

ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO SOBRE CARVÃO ATIVO



Absorção



Adsorção

Danilo Marques Alves nº USP 9922662

Gabriela Ayres nº USP 9792498

Livia Yukari Tanaka nº USP 9763787

Luis Henrique Malaquias nº USP 9792626

Marco Totini Tanezi nº USP 9848072

Rodolpho Moro Ignácio nº USP 9792713

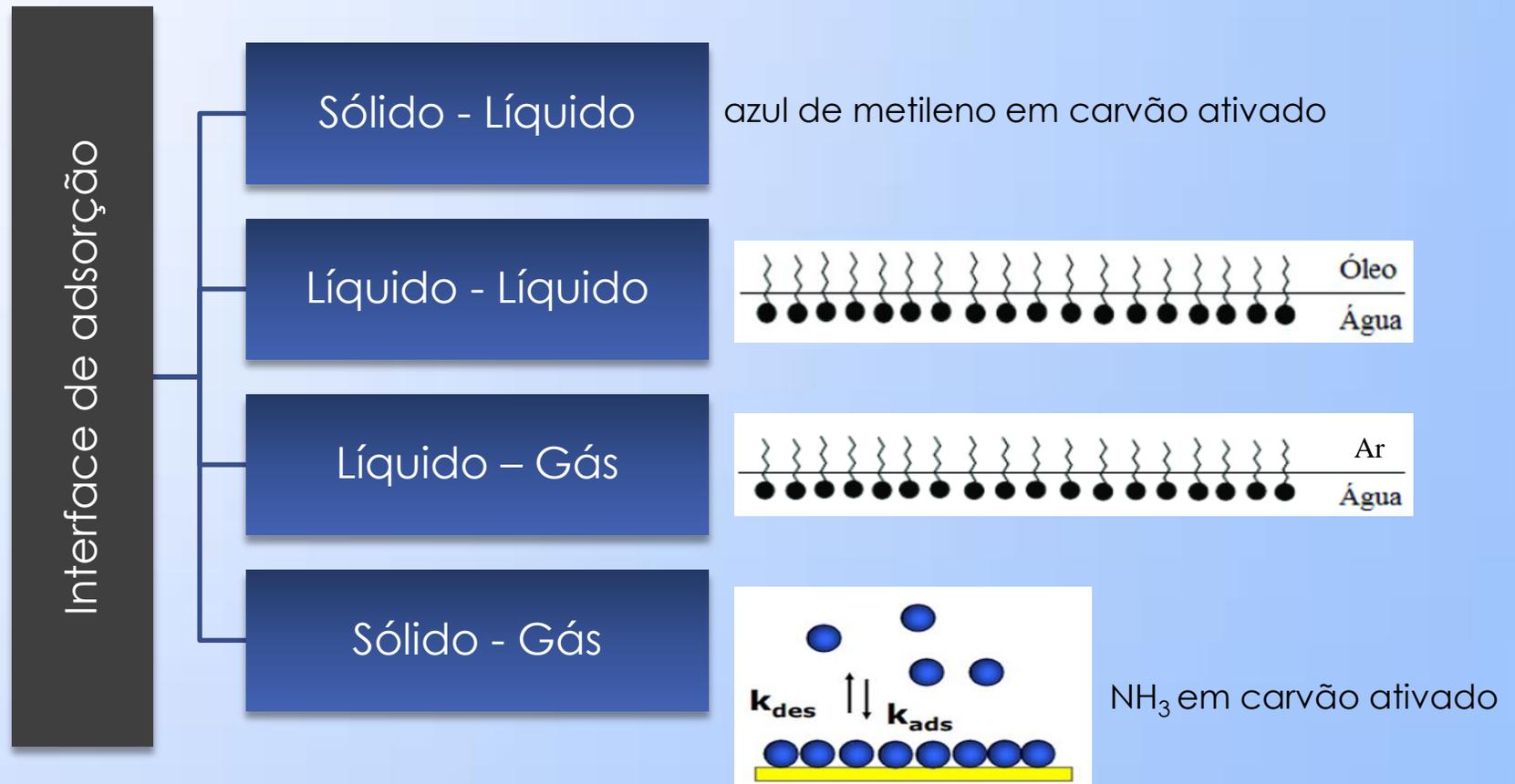
Victória de Paiva Oliveira nº USP 9424357

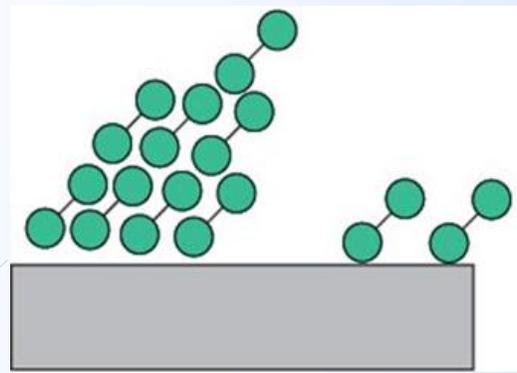
OBJETIVOS EXPERIMENTAIS

- Compreender o fenômeno da adsorção na interface sólido-líquido;
- Determinação quantitativa da adsorção do corante azul de metileno sobre carvão ativo;
- Aplicação dos modelos teóricos de adsorção de **Langmuir** e **Freundlich**;

O que é adsorção?

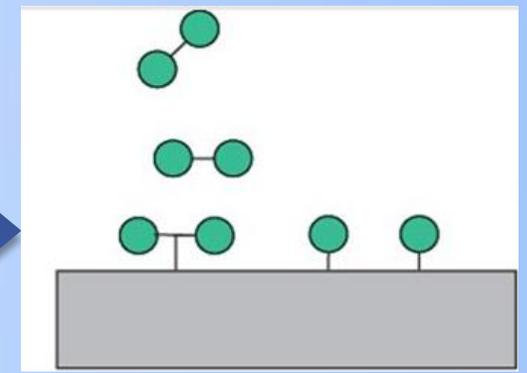
Fixação de uma substância (**adsorbato**) em uma superfície (**adsorbente**) em contato com uma interface.





Adsorção
física

Adsorção
química



- Não ocorre reação química;
- Forças de van der Waals;
- Energia envolvida < 25 kJ/mol;
- Inespecífica;
- Não localizada;
- Equilíbrio dinâmico \rightarrow Processo reversível;
- Não há mudanças na estrutura química do adsorvente e do adsorbato;
- Possibilidade de multicamadas.

- Formação de ligações químicas;
- Partilha de elétrons;
- Energia envolvida >40 kJ/mol;
- Altamente específica;
- Localizada nos sítios ativos;
- Processo irreversível, ou seja, a estrutura química das espécies adsorvidas e dessorvidas são diferentes;

Fatores que influenciam o processo de adsorção

Propriedades do adsorvente

- Área superficial
- Porosidade
- Grupos funcionais de superfície

Propriedades do adsorvato

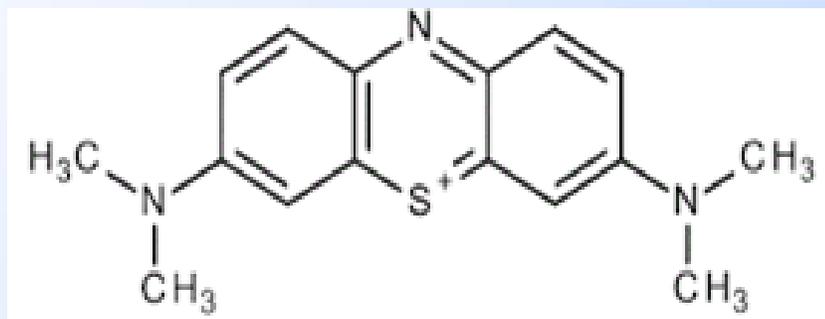
- Polaridade
- Tamanho molecular
- Solubilidade
- Acidez ou basicidade

