ⁻¹)
Crystallographic specificity	marked difference for between crystal planes	independent of surface geometry
Nature of adsorption	often dissociative and irreversible in many cases	non-dissociative and reversible
Saturation	limited to a monolayer	multilayer occurs often
Adsorption kinetic	activated process	fast, non-activated process

Modelli di adsorbimento distinti in

⇒ “modelli di equilibrio” ← ipotesi LEA

⇒ “modelli di non-equilibrio”

LEA - Local Equilibrium Assumption:

a scala microscopica il processo di adsorbimento raggiunge istantaneamente l'equilibrio

⇒ se la concentrazione nella fase fluida non varia, la concentrazione adsorbita rimane costante

⇒ limiti: le **velocità di adsorbimento e desorbimento** devono essere **>> della velocità di flusso** della fase liquida

⇒ vantaggi: semplificazioni concettuali e matematiche - non è necessario considerare parametri microscopici e le equazioni necessarie per la descrizione del fenomeno sono **equazioni algebriche**, i cui parametri possono essere misurati facilmente attraverso studi “batch” in laboratorio.

Modelli all'equilibrio distinti in

⇒ modelli fenomenologici

⇒ modelli meccanicistici

Modelli **fenomenologici**

individuano una dipendenza tra la quantità di soluto adsorbita per unità di massa di fase adsorbente (X/m) e la concentrazione del soluto presente nella fase liquida (C):

⇒ isoterma di adsorbimento

$$X/m = f(C)_T$$

Adsorption Isotherm

Adsorption Isotherm:

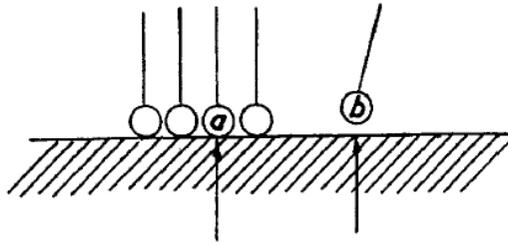
The equilibrium relationship between the amount adsorbed and the pressure or concentration at constant temperature.

Importance of Classification

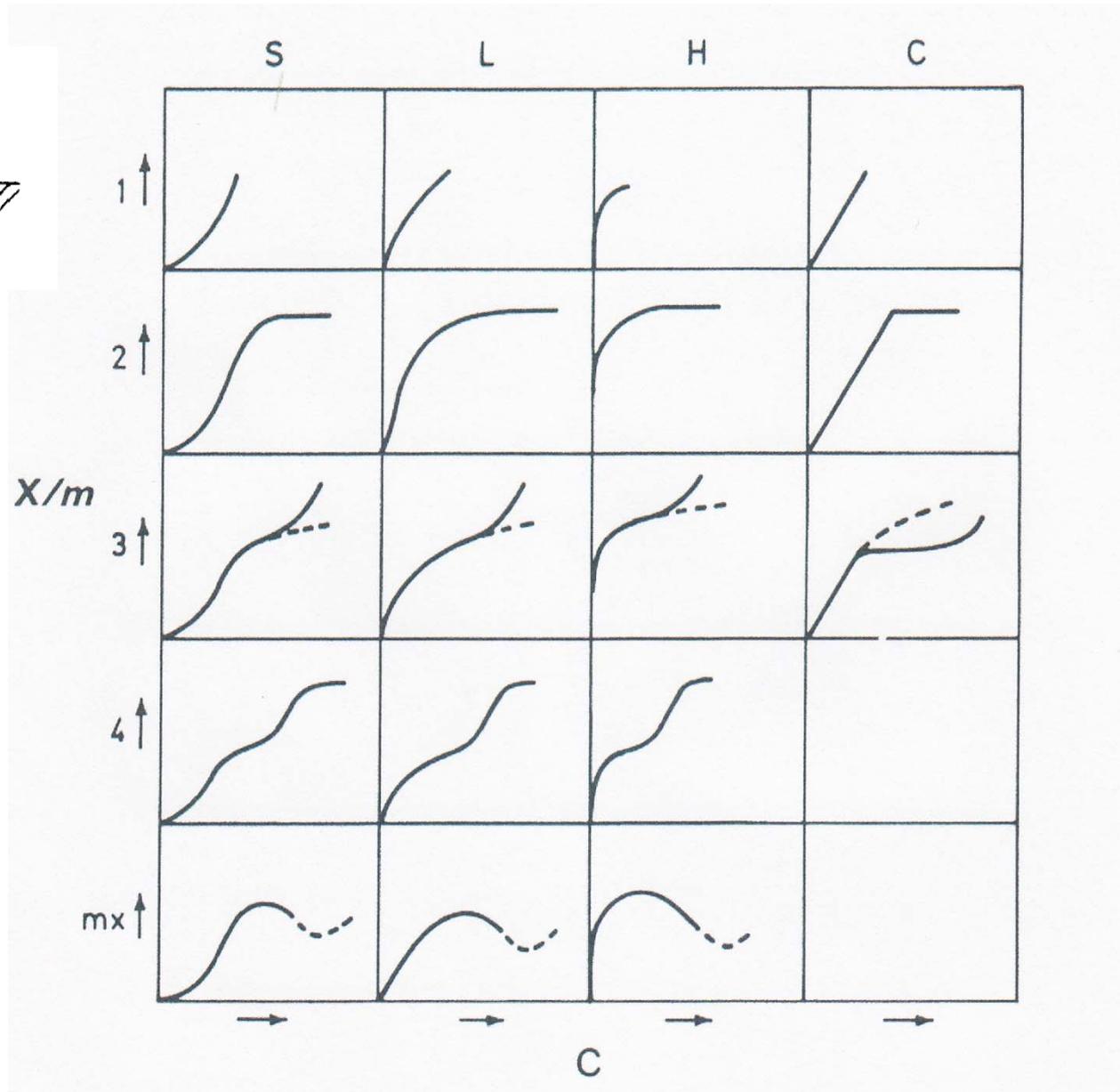
Providing an efficient and systematic way for theoretical modeling of adsorption and adsorbent characteristics determination

$$X/m = f(C)_T$$

Adsorption Isotherm Giles Classification



- Superficie - soluto
- Superficie - solvente
- Soluto - soluto
- Solido - solido
- Soluto - solvente

