

# Adsorção do Violeta de Cristal em Areia

Uma experiência simples para ilustrar os conceitos de adsorção.

SÓNIA SEQUEIRA\* E INÊS PORTUGAL

## Enquadramento

A importância do ensino experimental em Química é amplamente reconhecida. No entanto em algumas áreas escasseiam exemplos de trabalhos simples, seguros e económicos, realizáveis em períodos curtos (3-4h).

A **adsorção** é um dos tópicos usualmente leccionados em disciplinas de Química-Física nas licenciaturas de Química, Engenharia Química e Engenharia do Ambiente. Ao nível do ensino secundário o tema é abordado como base para o ensino da cromatografia não sendo objecto de qualquer estudo experimental. Todavia a adsorção é um tema actual com elevado potencial de aplicação para a redução do impacto ambiental de várias indústrias. Como exemplo cite-se a remoção de cor de efluentes corados tais como os efluentes das indústrias têxteis, da indústria papelreira e de algumas indústrias alimentares.

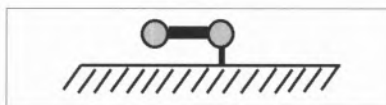
O trabalho aqui apresentado pode servir como exemplo do tratamento de um efluente corado e, simultaneamente, permite ilustrar os princípios básicos de adsorção.

## Fundamentos teóricos

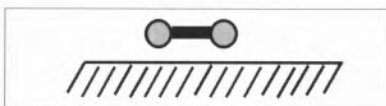
O fenómeno de adsorção consiste na transferência de um ou mais solutos de um fluido para a superfície de um sólido, o adsorvente. Esta interacção soluto/sólido deriva da existência de forças não compensadas à superfície do sólido,

resultando numa distribuição de equilíbrio do soluto entre as duas fases.

Consoante a natureza das forças envolvidas pode falar-se em adsorção química ou adsorção física. Num processo de adsorção química há formação de ligações químicas entre o soluto e o sólido, formando-se uma única camada de moléculas adsorvidas - monocamada. O calor de adsorção, por envolver ligações químicas, é da mesma ordem de grandeza dos calores de reacção (entre 200 e 840 KJ/mol (Foust, 1980)).



Num processo de adsorção física as forças envolvidas são forças do tipo van der Waals. Não há alteração química das moléculas adsorvidas, podem formar-se camadas moleculares sobrepostas e o calor de adsorção é pequeno (entre 2 e 20 KJ/mol, (Foust, 1980))



A capacidade de adsorção de um sólido é proporcional à superfície de contacto soluto/sólido. É por este motivo que os adsorventes são usualmente sólidos porosos com elevadas áreas superficiais (p.e. a área específica do carvão activa-

do varia entre 800 e 1800 m<sup>2</sup>/g (Le Van *et al.*, 1997).

Para descrever o processo de adsorção recorre-se ao conceito de isotérmica de adsorção. A isotérmica é uma equação que relaciona a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de sólido (*q*) com a concentração de soluto em solução (*C*), numa situação de equilíbrio a temperatura constante. As isotérmicas de Langmuir (equação 1) e de Freundlich (equação 2) são as mais simples e descrevem os resultados experimentais adequadamente para um grande número de sistemas.

Isotérmica de Langmuir (1)

$$\frac{q}{q_{\max}} = \frac{K C}{1 + K C}$$

Isotérmica de Freundlich (2)

$$\frac{q}{q_{\max}} = K C^{1/n}$$

Nestas equações *q*<sub>máx</sub> representa a quantidade máxima de soluto adsorvido ao sólido e *K* representa a constante de equilíbrio de adsorção. Conhecendo o valor da constante *K* a diferentes temperaturas é possível determinar a entalpia de adsorção ( $\Delta H$ ) pela equação de van't Hoff na forma integrada, considerando  $\Delta H$  independente da temperatura.

$$\ln(K) = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + cte \quad (3)$$

### Procedimento experimental

O trabalho experimental consiste na determinação das concentrações de equilíbrio de uma solução de Violeta de Cristal (VC) após contacto com areia, a uma temperatura constante, durante um tempo bem definido. Propõe-se que o trabalho seja realizado por vários grupos de alunos, trabalhando cada grupo a uma temperatura diferente, na gama 30 a 60°C. Desta forma cada grupo determina a constante de equilíbrio a uma temperatura; o tratamento dos resultados de toda a turma permitirá estimar o valor do calor de adsorção.

Para a realização do trabalho é necessário um banho termostático com agitação, um espectrofotómetro ou um colorímetro com um filtro de 590nm e material corrente de laboratório.

