

Experimento do dia 20-09-2018: Adsorção de azul de metileno sobre carvão ativo

O objetivo desta experiência é a determinação quantitativa da adsorção do corante azul de metileno sobre carvão ativo e ajustes **não lineares e lineares** de dados experimentais com os modelos de adsorção teóricos de Langmuir e Freundlich.

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 porque estes apresentam grande área superficial. 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, também chamado de substrato, e espécie a ser adsorvida, denominada de adsorbato. Envolvem forças de Van der Waals ou forças de valência secundária. Químisorção 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 [1-3].

Adsorção física

- Não ocorre ligação química entre substrato e adsorbato.
- Equilíbrio dinâmico entre moléculas adsorvidas e dessorvidas, ou seja, processo reversível
- O adsorbato liga-se à superfície somente por forças de van der Waals.
- Não envolve mudanças significativas dos padrões de orbitais eletrônicos das espécies envolvidas.
- A natureza química das moléculas adsorvidas é a mesma das moléculas dessorvidas
- Energia típica < 20 kJ/mol

Adsorção química

- Envolve ligações covalentes
- Especificidade química
- Mudanças nos estados eletrônicos podem ser detectadas (UV, IR, condutividade, etc)
- Energia típica de ligações químicas (exo ou endo) (> 200 kJ/mol)
- Processo irreversível – a natureza química da espécie adsorvida não é a mesma da espécie dessorvida
- Requer energia de ativação

Observação da IUPAC sobre natureza da adsorção [4]:

“The problem of distinguishing between chemisorption and physisorption is basically the same as that of distinguishing between chemical and physical interaction in general. No absolutely sharp distinction can be made and intermediate cases exist, for example, adsorption involving strong hydrogen bonds or weak charge transfer.”

O processo de adsorção física não é um processo estático, mas de equilíbrio dinâmico entre moléculas que são adsorvidas e moléculas que são dessorvidas. No caso da adsorção de

gases sobre substratos sólido, este processo geralmente é exotérmico porque a adsorção leva a uma perda entrópica do sistema ($\Delta S_{ads} < 0$):

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (1)$$

A constante de equilíbrio do processo (K_{eq}) pode ser determinada a partir de:

$$\Delta G_{ads} = RT \ln \left(\frac{p}{p^0} \right) = RT \ln K_{eq} \quad (2)$$

onde $\left(\frac{p}{p^0} \right)$ é a fração de gás no equilíbrio e

$$K_{eq} = \frac{k_a}{k_d} \quad (3)$$

Quando a constante de velocidade de adsorção (k_a) é bem maior que a dessorção (k_d), K_{eq} é grande, indicando que o processo de adsorção é favorecido, ou seja, há grande afinidade do adsorbato pelo adsorvente.

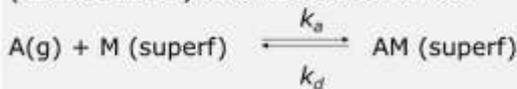
Imagine um experimento em que a temperatura do sistema foi mantida constante (isoterma), a quantidade de adsorvente também foi mantida constante, mas a concentração de gás (pressão parcial do gás) introduzida no sistema foi aumentando e se media a quantidade de gás adsorvido. À medida que a pressão parcial do gás aumentava, um número maior de moléculas adsorvia na superfície do adsorvente, até que numa dada situação o número de moléculas adsorvidas já não variava mais. Esta situação corresponde à saturação do adsorvente pelo adsorbato. Irving Langmuir, prêmio Nobel em Química em 1932, elaborou um modelo elegante para descrever esse processo [1-3].

O modelo de adsorção de Langmuir pressupõe que:

- a superfície do adsorvente é homogênea, ou seja, os sítios de adsorção são de mesma energia;
- cada sítio pode ser ocupado por uma molécula de adsorbato;
- as moléculas adsorvidas não interagem entre si (ausência de ligações intermoleculares laterais);
- o adsorvente está saturado quando o grau de recobrimento (θ) for 1, o que corresponde à formação de uma monocamada;
- um processo de equilíbrio dinâmico entre as moléculas adsorvidas (frequência de colisões) e dessorvidas (E_a de Arrhenius)