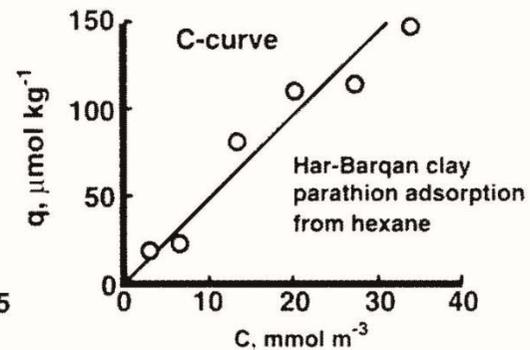
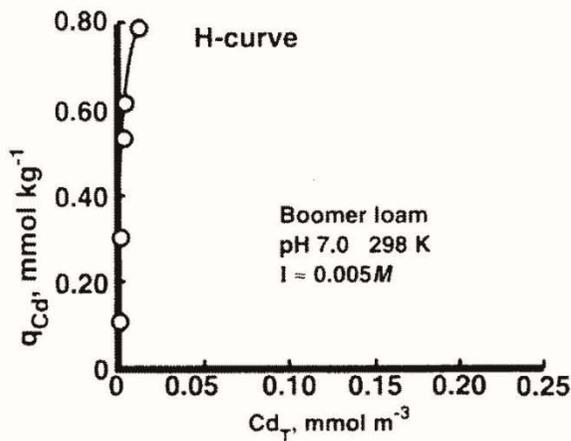
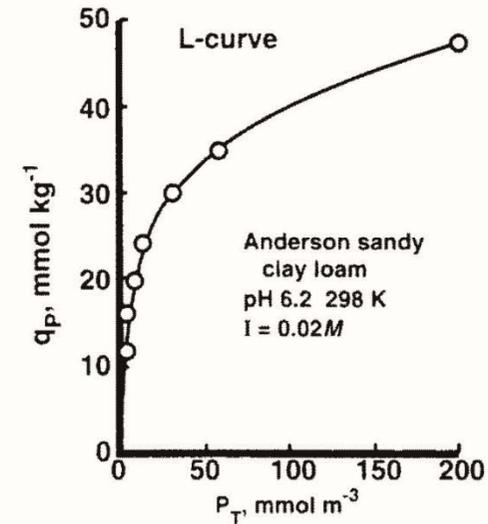
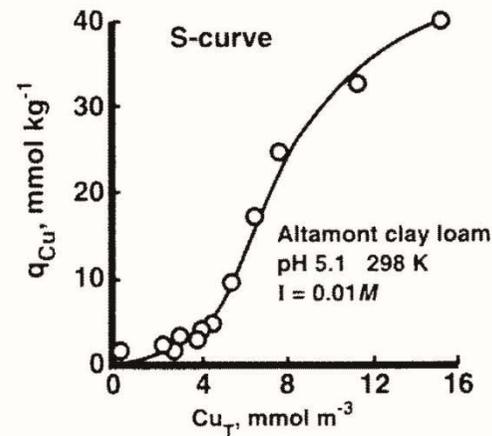


isoterme sperimentali:

4 classi (S, L, H, C)

e 5 sottogruppi

- ❖ curvatura **verso l'alto** \Rightarrow interazione superficie-soluto meno forte di quella soluto-soluto e soluto-solvente.
- ❖ curvatura **verso il basso** \Rightarrow interazioni superficie-soluto più forti di quelle soluto-soluto e superficie-solvente;
- ❖ andamento **lineare** \Rightarrow partizione costante del soluto tra soluzione e superficie sorbente;



Isoterma lineare ⇔ partizione

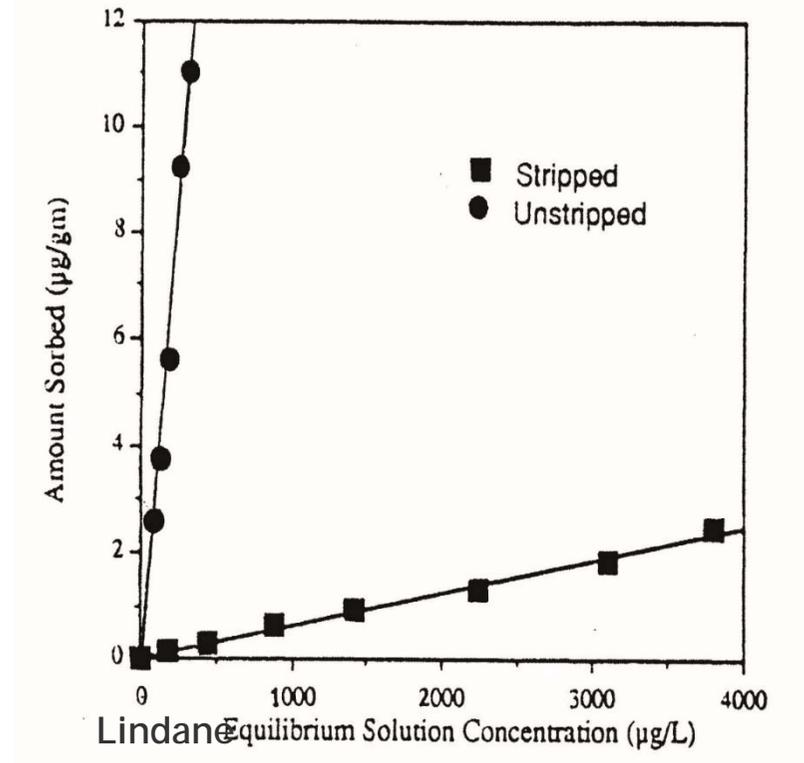
$$X/m = K_D C_l \quad K_D = \text{coefficiente di distribuzione}$$

$$C_a = K_p C_l \quad K_p = \text{coefficiente di partizione} \\ \text{(adimensionale)}$$

- ❖ per molecole **organiche neutre** relativamente non-polari
- ❖ per sistemi **sufficientemente diluiti**

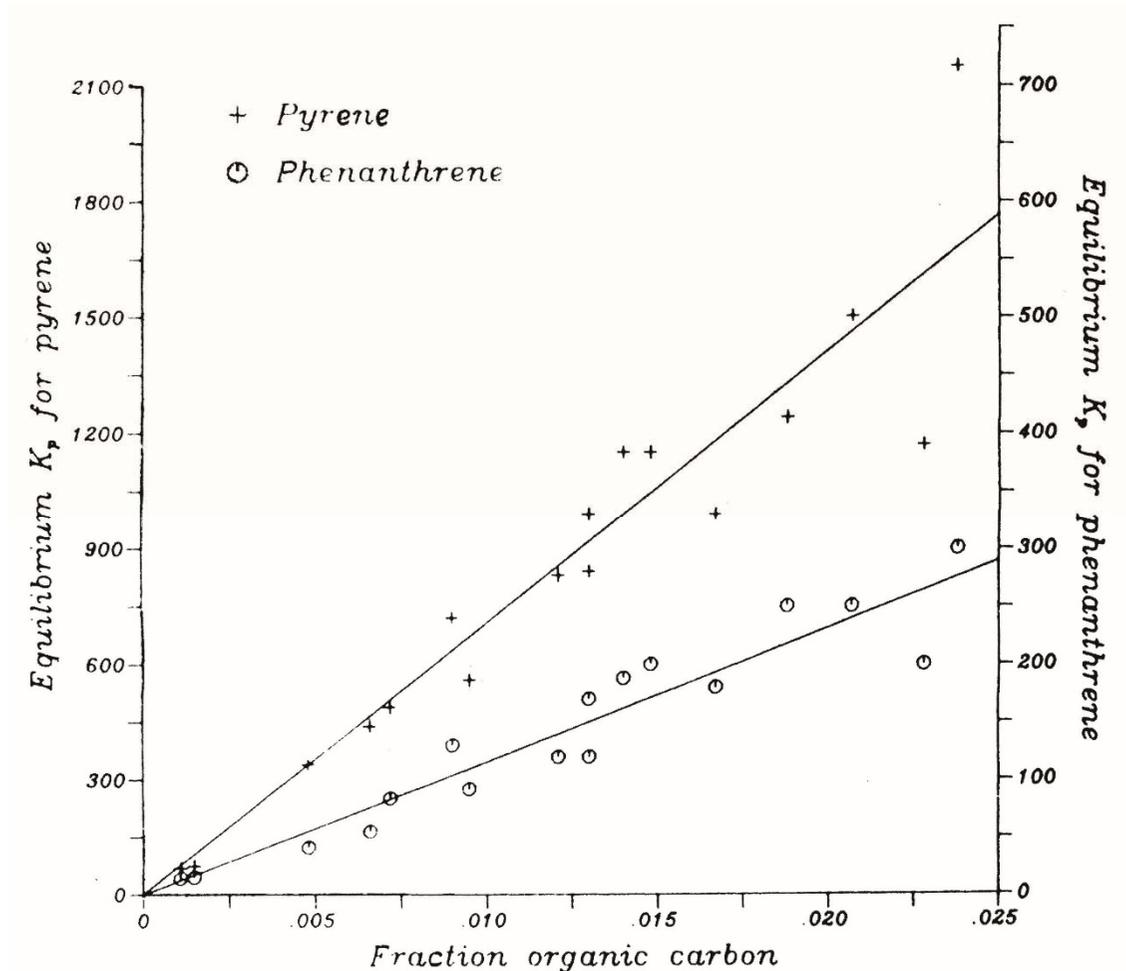
($C < 10^{-5}$ M o pari alla metà della solubilità in acqua del composto)

