

L3 - ADSORÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO SOBRE CARVÃO ATIVO

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. Quimissorção 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:

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

onde q_e é a massa do soluto adsorvido por m gramas de adsorvente em equilíbrio com o soluto de concentração C_e , q_{max} é o valor da saturação da monocamada e K_L é a constante de afinidade entre adsorvente e adsorbato. Importante: não confundir C_e com $C_{inicial}$, que é a concentração que foi inicialmente colocada em contato com o adsorvente.

O valor de K_L pode ser relacionado com a entalpia de adsorção específica do sistema, e a teoria termodinâmica produz que um gráfico de $\log K_L$ vs. $1/T$ onde T é a temperatura absoluta deveria dar uma linha reta para sistema simples.

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

$$q_e = K_F (C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

Forma linearizada da equação (2) é:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

Onde K_F é constante de Freundlich, cuja unidade é $\left(\frac{mg}{L \times g}\right) / \left(\frac{mg}{L \times g}\right)^{\frac{1}{n}}$ e está relacionada com a capacidade de adsorção, e n é um parâmetro empírico, relacionado à heterogeneidade da superfície, quanto menor n , maior é a heterogeneidade. Um gráfico de $\log (q_e)$ em função de $\log c_e$ 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 as interações entre adsorvente e adsorbato, 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.

Para estudos de adsorção em solução a quantidade de material adsorvido no equilíbrio (q_e) é calculada por:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times v \quad (4)$$

Onde C_0 é a concentração inicial, C_e é a concentração de equilíbrio, m é a massa de adsorvente e v é o volume de solução colocado em contato com o adsorvente.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

Preparar soluções de ácido acético (HAc) 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 250 mL e 1,00 g (aproximadamente) de carvão ativo é adicionado a cada frasco. As soluções são agitadas durante 40 minutos num agitador mecânico. Medir e anotar a temperatura do laboratório no início e no final da adsorção.

Para cada concentração, filtra-se a solução, tendo o cuidado de lavar inicialmente o papel de filtro com cerca de **25 mL da própria solução** (o filtro adsorve ácido acético) que serão **descartados**. Com o filtro umedecido, filtrar o 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 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e fenolftaleína. É conveniente começar titulando as soluções mais diluídas.

Metade da turma fará os experimentos com carvão ativado granulado e a outra metade com carvão ativado em pó.

TRATAMENTO DE DADOS.

O ponto final da titulação com hidróxido de sódio fornece a concentração de HAc de equilíbrio (C_e), em 100 mL de solução, após a adsorção pelo carvão ativo. A concentração inicial (C_0) é a concentração inicialmente adicionada. Transformar as unidades de concentração mol/L em g/L. Calcular os valores de q_e através da equação (4).

Construa um gráfico de q_e em função de C_e e analise o resultado segundo o tipo de adsorção obtido (há formação de plateau de adsorção?). Construa os gráficos segundo os modelos linearizados (Langmuir e Freundlich) para determinar para qual modelo os dados experimentais melhor se ajustam (Verificar o R^2 que mais se aproxima de 1,0). Apresente em uma tabela com os parâmetros de ajuste obtidos (q_{\max} , K_L , n , K_F , R^2) com as respectivas unidades, no caso do carvão ativado granulado e carvão ativado em pó. Compare e discuta os resultados obtidos em ambos os casos.

BIBLIOGRAFIA:

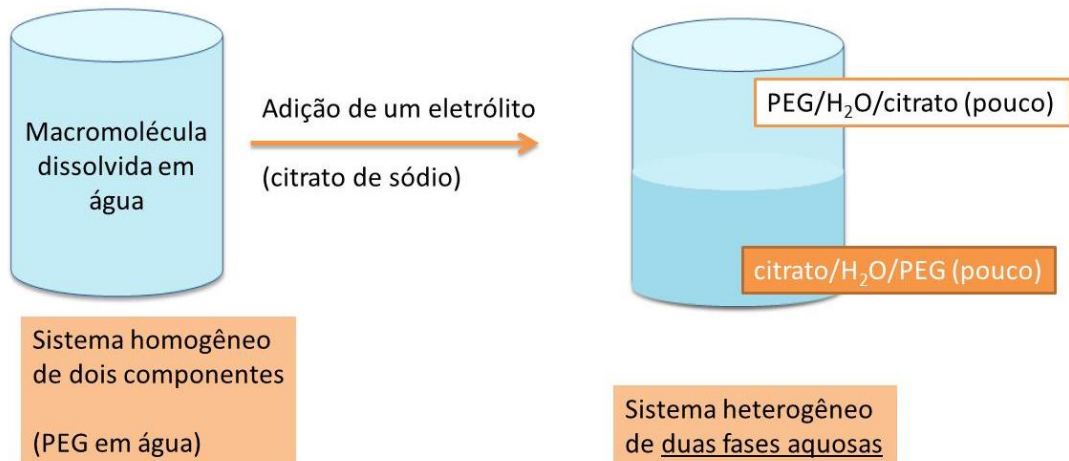
1. F. Daniels, J. W. Williams, P. Bender, R. A. Alberty, C. D. Cornwell e J. E. Harriman, *Experimental Physical Chemistry*, McGraw-Hill, 1970.
2. D. P. Shoemaker, C. W. Garland, J. I. Steinfeld e J. W. Neibler, *Experiments in Physical Chemistry*, McGraw-Hill, 1996.
3. A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley and Sons, Inc., 1990.
4. K.Y. Foo, B. H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 2–10.
5. H. N. Tran, S. J. You, A. Hosseini-Bandegharai, H.-P. Chao, Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research* 120 (2017) 88-116.

