

# QUÍMICA FÍSICA A

## CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE VERDE DE MALAQUITE EM CARVÃO ATIVADO

**Objetivo:** Estudo da cinética de adsorção de verde de malaquite (VM) em carvão ativado.

**Introdução:** O termo adsorção é usado para descrever o fato de existir uma maior concentração de moléculas (adsorvidas) à superfície do sólido que no seio da solução.

O tipo de interacção entre a molécula adsorvida e a superfície sólida varia numa gama que vai desde a ordem de grandeza das forças de van der Waals, às quais estão usualmente associados pequenos calores de adsorção (inferiores a  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), até à ordem de grandeza das forças de ligação química, às quais estão associados grandes calores de adsorção (de  $50$  a  $500 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). A adsorção resultante da existência das forças mais fracas, de van der Waals, é geralmente designada por adsorção física. É neste grupo que se incluem os sistemas a estudar neste trabalho.

Quando uma determinada quantidade de um sólido, este comumente chamado de adsorvente ou adsorbente, entra em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto adsorvível, este chamado adsorvato ou adsorbato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Isto é, quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou iões tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida ( $C_e$ ) permaneça constante. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $N=(C_0-C_e) \times V/m$ , onde  $C_0$  é a concentração inicial da solução de adsorvato,  $V$  o volume utilizado dessa solução e  $m$  a massa de adsorvente) é determinada. (Note que utilizamos uma massa de adsorvente e várias concentrações iniciais de adsorvato.)

No presente trabalho, acompanhamos a diminuição da concentração inicial,  $C_0$ , ao longo do tempo até se atingir a concentração de equilíbrio,  $C_e$ , através de medidas espectroscópicas

(absorção UV/Vis a 620 nm). A variação da absorvância a 620 nm deve ajustar-se à equação  $A = A_i e^{-kt} + A_e$ , correspondente a uma cinética de primeira ordem. A partir do valor de  $A_e$ , correspondente à absorvância no equilíbrio, é possível obter  $C_e$ , através da lei de Lambert-Beer ( $A = \epsilon b C$ ,  $\epsilon(620\text{nm}) = 14899 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

A quantidade adsorvida, por grama de sólido, depende da área específica do sólido, da concentração do soluto (no equilíbrio), da temperatura e da natureza das moléculas envolvidas. Gráficos envolvendo a capacidade de adsorção ( $N$ ) versus  $C_e$  podem ser obtidos a partir dos dados experimentais (Figura 1)

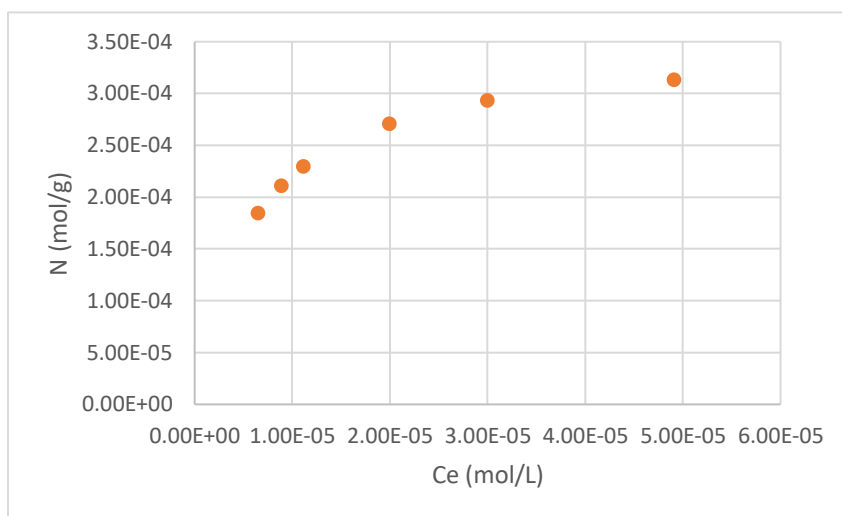


Figura 1 – A partir de medidas a temperatura constante, podemos obter um gráfico de  $N$ , número de moles adsorvidos por grama de adsorvente, em função de  $C_e$ , concentração do adsorvato no equilíbrio, função que designamos por **isotérmica de adsorção**.