- ❖ valori di K_p dipendono fortemente dal contenuto di carbonio organico del suolo considerato



coefficiente di adsorbimento indipendente dalla natura del suolo

$$K_p = f_{oc} K_{oc}$$



❖ pendenza $\Rightarrow K_{oc}$

❖ intercetta $\approx 0 \Rightarrow$
esclusi contributi
significativi dovuti
alla frazione
inorganica

K_{oc} non varia al variare del tipo di suolo

⇒ adsorbimento non specifico (interazioni di tipo van der Waals)

adsorbimento di molecole idrofobiche sulla materia organica del suolo ⇔ **partizione** del soluto tra la **fase acquosa** e un **solvente organico** non miscibile con l'acqua



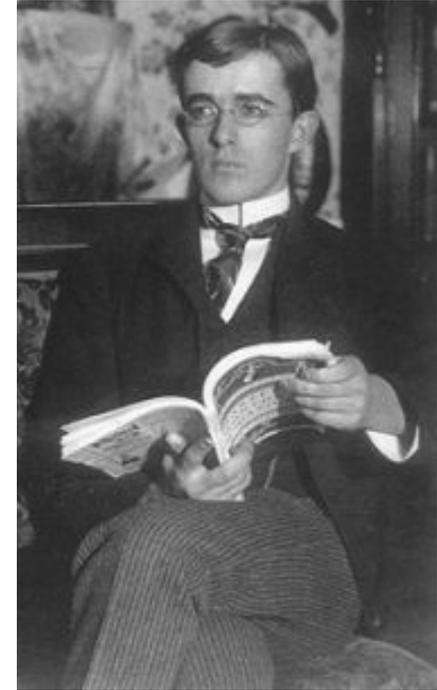
relazioni tra

K_{oc} e K_{ow}

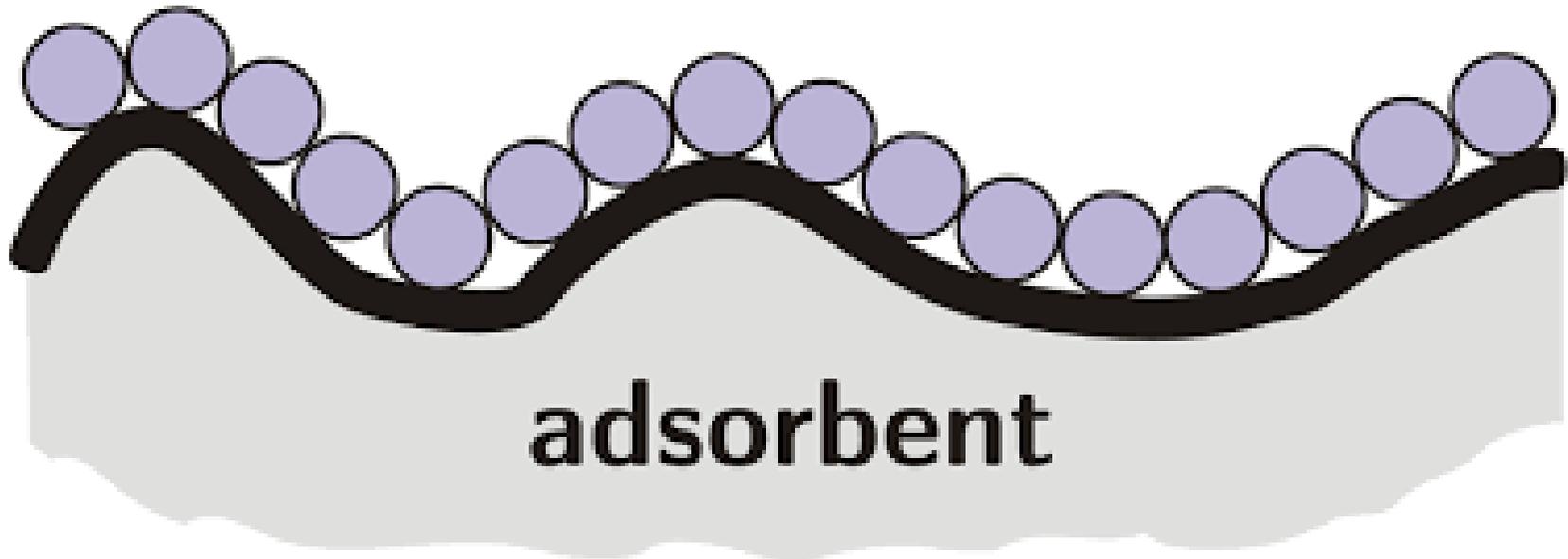
Equation ^b	No. ^c	r^2 ^d	Chemical classes represented
$\log K_{oc} = 0.544 \log K_{ow} + 1.377$	45	0.74	Wide variety, mostly pesticides
$\log K_{oc} = 0.937 \log K_{ow} - 0.006$	19	0.95	Aromatics, polynuclear aromatics, triazines, and dinitroaniline herbicides
$\log K_{oc} = 1.00 \log K_{ow} - 0.21$	10	1.00	Mostly aromatic or polynuclear aromatics; two chlorinated
$\log K_{oc} = 0.94 \log K_{ow} + 0.02$	9	NA	s-Triazines and dinitroaniline herbicides
$\log K_{oc} = 1.029 \log K_{ow} - 0.18$	13	0.91	Variety of insecticides, herbicides, and fungicides
$\log K_{oc} = 0.524 \log K_{ow} + 0.855$	30	0.84	Substituted phenylureas and alkyl-N-phenylcarbamates

Langmuir isotherm

- N molecules adsorb on a surface with a total of A adsorption sites.



Irving Langmuir
(1881-1957)

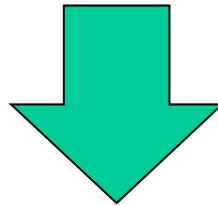


adsorbent

Isoterma di Langmuir

Ipotesi fondamentali:

- l'adsorbimento è localizzato (\Leftrightarrow saturazione = monostrato)
- l'adsorbimento è reversibile
- i siti di adsorbimento sono energeticamente equivalenti (\Leftrightarrow superficie omogenea)



- Ciascun sito può adsorbire al massimo una molecola di soluto
- Saturazione = monostrato
- La probabilità di adsorbimento è la stessa per ciascun sito