Condições operacionais

- pH → Ponto de carga zero (pH_{PCZ})
- Temperatura
- Natureza do solvente

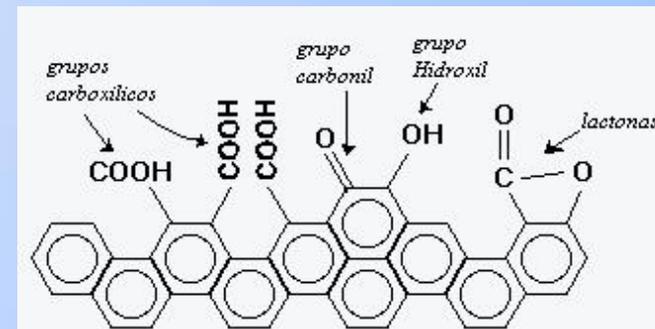
Propriedades estruturais AM e Carvão Ativado

Estrutura azul de metileno



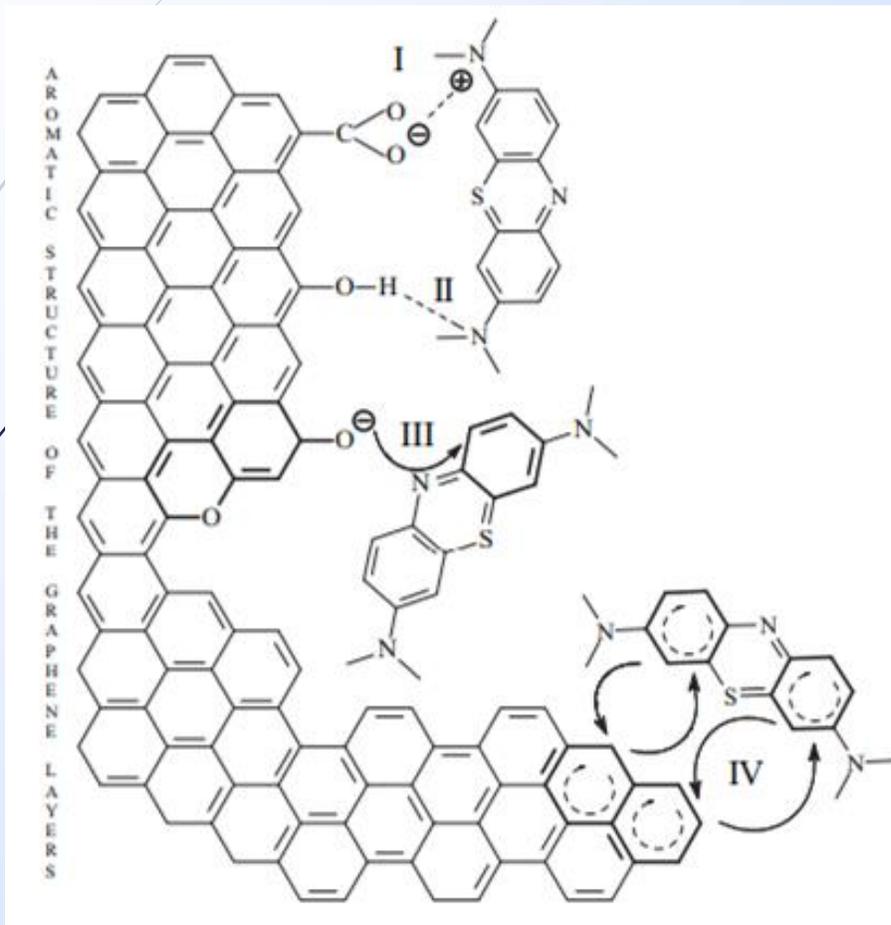
carga residual positiva

Possível estrutura para o carvão ativado



carga residual negativa

Alguns mecanismos de adsorção



- I. O ânion carboxilato pode interagir **eletrostaticamente** com o nitrogênio de carga positiva;
- I. **Ligação de hidrogênio** entre o H ligado ao oxigênio (adsorvente) e o nitrogênio do adsorvato;
- I. O oxigênio do **carvão ativo** age como **doador de elétron**, enquanto o anel aromático do AM age como receptor;
- I. Dispersão π - π dos orbitais dos anéis aromáticos do adsorvente e do adsorvato (**π stacking**).

Termodinâmica da adsorção

- Parâmetros importantes:

- Constante de equilíbrio (K_E);
- Variação da energia de Gibbs (ΔG_{ads});
- Variação da entalpia (ΔH_{ads});
- Variação da entropia (ΔS_{ads}).

$$\partial(\ln K)/\partial(T) = -\Delta H/R$$

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$\ln K = \Delta S/R - \Delta H/RT$$

- Objetivos dos parâmetros:

- Determinar espontaneidade;
- Indicar a natureza do processo: Físico ou Químico;
- Regência: Entrópica ou Entálpica.

Análise dos Parâmetros

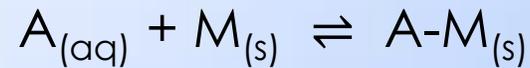
- **Entalpia (ΔH_{ads}):** Relaciona-se com as interações (físicas e químicas) do sistema, sejam elas: adsorvente/solvente, adsorbato/solvente, adsorvente/adsorbato;
- **Entropia (ΔS_{ads}):** Evidencia as mudanças na organização estrutural e energética do sistema.
- **Energias de Gibbs (ΔG_{ads}):** Indica a espontaneidade do fenômeno.

Análise:

- $\Delta G < 0 \rightarrow$ Adsorção espontânea;
- $T \cdot \Delta S > \Delta H \rightarrow$ Regência entrópica;
 - Adsorção majoritariamente física;
- $\Delta S > 0 \rightarrow$ Liberação de moléculas de solvente.

Equilíbrio de adsorção

Quando uma determinada quantidade de um sólido (adsorvente) entra em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto adsorvível (adsorvato), a **adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado.**



No equilíbrio: **Concentração de soluto na fase líquida** permanece constante (C_e);

- **Capacidade de adsorção no equilíbrio** (q_e) pode ser determinada.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times v$$

C_e = concentração adsorbato no equilíbrio (g/L)

C_0 = concentração inicial do adsorbato (g/L)

m = massa de adsorvente (g)

V = volume de solução (L)

Modelo de isotermas de Langmuir

Pressupostos:

- Adsorção em monocamada;
- Superfície homogênea;
- Número fixo de sítios idênticos e equivalentes;
- Sítios de mesma afinidade pelo adsorbato.
- Não há interação lateral nem impedimento estérico;

Adsorção sólido – líquido: Estabelecimento de um **equilíbrio dinâmico**.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Forma linearizada:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{m\acute{a}x}} + \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}}$$

q_e = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g)

$q_{m\acute{a}x}$ = capacidade máxima de adsorção (mg/g)

K_L = constante de isoterma de Langmuir (L/mg)

C_e = concentração adsorbato no equilíbrio (g/L)