L4 - DIAGRAMA DE FASES TERNÁRIO

OBJETIVOS: O objetivo deste experimento é construir um diagrama ternário do sistema composto por água, citrato de sódio e polietilenoglicol 1500 (PEG de massa molar média 1500), através do efeito "salting-out".

* Efeito *salting-out* geralmente é observado em sistemas ternários compostos por sal, macromoléculas hidrossolúveis (polímeros, proteínas) e água.

* Hidratação preferencial do sal leva à separação de fases, formando um sistema de duas fases aquosas.

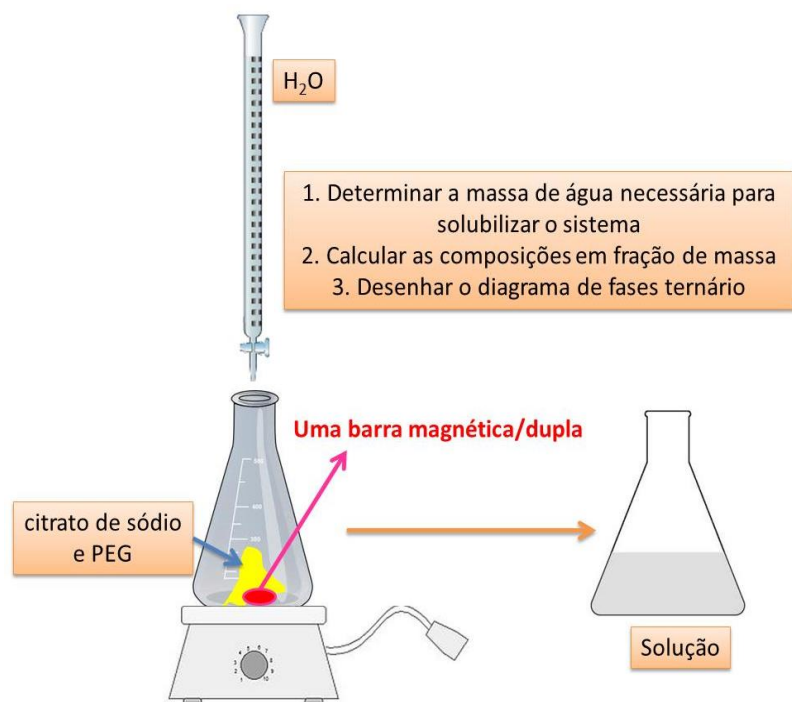


Materiais:

- Erlenmeyers de 25mL
- Bureta de 50mL
- Pipetas Pasteur
- Pissetas
- Espátulas
- Agitador Magnético
- Barra Magnética
- Peça de Papelão
- Balança Analítica
- Suporte Universal
- Garra para a Bureta
- Mufa

Reagentes:

- Polietilenoglicol 1500 g/mol
- Citrato de Sódio



A. Construção do diagrama ternário

Importante! Anotar a temperatura da sala a cada 20 minutos!

1. Lave uma bureta, faça a ambientação da mesma e a complete com água destilada;
2. Pesar o erlenmeyer contendo barra magnética (só tem uma barra magnética por grupo). Utilize sempre um erlenmeyer limpo e **seco**;
3. Preparar, nos erlenmeyers pesados, as misturas de 1-6, utilizando os compostos **sólidos**.