Isoterma di Langmuir

velocità di adsorbimento:

$$v_{\text{ads}} = k_a C (1 - \theta)$$

$$\theta = \frac{\textit{siti occupati}}{\textit{siti totali}}$$

velocità di desorbimento:

$$v_{\text{des}} = k_d \theta$$

all'equilibrio: $v_{\text{ads}} = v_{\text{des}}$

$$k_a C (1 - \theta) = k_d \theta$$

$$k_a C = k_a C \theta + k_d \theta = \theta (k_a C + k_d)$$

$$k_a C = \theta (k_a C + k_d)$$



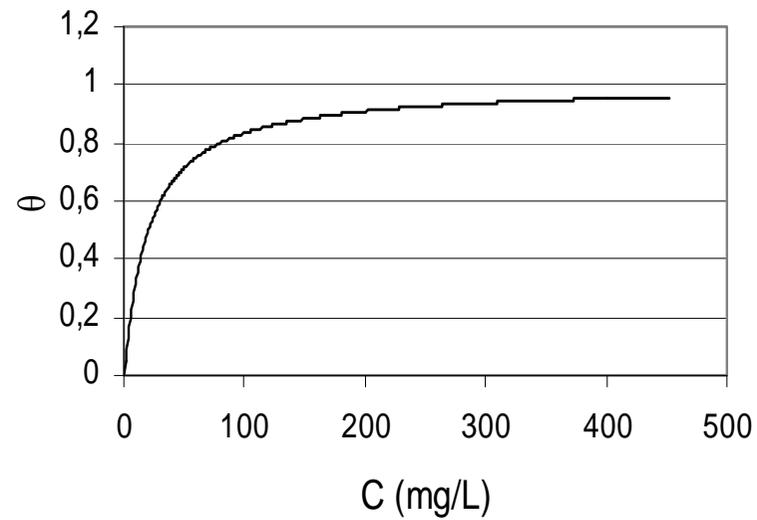
Divido per k_d con $K = k_a/k_d$

$$\theta = \frac{KC}{1+KC}$$

$$\theta = \frac{KC}{1 + KC}$$

per $KC \ll 1 \Rightarrow \theta \approx KC$

per $KC \gg 1 \Rightarrow \theta \approx 1$
(completamento del monostrato)



$$\theta = \frac{KC}{1+KC}$$

$$\theta = \frac{X/m}{b}$$

b quantità di soluto per unità di massa di fase adsorbente necessaria per completare il monostrato

$$\frac{X/m}{b} = \frac{KC}{1+KC}$$

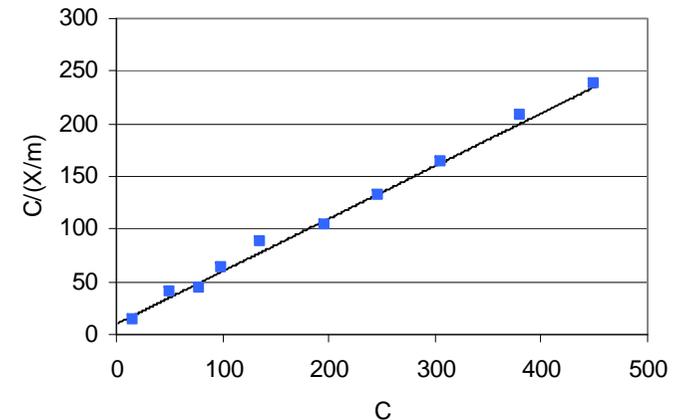
Faccio il reciproco

$$\frac{b}{X/m} = \frac{1}{KC} + 1$$

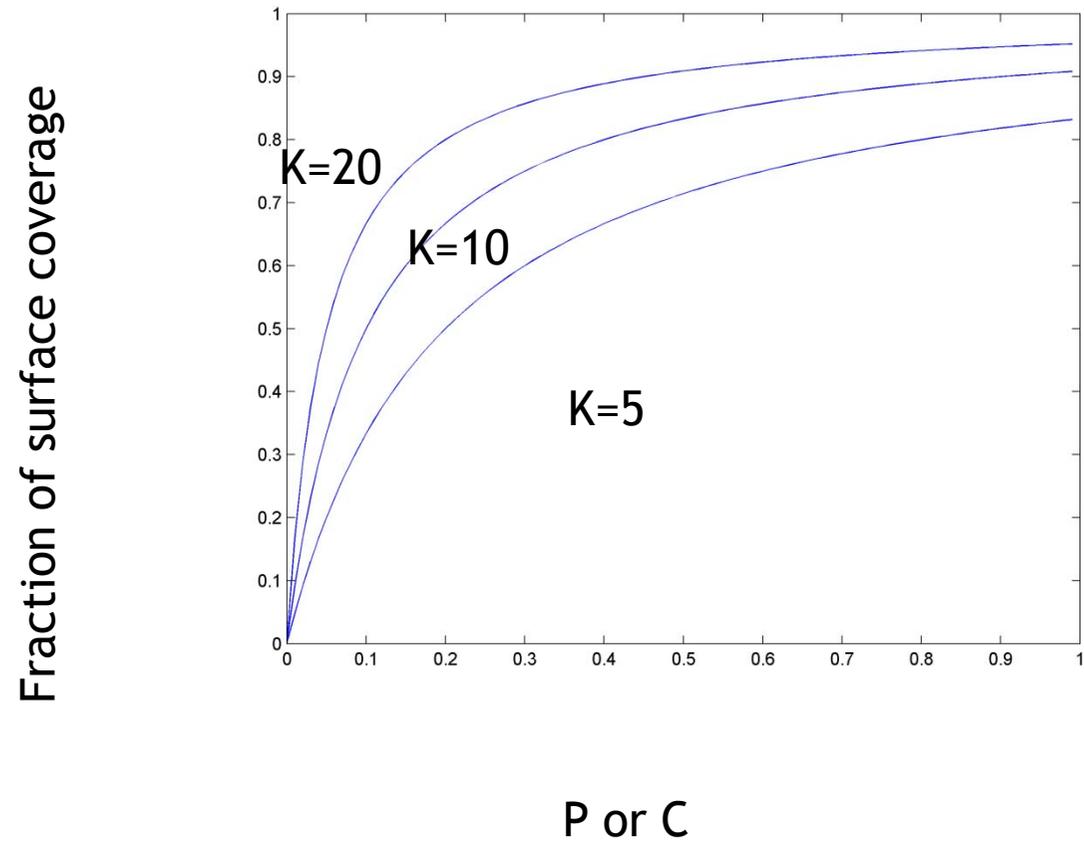
Divido per b e multiplico per C

$$\frac{b}{X/m} = \frac{1}{KC} + 1 = \frac{b * C}{b * X/m} = \frac{C * 1}{KC * b} + \frac{C}{b}$$