Fator de separação R_L

- Definido por Webber e Chakkravorti, utilizando a constante de Langmuir K_L

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

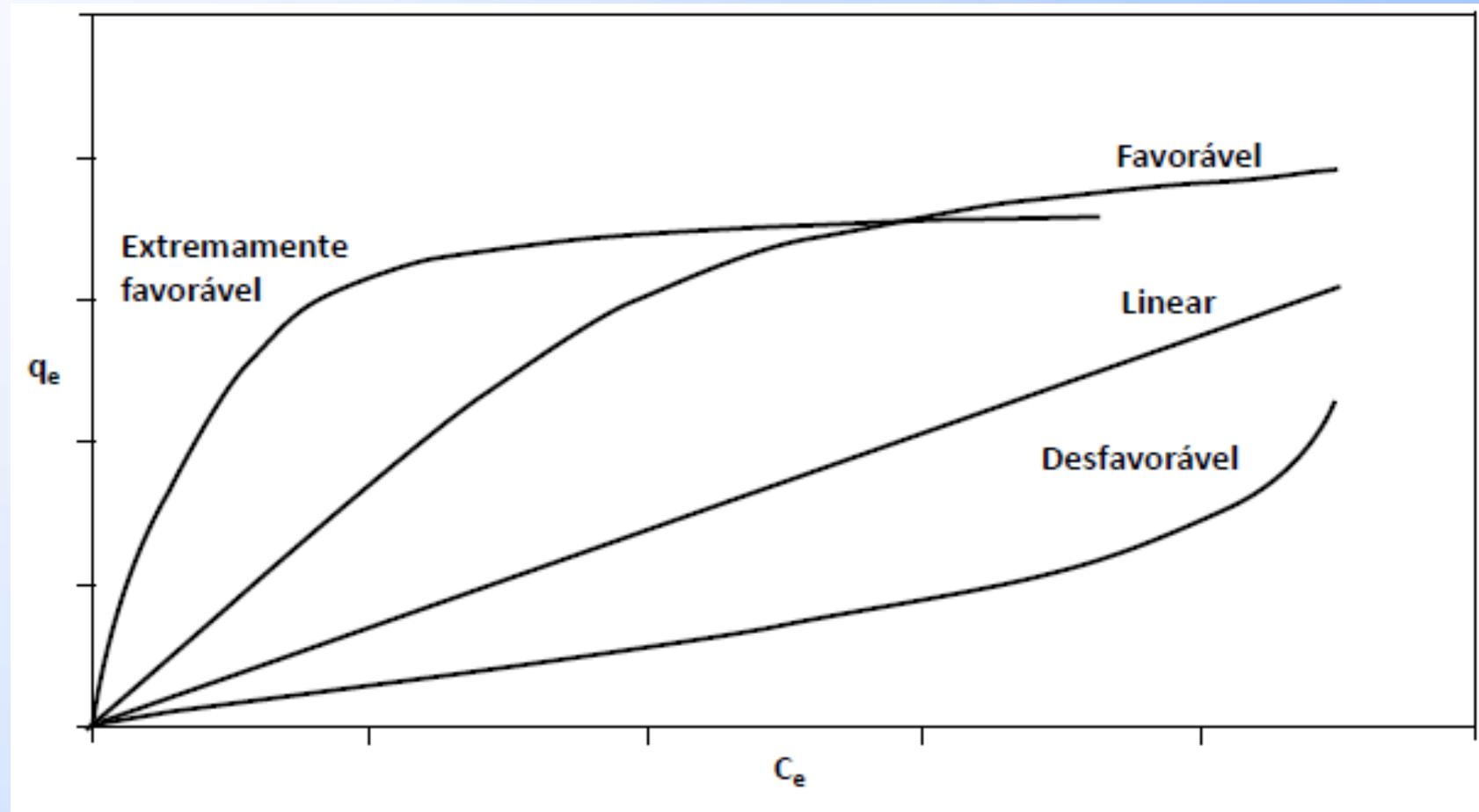
C_0 = concentração inicial de adsorbato (mg/L)

- Esse parâmetro indica se a adsorção é favorável:

Valor de R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Não-favorável
$R_L = 1$	Linear
$R_L = 0$	Irreversível
$0 < R_L < 1$	Favorável

Relação dos valores do parâmetro R_L com o tipo de isoterma, caracterizando o processo de adsorção estabelecido.

Formas possíveis de isotermas de adsorção



Modelo de isoterma de Freundlich

Pressupostos:

- Adsorção em monocamada ou multicamada;
- Superfície heterogênea;
- Sítios de distintas energia e afinidades pelo adsorbato.

Distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad \text{Forma linearizada: } \log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

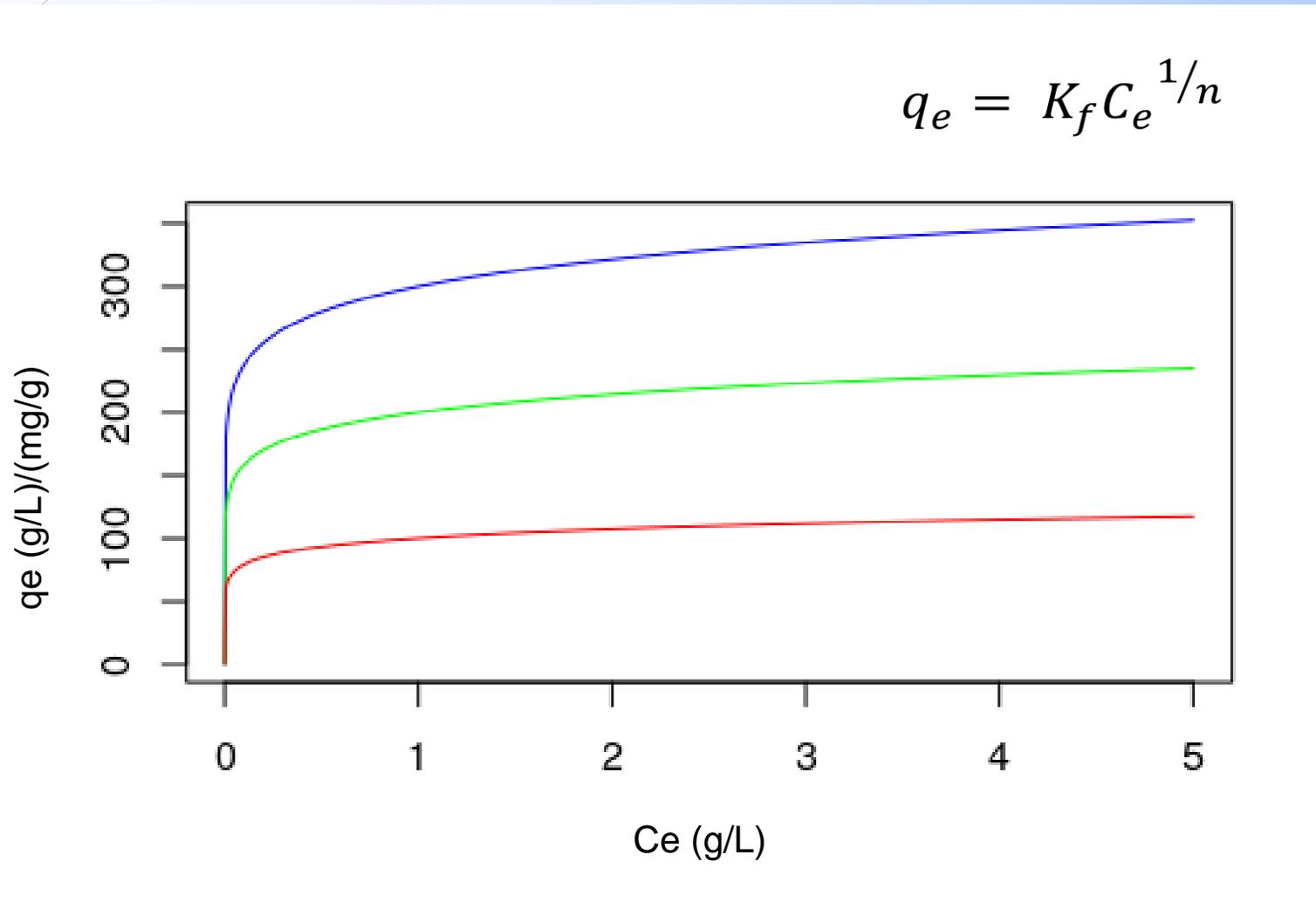
q_e = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g)

