ADSORÇÃO EM SOLUÇÃO

O objetivo desta experiência é a determinação quantitativa da adsorção do ácido acético em carvão ativo.

INTRODUÇÃO.

Certos sólidos apresentam a propriedade de reter moléculas na sua superfície (adsorção). Esta propriedade pode ser bastante acentuada no caso de materiais porosos ou finamente divididos. As forças envolvidas na adsorção podem variar desde as de natureza puramente física (adsorção física) até as de natureza química (adsorção química).

A adsorção física ocorre com forças intermoleculares envolvendo dipolos permanentes, dipolos induzidos e interações quadrupolo entre adsorvente e espécie a ser adsorvida (adsorbato). Envolvem forças de Van der Waals ou forças de valência secundária. Químiossorção por outro lado, envolve uma interação química com transferência de elétrons entre adsorventes e adsorbato. As espécies adsorvidas são ligadas por força de valência que são as mesmas que ligam os átomos numa molécula.

O processo de adsorção não é um processo estático, mas de equilíbrio dinâmico entre moléculas que são adsorvidas e moléculas que são dessorvidas. Este equilíbrio é inversamente proporcional à temperatura, isto é, a adsorção aumenta com a diminuição de temperatura. Em sistemas simples pode-se traçar uma curva de concentração de soluto na fase sólida em função da concentração de soluto na fase líquida. O perfil desta curva dá uma indicação do tipo de adsorção envolvida no processo. A atribuição de modelos matemáticos a estas curvas nos permite obter informações adicionais referentes aos mecanismos e processos envolvidos. Há vários tipos de isotermas, existindo vários mecanismos e equações propostas. Uma isoterma simples com alguma base teórica e aplicável em adsorção em superfícies homogêneas com pouca interação entre as moléculas adsorvidas (soluto diluído) é a **Isoterma de Langmuir**.

A Isoterma de Langmuir é caracterizada por uma aproximação monotônica de uma quantidade limite de adsorção, e que se presume corresponde à formação de uma monocamada. Ela corresponde a um tipo de adsorção altamente idealizado, onde são feitas as seguintes hipóteses:

- As moléculas são adsorvidas em pontos discretos da superfície que são chamados sítios de adsorção;
- A energia de uma espécie adsorvida é a mesma em qualquer ponto da superfície e é independente da presença ou ausência de moléculas adsorvidas na vizinhança, isto é, a superfície é completamente uniforme sob o ponto de vista energético;
- A quantidade máxima possível de adsorção é a que corresponde à monocamada. A adsorção é localizada e ocorre por colisão de moléculas com sítios vazios.

O modelo matemático associado a este tipo de Isoterma é:

$$\frac{x}{m} = \frac{N_m K c}{1 + Kc}$$

Ou

$$\frac{c}{x/m} = \frac{1}{N_m . K} + \frac{c}{N_m}$$

Onde ***x*** é o número de mols do soluto adsorvido por **m** gramas de adsorventes em equilíbrio com o soluto de concentração ***c***. A constante N_m é o valor da saturação da monocamada em mols por grama e não depende da temperatura na ausência de interferência do solvente. A constante ***K*** relaciona a adsorção específica (***x/m***) com a concentração na faixa de concentração muito diluída. O valor de ***K*** pode ser relacionado com a entalpia de adsorção específica do sistema, e a teoria termodinâmica produz que um gráfico de ***log K*** vs. ***1/T*** onde ***T*** é a temperatura absoluta deveria dar uma linha reta para sistema simples.

A Isoterma de Langmuir descreve a adsorção em monocamada, isto é, o comportamento esperado para quimiosorção, mas falha quando a concentração aumenta e começa a formação de multicamadas de adsorção, comportamento esperado na adsorção física.

Em casos de sítios não uniformes o processo pode ser descrito pela **Isoterma de Freundlich**. O modelo matemático associado a esta Isoterma é:

$$\frac{x}{m} = kc^{1/n}$$

- ***x*** = massa do material adsorvido (g);
- ***m*** = massa do material adsorvente (g);
- ***c*** = concentração da solução ($g.L^{-1}$) em equilíbrio com o material adsorvido;
- ***n*** = parâmetro empírico. Valores de n na faixa de 1< ***n*** <10 indicam adsorção favorável.
- ***k*** = constante de Freundlich ($mg.g^{-1}$) que se relaciona com a capacidade de adsorção. Depende consideravelmente da temperatura apresentando valores maiores para temperaturas menores e do solvente.

A equação acima pode ser escrita na forma logarítmica de modo que um gráfico de ***log (x/m)*** em função de ***log c*** deverá dar uma reta cujos coeficientes angular e linear permitem determinar **n** e **k**.

Devido ao fato da capacidade de adsorção variar enormemente com o material adsorvido, um soluto pode ser adsorvido seletivamente a partir de uma mistura, tornado o fenômeno de adsorção, importante em processos de cromatografia, catálise, purificação de gases e soluções, etc. É bem conhecido o uso de coluna de carvão ativo em filtros domésticos para eliminar o cheiro e "gosto de cloro" da água.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

Preparar soluções de ácido acético de diferentes concentrações adicionando em balões volumétricos de 100 mL, com o auxílio de uma bureta, respectivamente 20,0 mL, 16,0 mL, 12,0 mL, 8,0 mL e 4,0 mL de ácido, completando com água destilada até a marca. Cada solução é transferida para um erlenmeyer de 250mL e 1,00 g de carvão ativo é adicionado a cada frasco. As soluções são agitadas durante 40 minutos num agitador mecânico.

Para cada concentração, filtra-se a solução, tendo o cuidado de lavar inicialmente o papel de filtro com cerca de 25 mL de própria solução (o filtro adsorve ácido acético) que são descartados, só após filtrando o restante da solução. Retirar com uma pipeta uma alíquota de (5,0 mL ou 25 mL, dependendo da concentração) da solução filtrada e titular com hidróxido de sódio 0,100 $mol.L^{-1}$. É conveniente começar titulando as soluções mais diluídas.

TRATAMENTO DE DADOS.

A massa total de ácido acético em cada solução é calculada dos dados das soluções originais. A titulação fornece a massa de ácido acético que permanece em 100 mL de solução, após a adsorção pelo carvão ativo. A diferença das duas massas é o valor da massa de ácido acético adsorvida pela massa de carvão.

A concentração c da solução (ácido que permanece na solução) é calculada a partir da titulação com hidróxido de sódio.

Construa um gráfico de ***x/m*** em função destas concentrações e analise o resultado segundo o tipo de adsorção obtido. Construa os gráficos necessários para determinar se alguma Isoterma pode ser associada a estes resultados, calculando as constantes envolvidas nestas isotermas.

BIBLIOGRAFIA.

1. F. Daniels, J. W. Williams, P. Bender, R. A. Alberty, C. D. Cornwell e J. E. Harriman, E*xperimental Physical Chemistry*, McGraw-Hill, 1970.
2. D. P. Shoemaker, C. W. Garland, J. I. Steinfeld e J. W. Neibler, *Experiments in Physical Chemistry*, McGraw-Hill, 1996.
3. A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley and Sons, Inc., 1990.