A cada grupo é fornecida uma solução aquosa de Violeta de Cristal (*aprox.* 40 mg/L). Por diluição desta solução cada grupo prepara 200 mL de 6 a 8 soluções de diferente concentração, na gama 0,4 a 20 mg/L. Estas soluções são usadas para traçar a curva de calibração do espectrofotómetro (Absorvância a 590nm versus Concentração) e para realizar o ensaio de adsorção.

Em 6 (ou 8) erlenmeyers numerados coloca-se 1 g de areia (rigorosamente pesada) e adicionam-se 100 mL de uma das soluções diluídas, tal que os diferentes erlenmeyers contêm soluções de diferente concentração. Tampam-se os erlenmeyers e colocam-se no banho termostático à temperatura pretendida, agitando durante 2-3 horas\*. Após este período lê-se a absorvância de cada solução, a 590 nm.

### Tratamento dos resultados experimentais

Através da curva de calibração transformar as leituras de Absorvância em concentração ( $C_{VC}$ , mmol/m<sup>3</sup>) e calcular a quantidade adsorvida ao sólido ( $q$ , mmol/Kg) em cada erlenmeyer, pela equação

$$q = (C_{VCo} - C_{VC}) \cdot V / M_{ads} \quad (4)$$

onde:

- $C_{VCo}$  (mmol/m<sup>3</sup>) representa a concentração inicial de Violeta de Cristal,
- $C_{VC}$  (mmol/m<sup>3</sup>) representa a concentração Violeta de Cristal no equilíbrio,
- $V$  (m<sup>3</sup>) representa o volume de solução,

- $M_{ads}$  (Kg) representa a massa de adsorvente (areia).

Representar a quantidade adsorvida ( $q$ ) em função da concentração de Violeta de Cristal ( $C_{VC}$ ), seleccionar a isotérmica mais adequada e determinar os parâmetros característicos, nomeadamente a constante de equilíbrio  $K$ .

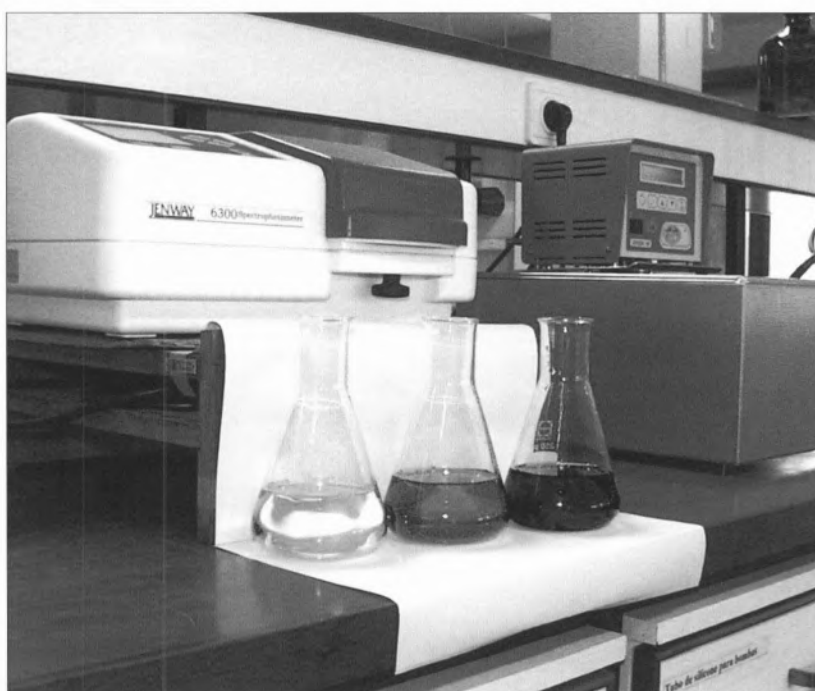
Representar os valores de  $K$  (obtidos pelos vários grupos) em função da temperatura absoluta, segundo a equação 3, e estimar a entalpia de adsorção ( $\Delta H$ ).

### Resultados experimentais e discussão

Na figura 2 apresentam-se resultados típicos obtidos para a adsorção do Violeta de Cristal em areia, a 21°C. Estes resultados ajustam-se bem à isotérmica de Langmuir e os parâmetros característicos podem ser calculados por regressão linear ou não linear.

### Regressão linear

Os parâmetros  $K$  e  $q_{max}$  determinam-se por linearização da isotérmica de Langmuir (equação 1), representando  $1/q$  em função de  $1/C_{VC}$  (equação 5) ou  $C_{VC}/q$  em função de  $C_{VC}$  (equação 6).