K_f = constante de isoterma de Freundlich (L/mg)

C_e = concentração adsorbato no equilíbrio (g/L)

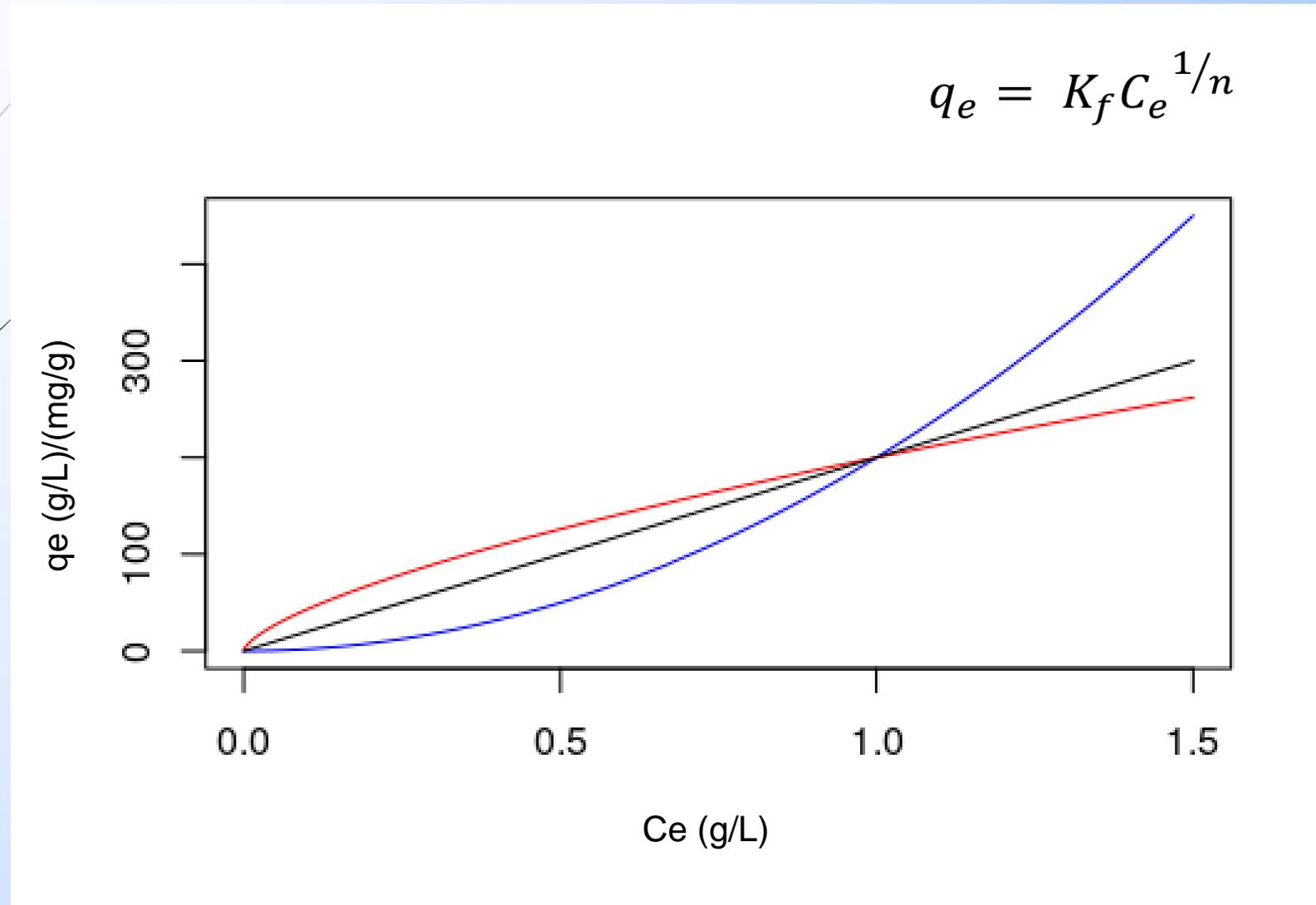
n = fator de heterogeneidade

Perfil da Isoterma de Freundlich com a Variação de K_f



Aumento de K_f

Relação da Adsorção com a **V**ariação de **n**

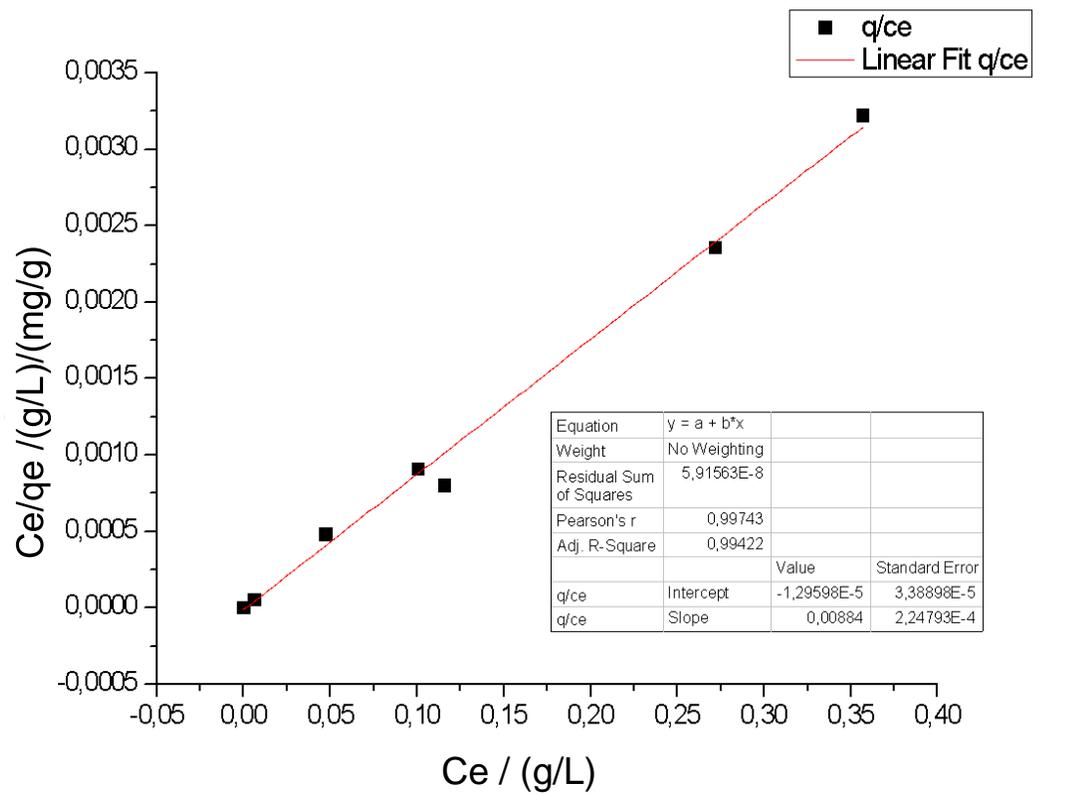


Aumento de n

Resultados (modelo de Langmuir)