Mistura	Massa Citrato de sódio / g	Massa PEG / g
1	4,500	1,000
2	3,500	2,000
3	4,000	2,000
4	2,000	5,000
5	3,000	3,000
6	3,000	2,500

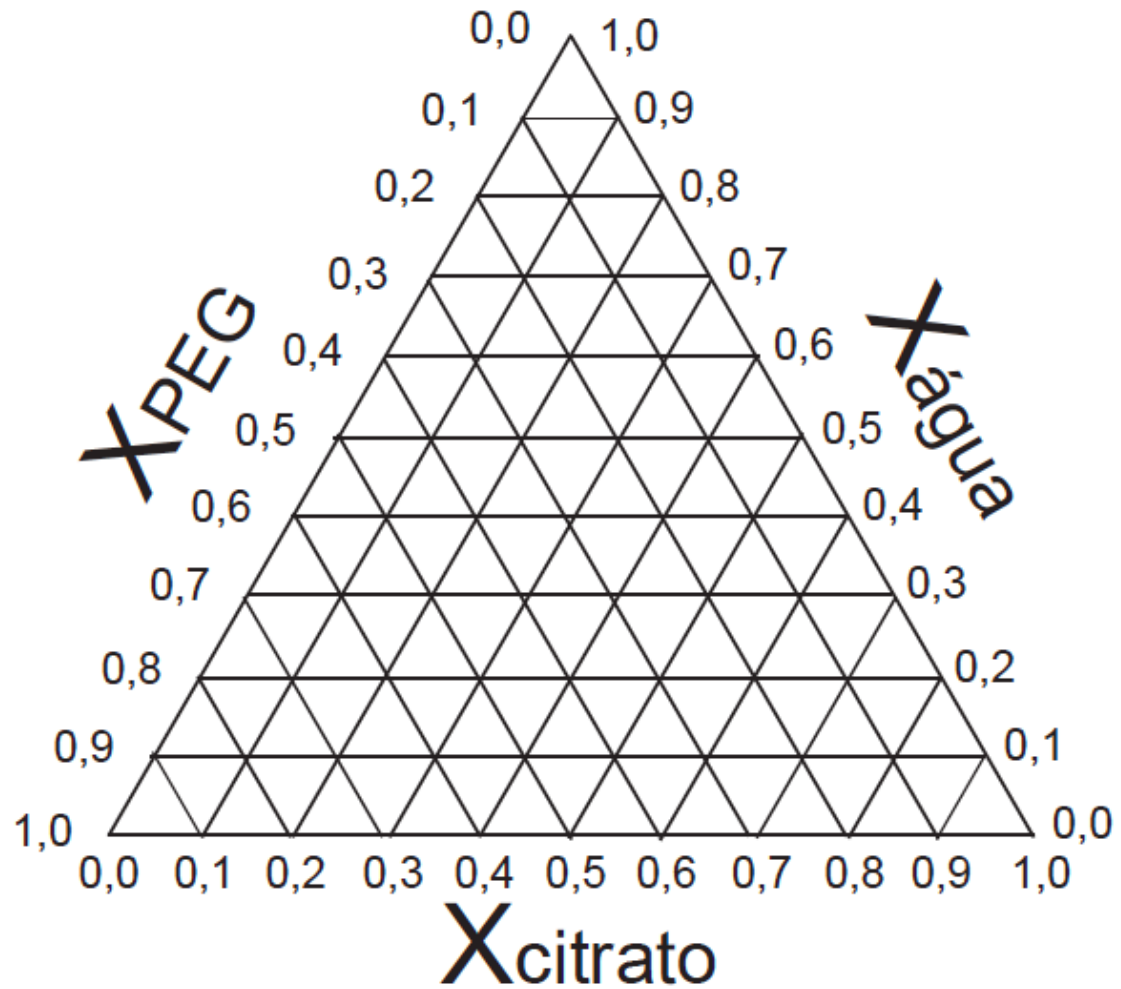
(Pode ser difícil de colocar o PEG 1500 no Erlenmeyer, pese em papel e transfira lentamente, intercalando com água se for necessário)

4. Adicionar cerca de 12,5mL de água à mistura sólida, com a bureta e deixe agitando por 10 min, **sem aquecimento**. Caso ainda existam partículas não dissolvidas na mistura, continue agitando e verifique a cada 2 min.
5. Prossiga a titulação, com auxílio da agitação, até que o ponto de névoa desapareça. (Deixe a bureta com um fluxo de permita uma agitação eficiente e coloque um fundo escuro ou uma figura para facilitar a determinação da viragem.
6. Pese o sistema novamente e, por diferença de massas, anote na tabela abaixo a massa de água adicionada:

Mistura	Massa de água / g
1	
2	
3	
4	
5	
6	

7. Com os dados obtidos, calcule as frações em massa dos componentes do sistema ternário. Utilize-os para traçar a curva binodal no diagrama de fases ternário.

Mistura	% (m/m) citrato de sódio	% (m/m) PEG	% (m/m) água
1			
2			
3			
4			
5			
6			



Para o relatório:

Relate as suas observações com imagens e descrições dos fenômenos observados.

Apresente as tabelas com as frações em massa e a curva binodal referente ao sistema ternário.

Indique com uma seta o sentido do aumento da composição de cada componente no diagrama.