$$\frac{C}{X/m} = \frac{1}{Kb} + \frac{C}{b}$$



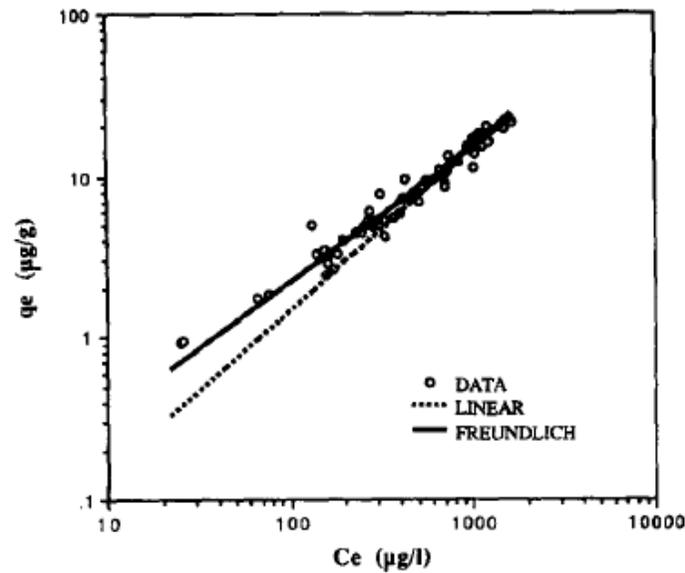
Langmuir Isotherm



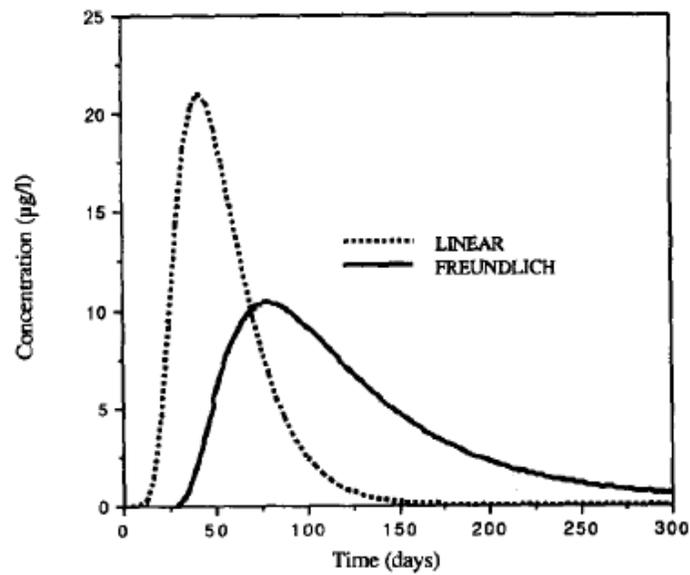
Isoterma di Freundlich

$$X/m = K C^n$$

- ❖ per $n \rightarrow 0$, è maggiore la deviazione della superficie adsorbente da una superficie perfettamente piana e omogenea
- ❖ è possibile derivare matematicamente l'isoterma, supponendo un'equazione cinetica di ordine frattale per adsorbimento e desorbimento (\Leftrightarrow non tutti i siti di adsorbimento sono ugualmente accessibili)
- $v_{\text{ads}} = k_a C^{n_1}$; $v_{\text{des}} = k_d (X/m)^{n_2}$; n_1 e n_2 reali
- all'equilibrio: $v_{\text{ads}} = v_{\text{des}}$ e $X/m = K C^{n_1/n_2}$ con $K = (k_a/k_d)^{1/n_2}$



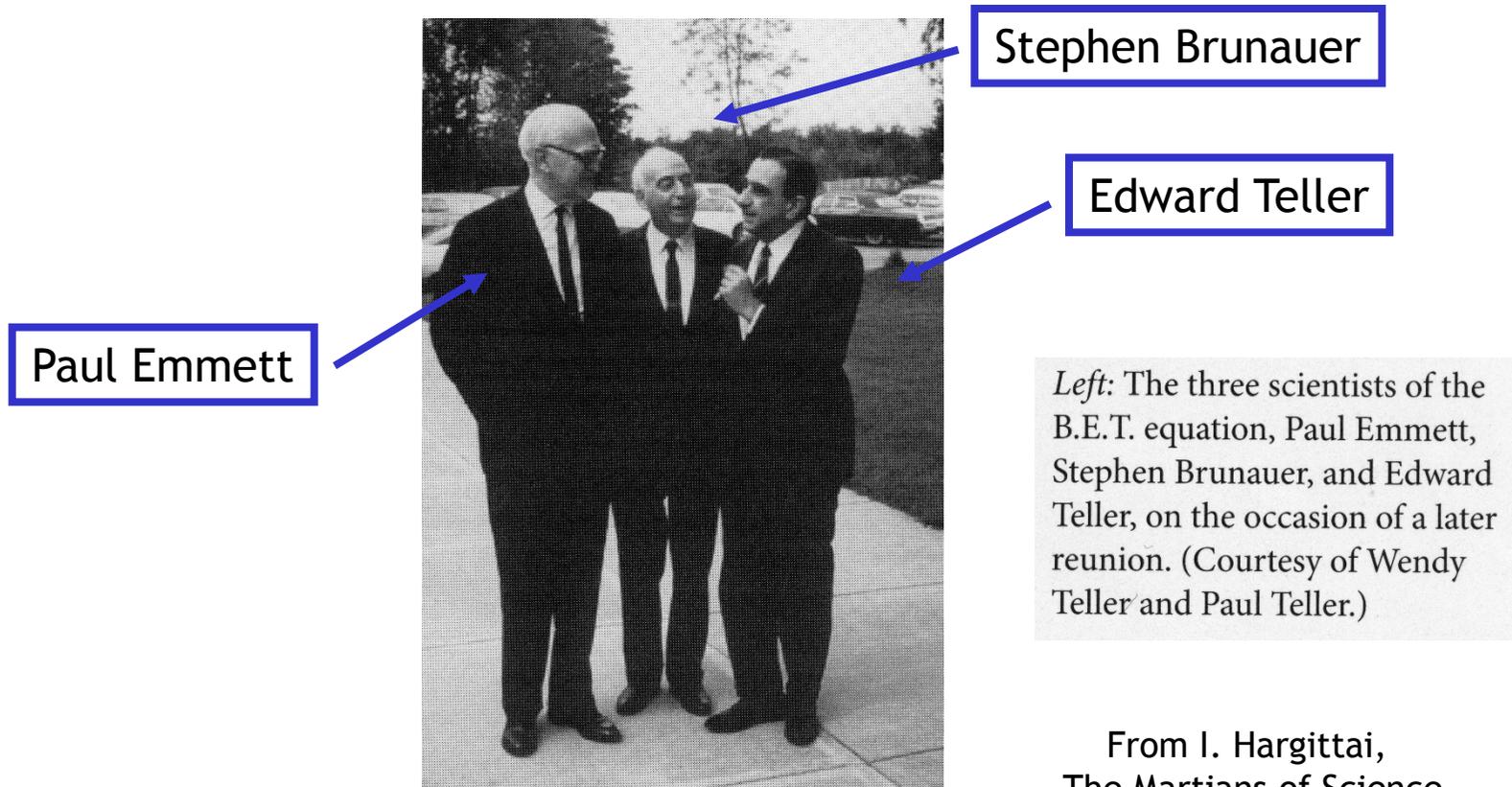
a. Sorption isotherms



b. Resulting field scale effects

Fig. 24. Sorption isotherms (a) and 1-m field-scale simulations (b) for TTCE and Wagner soil using these isotherms in the ADS transport model.

Multilayer adsorption the BET equation (1938)



Paul Emmett

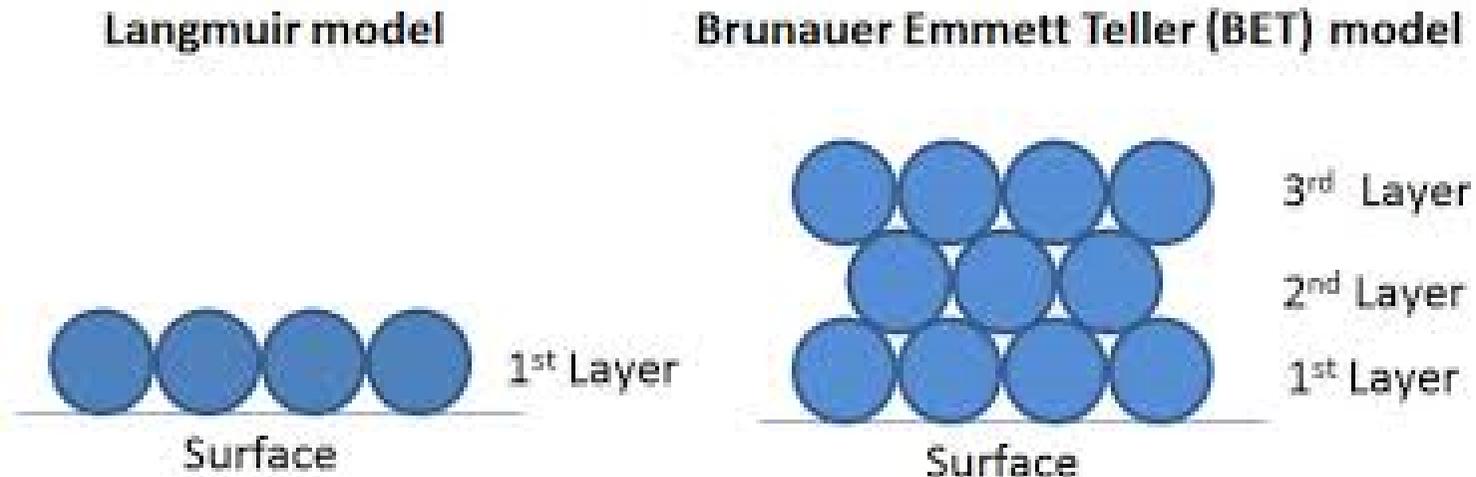
Stephen Brunauer

Edward Teller

Left: The three scientists of the B.E.T. equation, Paul Emmett, Stephen Brunauer, and Edward Teller, on the occasion of a later reunion. (Courtesy of Wendy Teller and Paul Teller.)