17

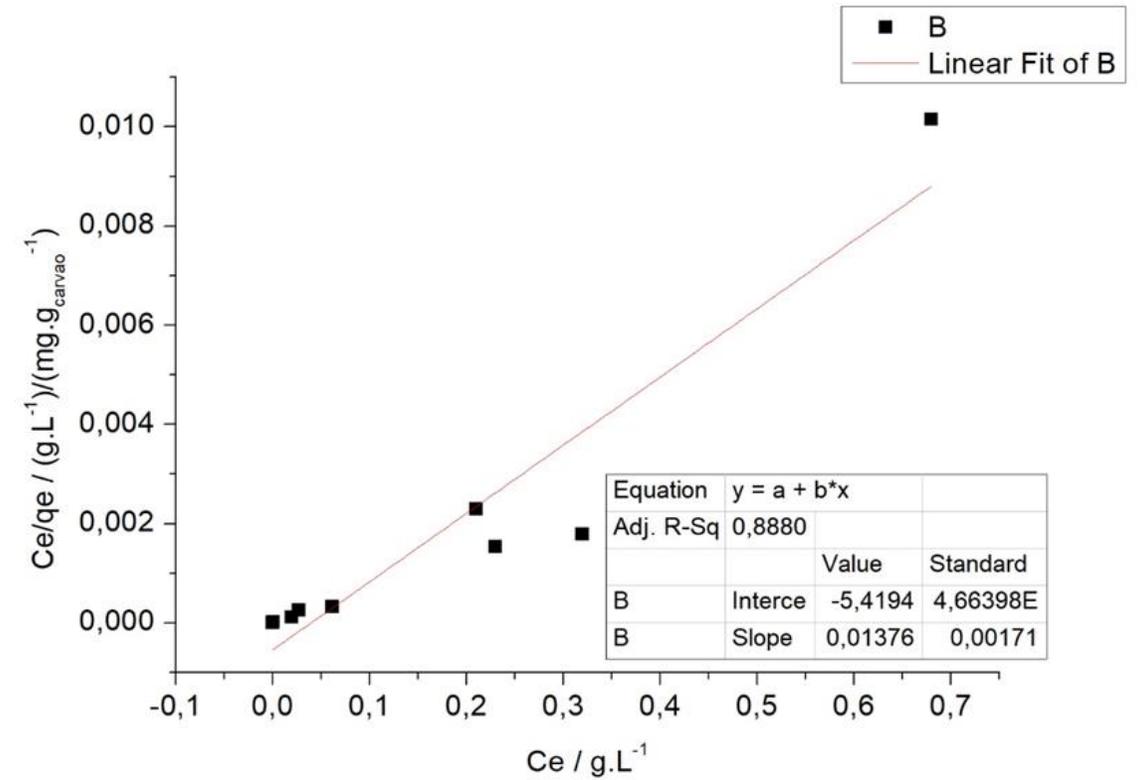
Turma 3



$q_{\max} = 119 \text{ mg/g}$
 $K_L = - 648 \text{ L/g}$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}}$$

Turma 1



$q_{\max} = 71 \text{ mg/g}$
 $K_L = - 385 \text{ L/g}$

Resultados (modelo de Langmuir)

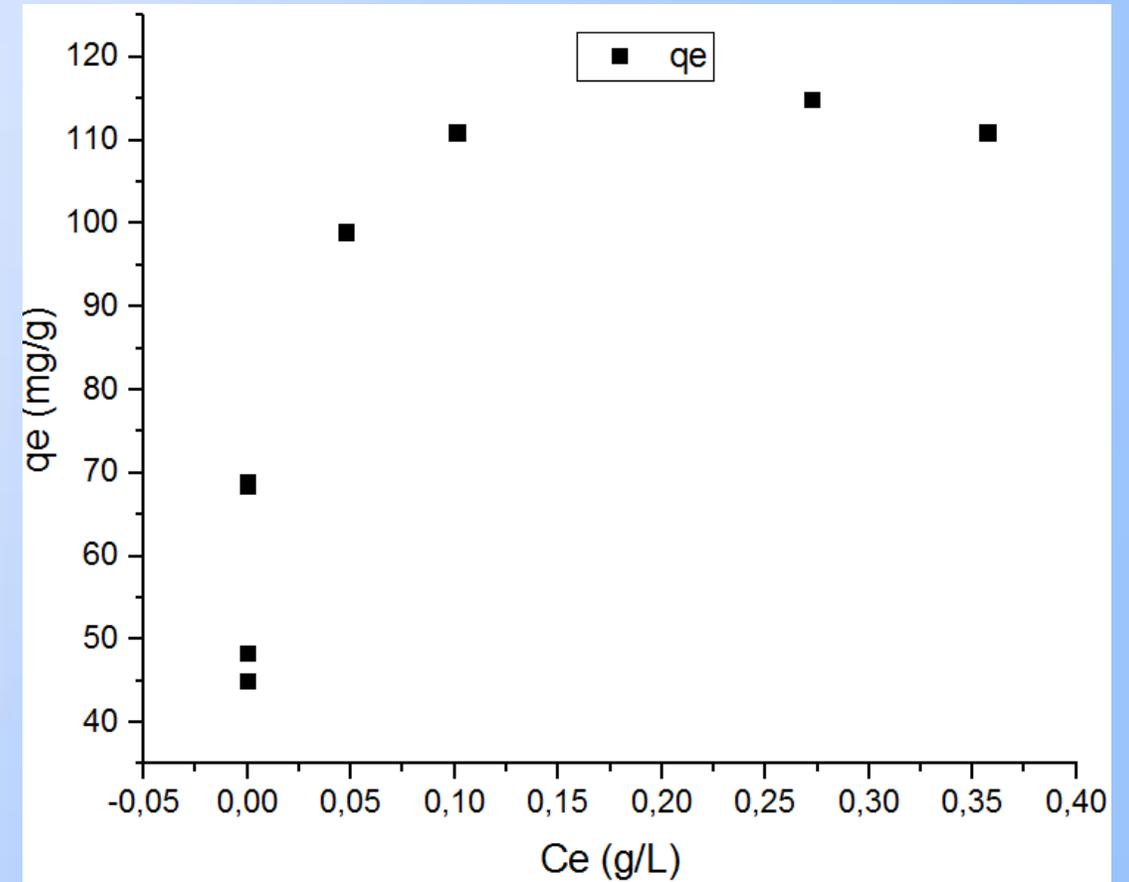
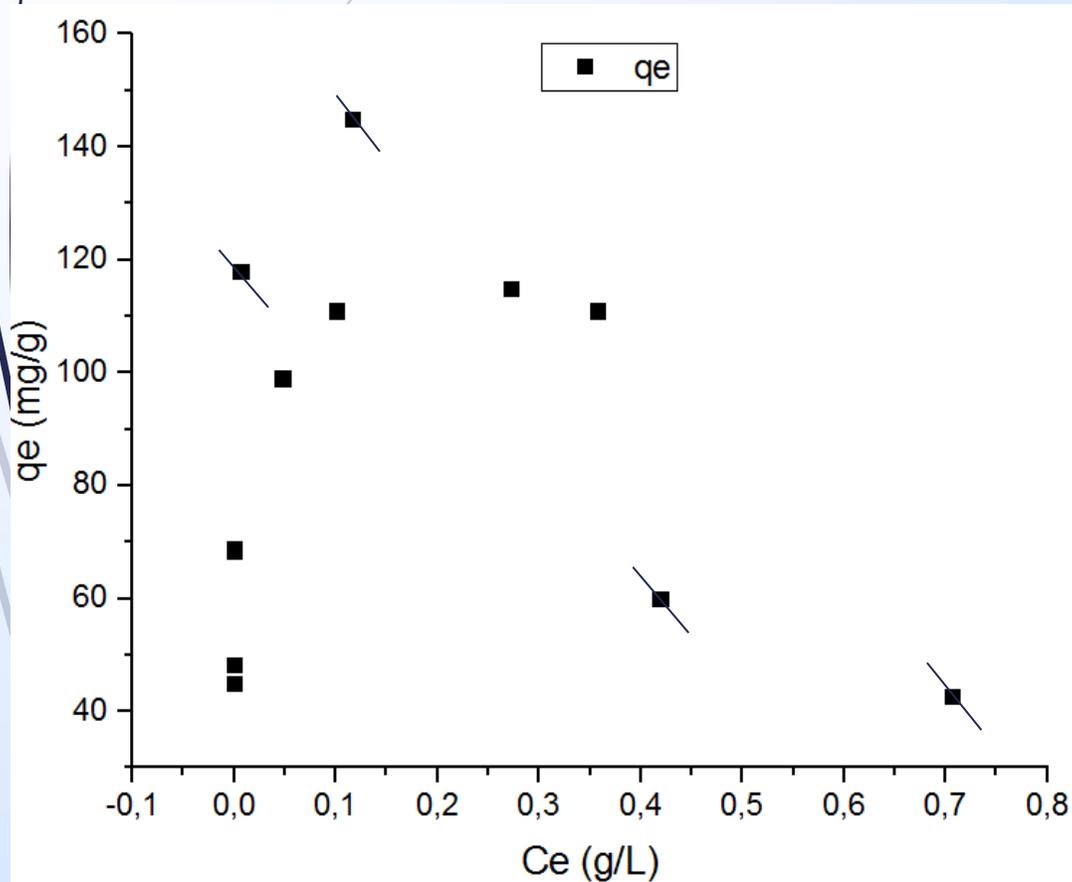
18