Existem vários modelos para descrever as isotérmicas de adsorção. Um dos modelos mais simples, que pode ser aplicado a casos em que existe uma única camada de moléculas adsorvida à superfície do adsorvente é o modelo de Langmuir. A adsorção em monocamada implica que existe um número definido de sítios para a adsorção das moléculas, esses sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras e cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida. Em consequência a quantidade adsorvida atinge um valor máximo e permanece constante com o aumento de concentração, por não existirem mais poições livres para a molécula adsorver.

De acordo com a isotérmica de Langmuir, o número de mol adsorvidas por grama de carvão é dada pela expressão:

$$N = N_{max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

em que:

$N$ : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mol g}^{-1}$ );

$N_{\text{max}}$ : capacidade máxima de adsorção ( $\text{mol g}^{-1}$ );

$K_L$ : constante de interação adsorvato/adsorvente ( $\text{L mol}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

A linearização desta equação permite retirar o valor de  $N_{\text{max}}$ , a partir do declive da representação de  $C_e/N$  vs  $C_e$ .

$$\frac{C_e}{N} = \frac{C_e}{N_{\text{max}}} + \frac{1}{K_L N_{\text{max}}}$$

A fracção de sólido coberto por moléculas adsorvidas,  $\theta$ , Pode ser obtida através da expressão,

$$\theta = \frac{N}{N_{\text{max}}}$$

se  $N_{\text{max}}$  for conhecido. Como por outro lado a fracção de sólido coberto é também dada pela expressão  $\theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ , constante de interação adsorvato/adsorvente pode também ser calculada.

## **Parte Experimental**

Neste trabalho será utilizado um espectrofotómetro de UV-Vis portátil e os espectros serão adquiridos num PC. Vai ser necessário ligar o PC e conectar o medidor ao PC e calibrar o aparelho seguindo as instruções que serão dadas.

Irão ser necessários dois copos bem limpos e secos, aos quais irão adicionar 10 mg de carvão ativado. Faça a pesagem respetiva e anote a quantidade de carvão utilizada em cada copo. Colocar cada copo numa placa de agitação (não esquecer de colocar o agitador magnético dentro do copo).

Anote a temperatura a que será feita a experiência.

Como estamos a medir a cinética de adsorção, o tempo de reação é o parâmetro chave a medir e controlar. Devem começar a cronometrar o tempo de adsorção quando adicionam a solução de VM ao vosso copo que contém o carvão. O procedimento habitual é utilizar o tempo de meia adição para início da contagem do tempo.

Irão realizar dois ensaios em simultâneo com distintas concentrações de VM a indicar pelo docente. As soluções já foram previamente preparadas. É necessário traçar um espectro de absorvância das soluções originais que utilizarem. Vão realizar medidas de absorvância de cada solução a intervalos de 5 minutos até aos 30 minutos, de 15 minutos até à 1 hora e de 30 minutos até às 2h:30 de tempo de adsorção. Terão de desfazer o início de cada experiência de modo a conseguir medir as duas soluções.

### **Cálculos**

Obter os dados de absorvância para o comprimento de onda do pico mais intenso (aproximadamente 621 nm).

Definir o patamar de adsorção a partir dos dados de cinética para obter a concentração de corante no equilíbrio ( $C_e$ ).

Calcular para cada caso o nº de moles de VM adsorvido por grama de carvão ( $N$ ).

Calcular  $N_{\max}$ , número máximo de moles de ácido adsorvido por grama de carvão, necessários para se atingir a saturação (monocamada) a partir da representação gráfica de  $C/N$  vs  $C$ .

Calcular a constante de interação adsorvato/adsorvente.