Modelo de adsorção de Langmuir

Equilíbrio dinâmico entre as moléculas adsorvidas (monocamada) e as moléculas livres.



$$\frac{d\theta}{dt} = k_a P N (1 - \theta) \quad (4)$$

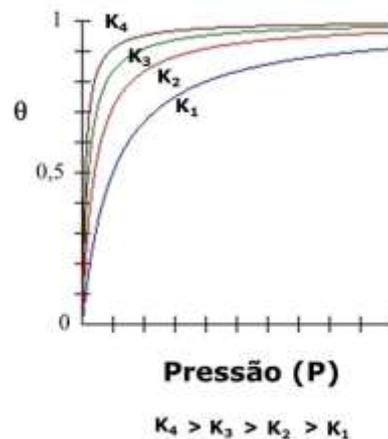
onde N = número total de sítios
N(1-θ) = num. de sítios livres
P = pressão parcial de A

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d N \theta \quad (5)$$

Dividindo (4) por (5) e com $K = k_a/k_d$

$$\theta = \frac{KP}{1+KP} \quad (6)$$

Adsorção física em monocamada



Experimentalmente muitas vezes é difícil atingir a saturação do adsorvente. Por isso, θ é substituído por $\frac{V}{V_{max}}$ na equação (6), resultando em:

$$\frac{P}{V} = \frac{P}{V_{max}} + \frac{1}{KV_{max}} \quad (7)$$

Um gráfico de $\frac{P}{V}$ em função de P , pode ser ajustado a uma reta, onde o coeficiente angular é $\frac{1}{KV_{max}}$, com V_{max} sendo o volume de gás correspondente à saturação do adsorvente, ou ao volume de gás correspondente à monocamada, e o coeficiente linear é $\frac{1}{KV_{max}}$.

No caso de adsorção de um soluto em solução sobre superfícies sólidas, em geral calcula-se a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e , mg/g) [5-7]:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times v \quad (8)$$

onde C_0 e C_e são as concentrações inicial e no equilíbrio, respectivamente, m é a massa de adsorvente e v é o volume de solução.

A equação do modelo de Langmuir é:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L}{1 + K_L C_e} \quad (9)$$

A forma linearizada da equação é:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}K} \quad (10)$$

onde q_{max} é a capacidade de adsorção máxima, correspondente à monocamada. O gráfico a ser feito é $\frac{C_e}{q_e}$ em função de C_e .

O modelo de Langmuir é um modelo simples, emergente de um embasamento teórico, mas ele não consegue descrever todas as situações experimentais observadas. Muitas vezes os adsorventes não são homogêneos, ou as moléculas de adsorbato interagem entre si, ou ocorre formação de adsorção em multicamadas. Há vários modelos teóricos na literatura descrever sistemas não-ideais [7]. Um dos modelos mais simples é o de **Freundlich** [5-7].

O modelo de adsorção de Freundlich é um modelo empírico que considera que:

- A adsorção ocorre sobre superfície heterogênea, com sítios de diferentes energias de adsorção e
- Pode ocorrer adsorção em monocamada ou multicamada.

O modelo matemático associado a isoterma de Freundlich é:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (11)$$

Onde K_F é a constante de Freundlich, quanto maior for o seu valor, maior é a capacidade de adsorção e n está relacionado à heterogeneidade da superfície, quanto menor for o valor de n , maior é a heterogeneidade.

A forma linearizada é:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (12)$$

O gráfico a ser feito é $\ln q_e$ em função de $\ln C_e$, que deverá dar uma reta, cujos coeficientes angular e linear permitem determinar n e K_F .

Devido ao fato da capacidade de adsorção variar enormemente com o material adsorvido, um soluto pode ser adsorvido seletivamente a partir de uma mistura, tornando 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.

MATERIAL e EQUIPAMENTOS

Azul de metileno (AM), carvão ativo, tubos falcon de 10 mL, balança analítica, agitador mecânico tipo “shaker” e espectrofotômetro.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Determinação da curva padrão de absorvância em função da concentração de AM.