Turma 3

Modelo de Langmuir não-linearizado
(Todos os pontos)

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

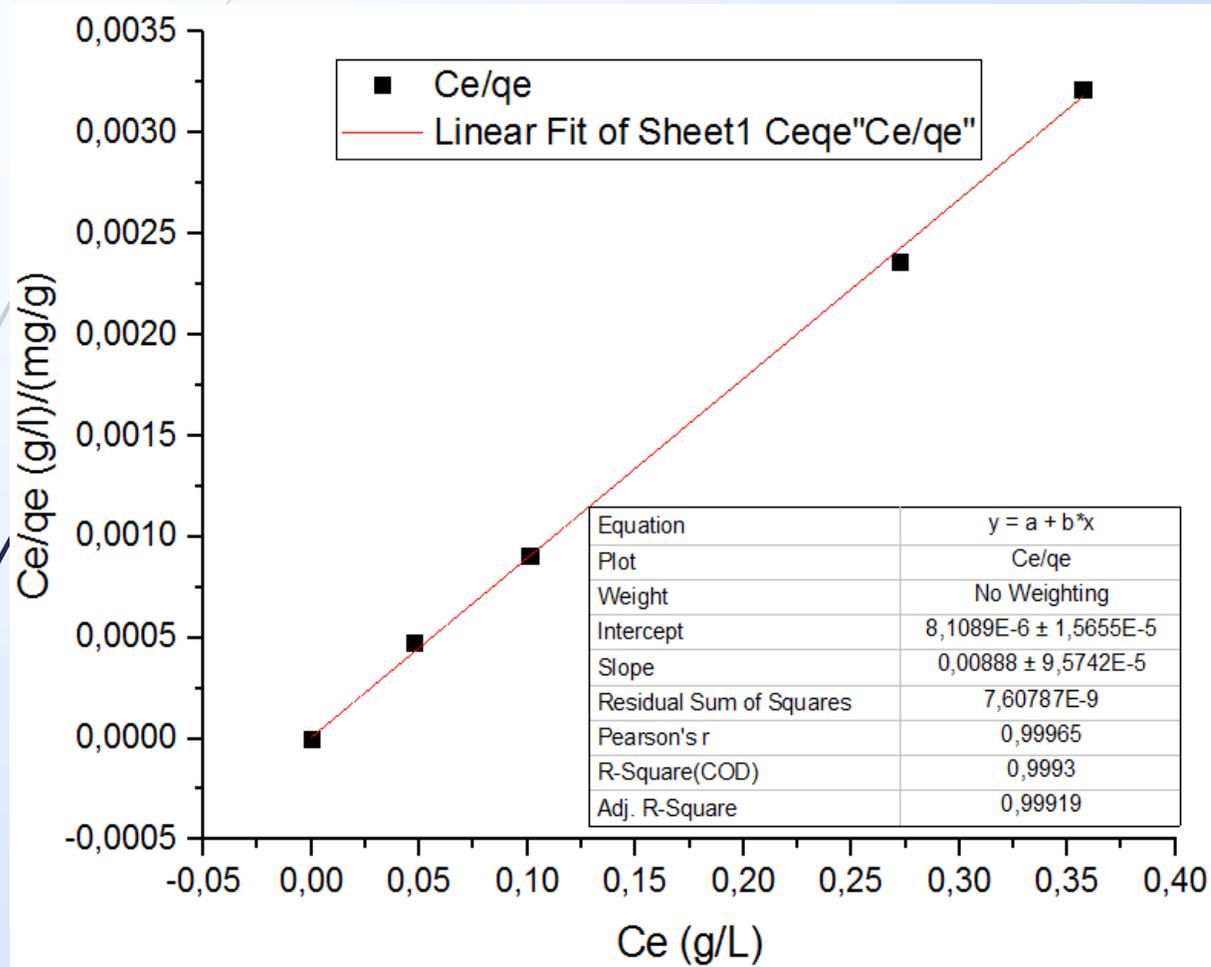
Modelo de Langmuir não-linearizado
(Com ajuste de pontos)



Resultados (modelo de Langmuir)

19

Modelo de Langmuir
Linearizado
(Com ajuste de pontos)



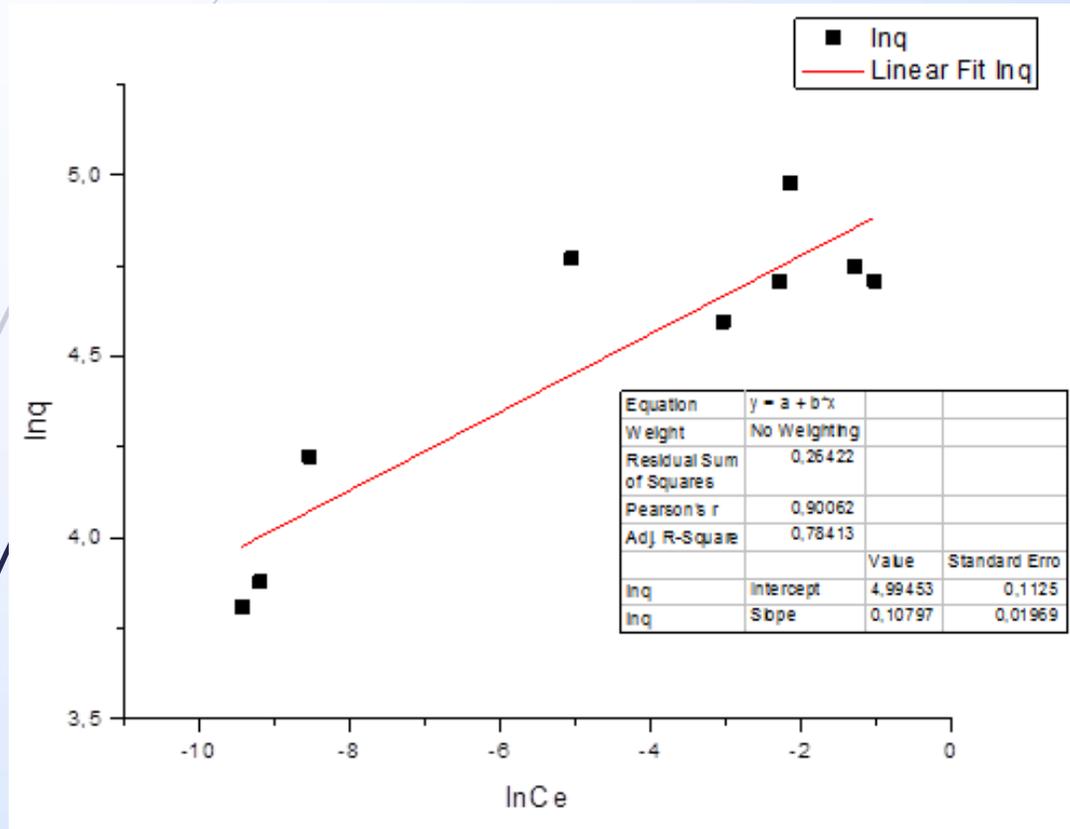
$$q_{\max} = 113 \text{ mg/g}$$
$$K_L = 1095 \text{ L/g}$$