From I. Hargittai,
The Martians of Science
Oxford University Press

Riprende ed allarga ai multistrati la trattazione di Langmuir



Tutti gli strati, eccetto il primo, hanno uguali caratteristiche.

Nuove ipotesi per gli strati superiori:

- Stesso calore di adsorbimento (uguale al calore di liquefazione del gas)
- Identiche condizioni di evaporazione-condensazione

Nuova condizione di equilibrio:

Velocità di condensazione = velocità di evaporazione

adsorbimento



Velocità di condensazione \propto frazione di strato più basso ancora libera

Velocità di evaporazione \propto numero di molecole adsorbite



desorbimento

$$v_{\text{ads}} = k_a P N_0$$

$$v_{\text{des}} = k_d N_1$$

1° strato

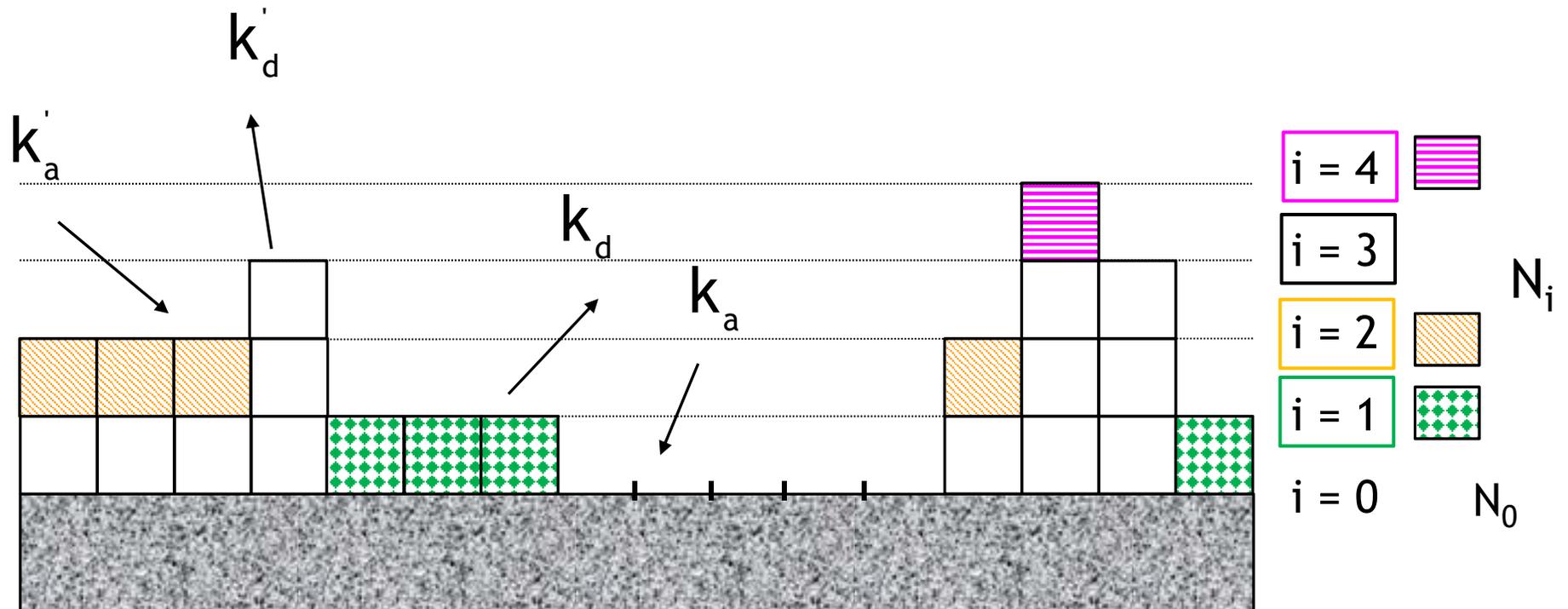
$$v_{\text{ads}} = k_a' P N_{i-1}$$

$$v_{\text{des}} = k_d' N_i$$

i-esimo strato ($i = 2, 3, \dots$)

Numero di siti non ricoperti = N_0

Numero di siti ricoperti da monostrato, doppio strato, ecc. in qualunque istante è N_1, N_2 , ecc.; in generale, N_i



All'equilibrio: $V_{ads} = V_{des}$

Per il primo strato si ha quindi

$$k_a P N_0 = k_d N_1$$

per l'i-esimo strato,

$$k_a' P N_{i-1} = k_d' N_i$$

$$k_a' P N_{i-2} = k_d' N_{i-1}$$

$$N_{i-1} = \left(\frac{k_a'}{k_d'} \right) P N_{i-2}$$

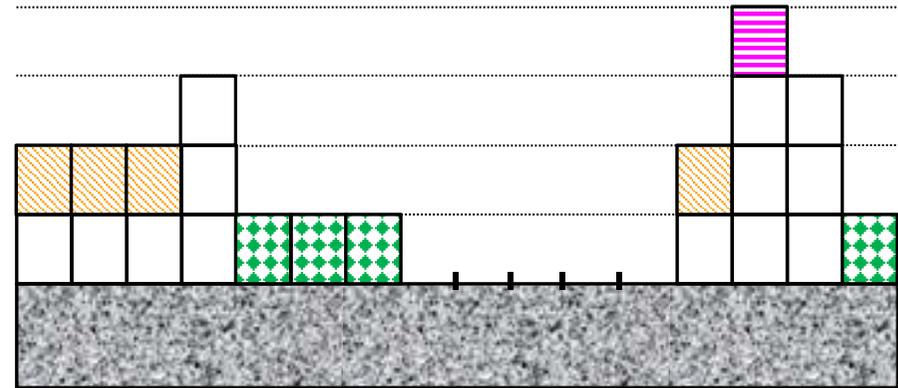
Procedendo "a ritroso" è possibile esprimere N_i in funzione di N_0

$$N_i = \left(\frac{k_a'}{k_d'} \right) P N_{i-1} = \left(\frac{k_a'}{k_d'} \right)^2 P^2 N_{i-2} = \left(\frac{k_a'}{k_d'} \right)^{i-1} \left(\frac{k_a}{k_d} \right) P^i N_0$$

$$\left(\frac{k_a'}{k_d'} \right) = x \quad \text{e} \quad \left(\frac{k_a}{k_d} \right) = cx$$