Antes de fazer a curva padrão, determine qual o melhor comprimento de onda (λ), usando a solução 0,030 g/L. Para a determinação da curva padrão de absorvância em função da concentração de AM, fazer leituras de absorvância (no λ escolhido) das soluções aquosas de AM nas concentrações (g/L) tabeladas abaixo:

Abs									
[AM], g/L									

Determinar a equação que relaciona Abs com [AM], indicando o coeficiente de correlação obtido no ajuste linear. O coeficiente linear da reta deve ser zero.

Dicas:

- 1) Sempre usar o mesmo espectrofotômetro.
- 2) Não contaminar as pipetas.
- 3) Não lavar as cubetas com etanol. As cubetas são feitas de polímeros solúveis em etanol.
- 4) Para agilizar, enquanto alguns alunos trabalham na curva padrão, os outros devem pesar as massas de carvão ativo para a isoterma de adsorção.

Determinação da isoterma de adsorção de AM sobre carvão ativo.

Pesar aproximadamente 10 mg em cada tubo falcon de 15 mL. No total serão 10 tubos falcon. Medir e anotar a temperatura da água contida em erlenmeyer sobre a bancada do laboratório. . A cada um dos tubos falcon adicionar 10 mL de solução de AM nas diferentes concentrações e homogeneizar manualmente. Fotografar os tubos. Montar os tubos no agitador e deixar agitando por 60 minutos. Após este período, centrifugar os tubos contendo as dispersões por 10 min em rotação máxima. Fotografar os tubos e comparar com as fotos da situação inicial. Retirar uma alíquota do sobrenadante com uma pipeta de Pasteur e medir a absorvância.

TRATAMENTO DE DADOS

Construir uma curva padrão de absorvância em função da concentração das soluções de AM antes de interagir com o carvão ativo. A partir da curva padrão e medidas de absorvância dos sobrenadantes calcular a concentração de equilíbrio (C_e). Determinar q_e através da equação (8).

Faça os ajustes não-lineares e lineares dos modelos de Langmuir e Freundlich, mostrando os parâmetros de correção χ^2 e R^2 :

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{e,exp} - q_{e,calc})^2}{q_{e,calc}} \quad (13)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (q_{e,exp} - q_{e,calc})^2}{\sum (q_{e,exp} - q_{e,mean})^2} \quad (14)$$

Calcule os parâmetros de ajuste obtidos para cada modelo, discuta os resultados e

Faça uma tabela com os valores de q_{max} , K_L , K_F e n obtidos pelos ajustes lineares e compare com os resultados reportados na literatura para experimento semelhante [5,6].

tubo	$m_{carvão}$ (g)	C_0 (g/L)	Absorvância	C_e (g/L)	$C_0 - C_e$ (g/L)	q_e (mg/g)
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						
11						
12						

Dica: leia as referências 5 e 6 e as traga para o dia do experimento

Perguntas para serem respondidas junto com o relatório (justifique suas respostas):

Qual foi a razão para a escolha do comprimento de onda usado nos experimentos?

Que informações qualitativas as fotografias antes e depois da adsorção forneceram?

Qual modelo teórico ajustou melhor os dados experimentais?

Quais tipos de interação entre as moléculas de AM e carvão ativo seriam esperadas?

Qual experimento poderia ser feito com os recursos disponíveis no laboratório para provar que a adsorção do AM sobre carvão ativo é um processo de equilíbrio dinâmico?

BIBLIOGRAFIA.

- [1] P. W. Atkins, J. de Paula, Físico-Química, 8a ed. Vol. 2, Pg. 322 a 342.
- [2] D. J. Shaw, Introdução à Química de Coloides e Superfícies, editora E. Blücher, 1975.
- [3] A. W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces, John Wiley and Sons, Inc., 1990.
- [4] http://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/node16.html
- [5] E. N. El Qada, S. J. Allen, G. M. Walker. Chemical Engineering Journal 124 (2006) 103–110. doi:[10.1016/j.cej.2006.08.015](https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.08.015)
- [6] A. M. M. Vargas, A. L. Cazetta, M. H. Kunita, T. L. Silva, V. C. Almeida. Chemical Engineering Journal 168 (2011) 722–730. doi:[10.1016/j.cej.2011.01.067](https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.067)
- [7] K.Y. Foo, B.H. Hameed. Chemical Engineering Journal 156 (2010) 2–10. doi:[10.1016/j.cej.2009.09.013](https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013)