- Melhora no valor de K_L ;
- Pontos com erro retirados;

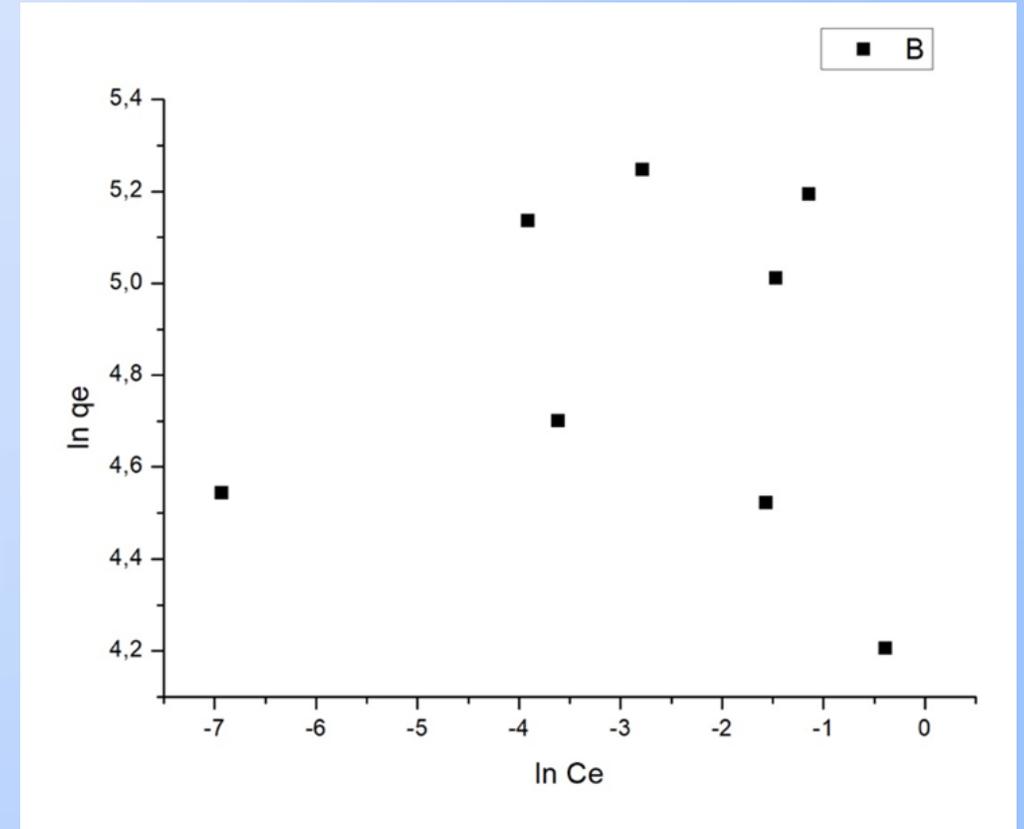
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}}$$

Resultados (modelo de Freundlich)

Turma 3


 $n = 9,26$
 $K_f = 147 \text{ L/g}$

Turma 1

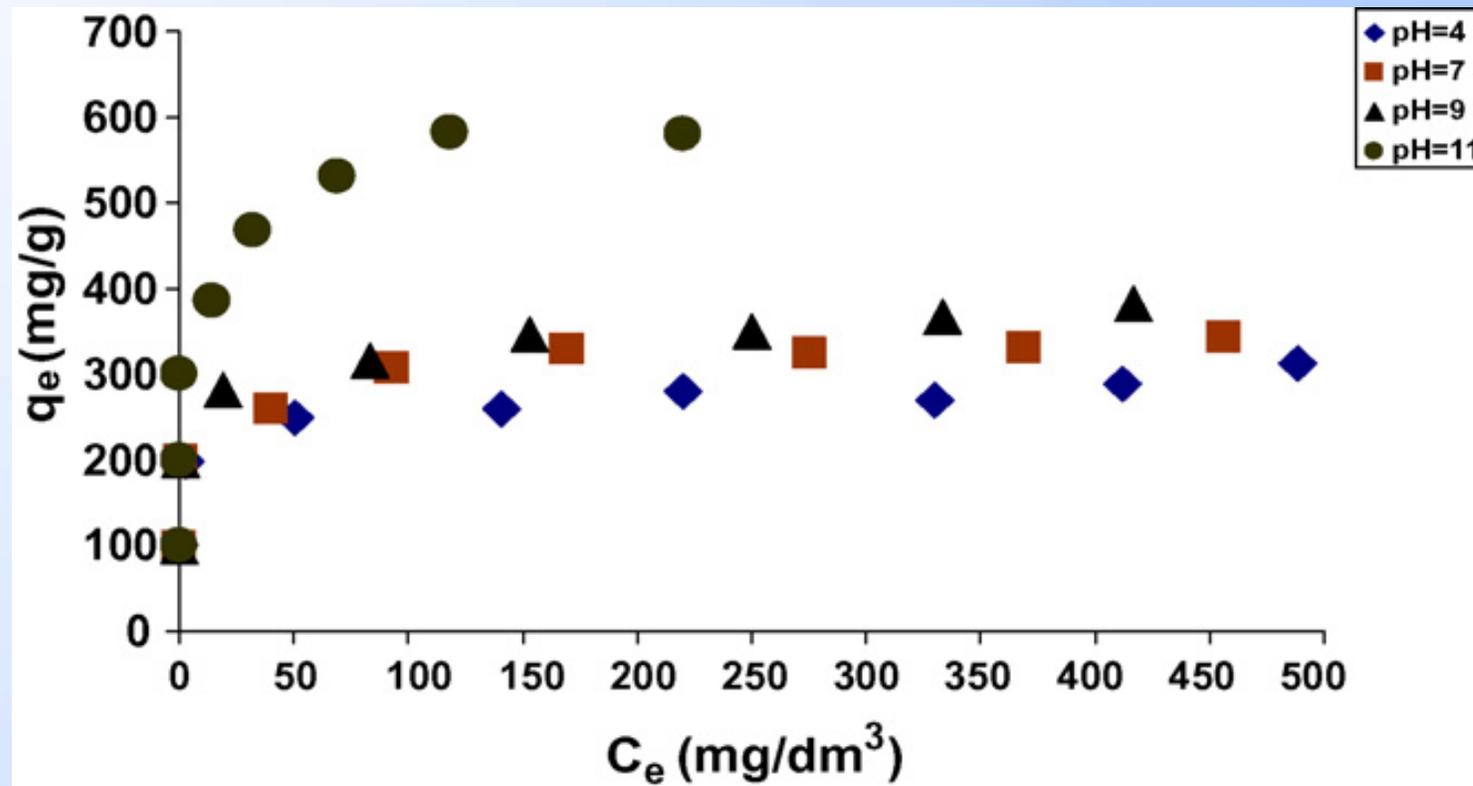


Problemas experimentais encontrados

- Diversos operadores atuando no preparo das amostras;
- Necessidade de diluição das amostras para realização das leituras de absorbância após adsorção;
- Observado flutuação na leitura das absorbâncias amostrais;
- Variação da temperatura durante o experimento;
- Variação no momento de início do processo de adsorção entre as diferentes amostras;
- AM adsorve em várias superfícies (especialmente vidro);
- π stacking entre as moléculas de AM.