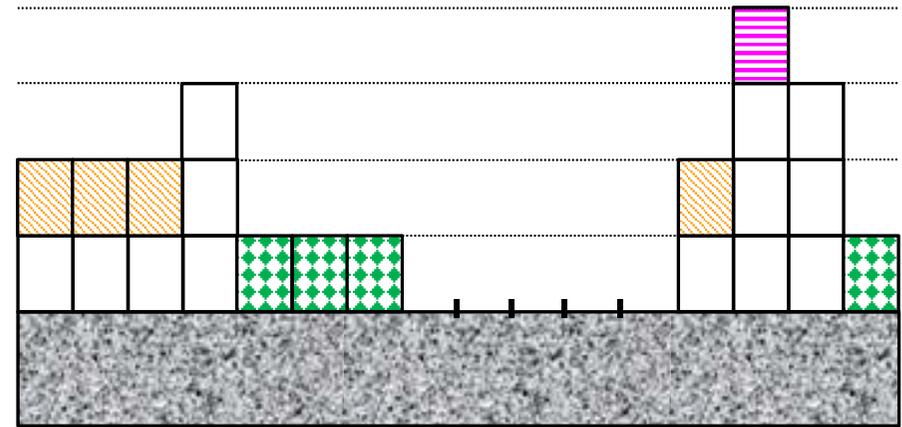


$$N_i = c (xP)^i N_0$$



Numero totale di molecole adsorbite

$$N = \sum_{i=1}^{\infty} i N_i$$



Numero totale di siti (numero di molecole necessarie per completare il monostrato)

$$N_m = N_0 + \sum_{i=1}^{\infty} N_i$$

$$\frac{N}{N_m} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i N_i}{N_0 + \sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{c N_0 \sum_{i=1}^{\infty} i (xP)^i}{N_0 + c N_0 \sum_{i=1}^{\infty} (xP)^i}$$

$$\frac{N}{N_m} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i N_i}{N_0 + \sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{c N_0 \sum_{i=1}^{\infty} i (xP)^i}{N_0 + c N_0 \sum_{i=1}^{\infty} (xP)^i}$$

se $y = xP$

$$\sum_{i=1}^{\infty} y^i = \frac{y}{1-y}$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} i y^i = \frac{y}{(1-y)^2}$$

$$\frac{N}{N_m} = \frac{c N_0 \sum_{i=1}^{\infty} i (xP)^i}{N_0 + c N_0 \sum_{i=1}^{\infty} (xP)^i} = \frac{\cancel{c N_0} \frac{xP}{(1-xP)^2}}{\cancel{N_0} + \cancel{c N_0} \frac{xP}{(1-xP)}} = \frac{\frac{c x P}{(1-xP)^2}}{\frac{1-xP + c x P}{(1-xP)}} =$$

$$\frac{N}{N_m} = \frac{c x P}{(1-xP)(1+xP(c-1))}$$

Significato fisico delle costanti x e c

X

Condizione di equilibrio per un multistrato completo (tutti i siti superficiali sono profondamente e uniformemente sommersi di gas liquefatto).

In condizioni di saturazione, dove l'unico strato accessibile è completo e formato da N molecole, vale la relazione:

$$k_a' P N = k_d' N \quad k_a' / k_d' = x = 1/P$$

In condizioni di saturazione, P è uguale alla tensione di vapore del gas liquefatto alla temperatura dell'isoterma (P_0)

$$1/x = P_0$$

Significato fisico delle costanti x e c

C

Il valore di c può essere ricavato dalle costanti cinetiche per l'adsorbimento e il desorbimento

$$\frac{k_a / k_d}{k'_a / k'_d} = \frac{cX}{X} = c$$

k_a/k_d è la costante di equilibrio di adsorbimento per il primo strato, K_1 , e k'_a/k'_d è quella per gli strati successivi al primo, K_i .

$$c = \frac{K_1}{K_i} = e^{-(\Delta G_1 - \Delta G_i)/RT} = e^{-(\Delta H_1 - \Delta H_i)/RT}$$

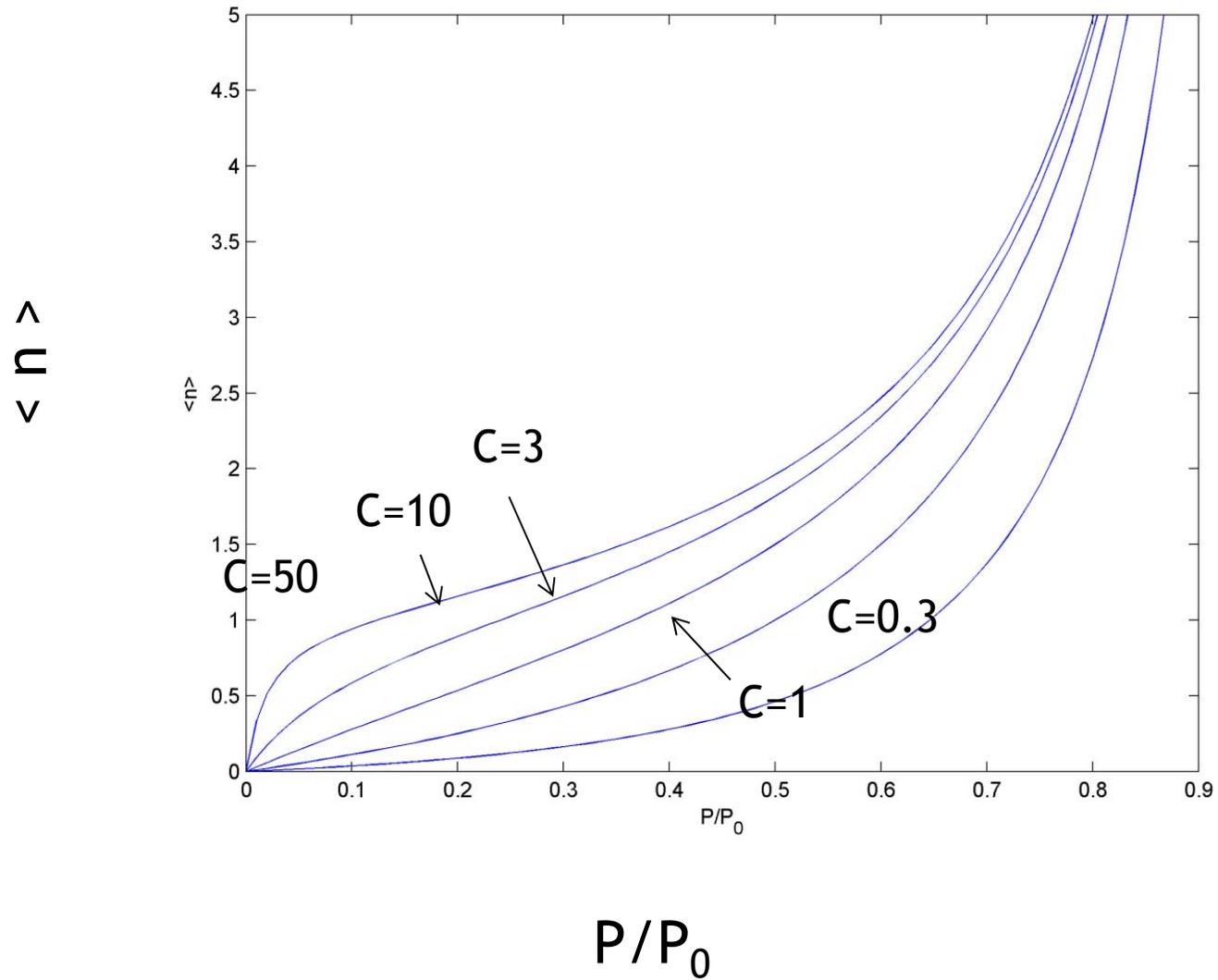
Espressione dell'isoterma BET

$$\frac{n}{n_m} = \frac{c(p / p_0)}{(1 - p / p_0)[1 + (c - 1)p / p_0]}$$

Dove

- n è la quantità di fluido adsorbito espressa in moli per grammo di solido;
- n_m è la quantità di fluido necessaria per completare il monostrato;
- p è la pressione del vapore;
- p_0 è la tensione di vapore del gas liquefatto alla temperatura T ;
- c è una costante che dipende dai calori di adsorbimento per il primo strato e per gli strati superiori.

BET adsorption isotherms



Forma lineare:

$$\frac{p}{n(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} (p / p_0)$$

Per l'adsorbimento di un soluto su un solido:

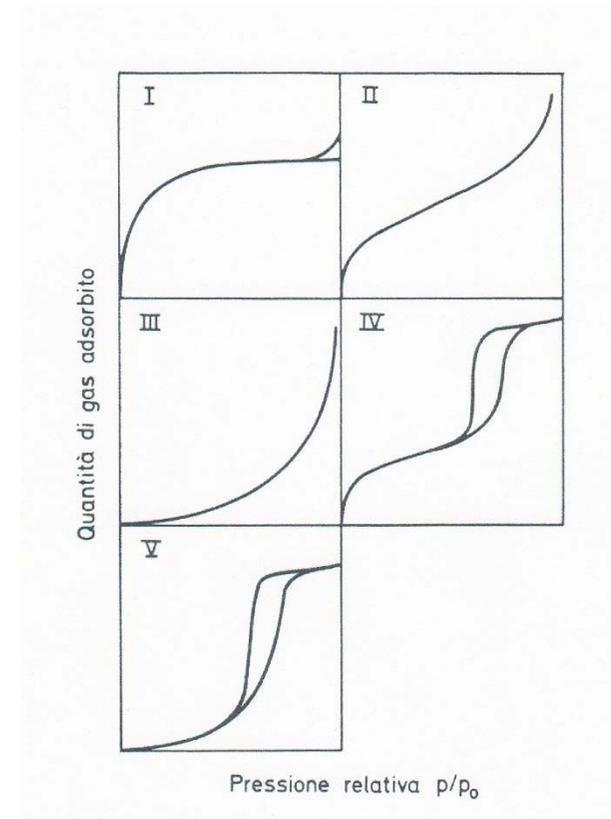
$$\frac{C}{X / m (C_0 - C)} = \frac{1}{X_m c} + \frac{c-1}{X_m c} (C / C_0)$$

Dove:

- C_0 è la concentrazione di saturazione del soluto;
- X_m è la quantità di soluto per unità di massa adsorbente necessaria per completare il monostrato;
- c dipende dall'energia libera coinvolta nel trasferimento del soluto dalla soluzione alla superficie dell'adsorbente.

Brunauer, Deming, e Teller hanno individuato cinque principali tipi di isoterme sperimentali. Secondo questa classificazione, l'isoterma BET corrisponde all'isoterma II, ovvero alla curva di adsorbimento su un solido non poroso. Le altre isoterme sono caratteristiche dei solidi porosi. I solidi porosi possono essere di diversi tipi; normalmente i pori vengono suddivisi in tre classi, micropori, mesopori e macropori, in dipendenza dalla loro dimensione:

	ampiezza
micropori	<20Å
mesopori	tra 20 e 500Å
macropori	>500Å

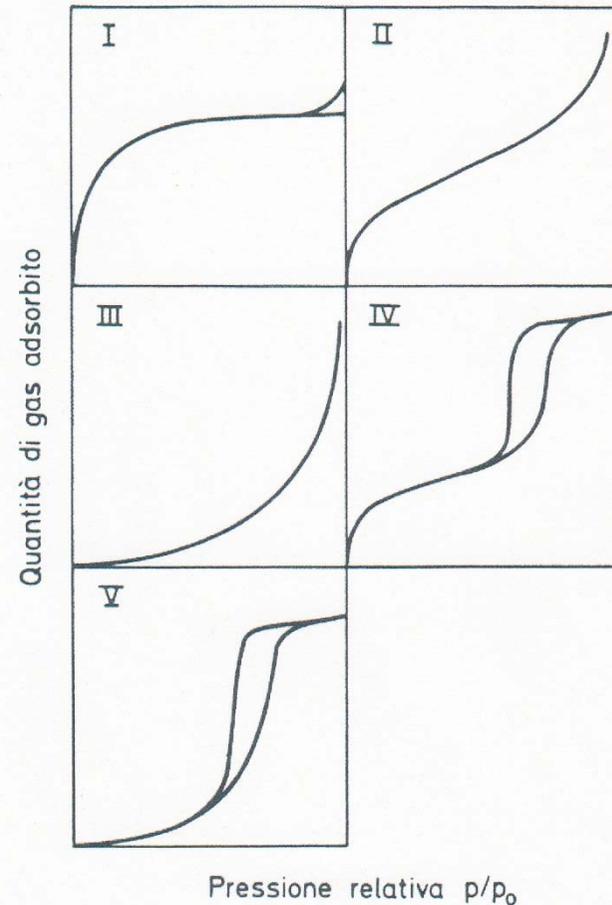


L'isoterma di tipo I si osserva con materiali microporosi

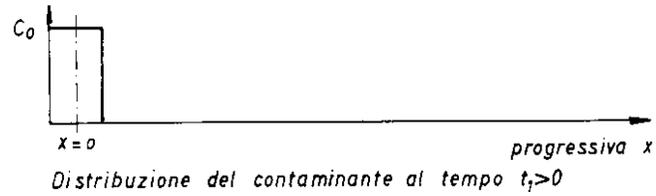
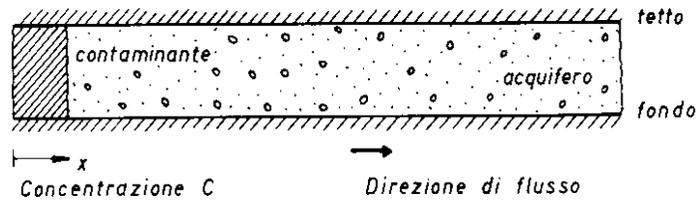
L'isoterma IV con materiali mesoporosi.

Le isoterme III e V sono più rare e sono tipiche di sistemi nei quali le interazioni specie adsorbita-adsorbente sono molto deboli.

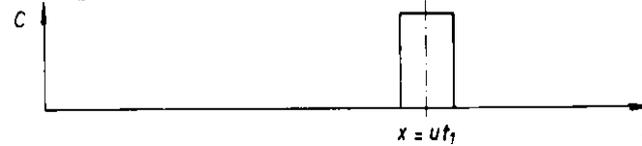
Le isoterme IV e V presentano un caratteristico ciclo di isteresi, dovuto ai fenomeni di condensazione capillare.



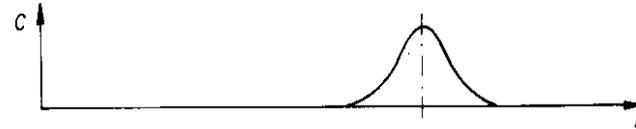
Distribuzione del contaminante al tempo $t=0$



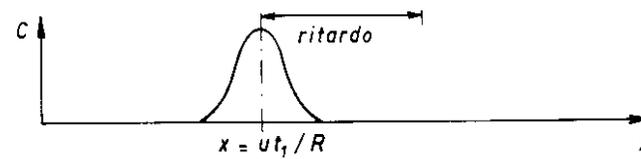
Effetto di convezione



Effetto di convezione e dispersione



Effetto convettivo - dispersivo e di adsorbimento (isoterma lineare)



Effetto convettivo - dispersivo, di adsorbimento e decadimento