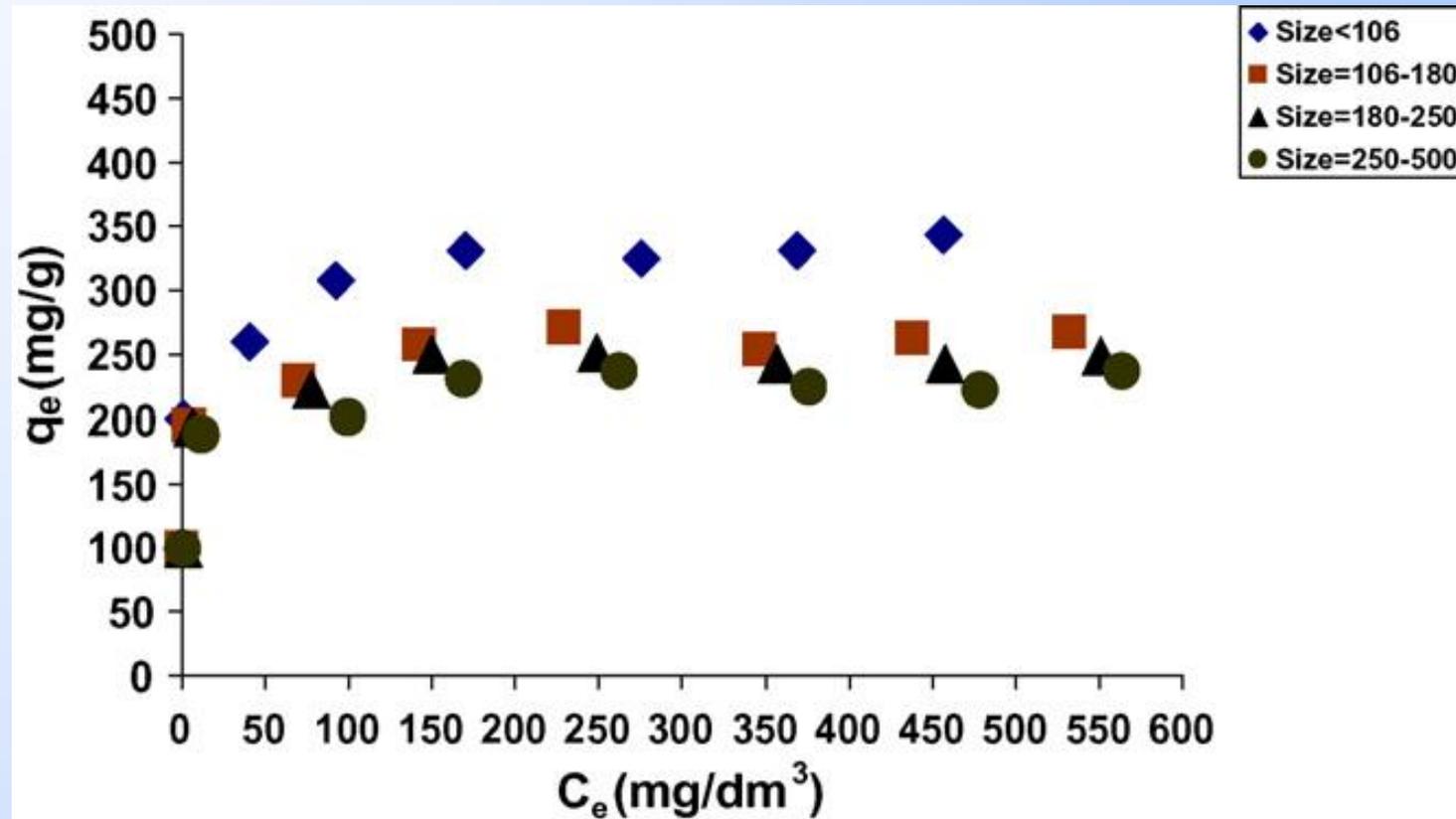
Possíveis alterações experimentais

- Controle em pH básico.



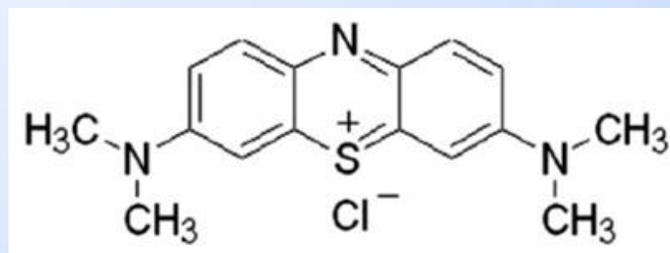
Possíveis alterações experimentais

- Controle da área superficial por meio do tamanho das partículas.

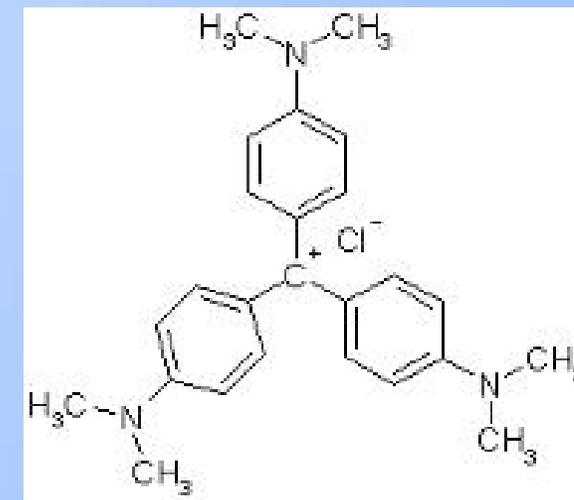


Possíveis alterações experimentais

- Quantificar a área superficial do carvão ativado previamente;
- Analisar o carvão ativado por IV;
- Realizar medidas em um espectrofotômetro;
- Troca do Azul de Metileno
 - Apesar da forte coloração e alta capacidade adsortiva, possui alto grau de adsorção em diversas superfícies, além de ser um composto instável.



Azul de metileno



Cristal Violeta

Possíveis alterações experimentais

Troca do Azul de Metileno por cristal violeta

Motivações

- Barato (Aprox: 100g por 34 reais, enquanto que AM, 120 reais - Catálogo LabSynth)
- Estável;
- Menor adsorção em superfícies como o vidro;

Referências

- MOREIRA, S. de A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008. Disponível em: <http://www.teses.ufc.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=1383>. Acesso em: 19 set. 2018.
- EL QADA, Emad N.; ALLEN, Stephen J.; WALKER, Gavin M. Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: a study of equilibrium adsorption isotherm. **Chemical Engineering Journal**, v. 124, n. 1-3, p. 103-110, 2006.
- FOO, Keng Yuen; HAMEED, Bassim H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical engineering journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.
- Kumar, K. Vasanth; Porkodi, K.; Rocha, F.; Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression analysis for the sorption of methylene blue onto activated carbon: Comparison of various error functions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 1, p. 794–804, 2008.
- Ghasemi, J.; Asadpour S.; Thermodynamics' study of the adsorption process of methylene blue on activated carbon at different ionic strengths. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 39, n. 1, p. 967–971, 2007.
- DO NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Biblioteca de Ciências e Tecnologia, 2014.
- Vargas, A. M. M., Cazetta, A. L., Kunita, M. H., Silva, T. L., & Almeida, V. C. (2011). **Chemical Engineering Journal**, 168(2), 722–730.