**figura 1** Montagem experimental para a adsorção de Violeta de Cristal em areia.

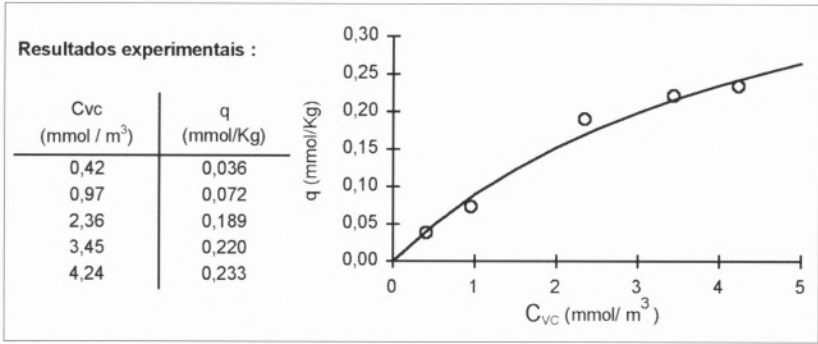


figura 2 Resultados experimentais da adsorção de Violeta de Cristal em areia, a 21°C, e ajuste da isotérmica de Langmuir obtido por regressão não linear.

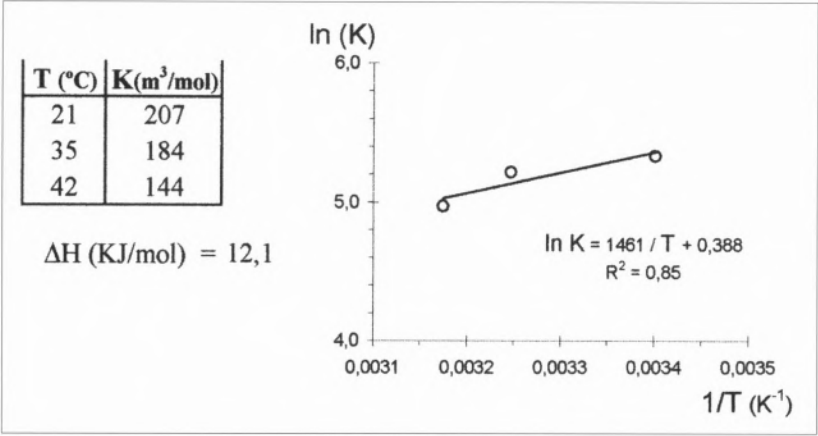


figura 3- Efeito da temperatura na constante de equilíbrio de adsorção de Violeta de Cristal em areia (K's determinados pela isotérmica de Langmuir) e regressão não linear.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{K q_{\max}} \frac{1}{C_{vc}} + \frac{1}{q_{\max}} \tag{5}$$

$$\frac{C_{vc}}{q} = \frac{1}{q_{\max}} C_{vc} + \frac{1}{K q_{\max}} \tag{6}$$

Os parâmetros da isotérmica de Langmuir - K e q<sub>max</sub> - determinados pelas duas equações são muito semelhantes (ver Tabela 1). A equação 6 é recomendada quando os valores de concentração são muito baixos, para evitar a distorção do erro experimental associada ao cálculo 1/C<sub>vc</sub>.

**Regressão não linear**

A determinação dos parâmetros por regressão não linear pode efectuar-se com

$$\sum_{i=1}^n \Delta q^2 = \sum_{i=1}^n (q_i^{calc} - q_i^{exp})^2 = \sum_{i=1}^n \left( q_{\max} \frac{K.C_i^{exp}}{1 + K.C_i^{exp}} - q_i^{exp} \right)^2 \tag{7}$$

a ferramenta SOLVER do Excel (Gottfried, 1998), definindo como função objectivo a minimizar o somatório de Δq<sup>2</sup>, definido pela equação 7. Os parâmetros obtidos para a isotérmica de Langmuir são apresentados na Tabela 1. Verifica-se que o valor da capacidade máxima de adsorção q<sub>max</sub> é semelhante aos valores obtidos por regressão linear mas o valor da constante de equilíbrio é significativamente diferente. Sendo possível recomenda-se a determinação dos parâmetros por regressão não linear.

**Determinação do calor de adsorção**

Na figura 3 apresentam-se valores da constante de equilíbrio de adsorção a diferentes temperaturas, obtidos por vários grupos de alunos. Verifica-se que a

constante de equilíbrio K diminui com a temperatura. Esta observação está de acordo com o comportamento exotérmico da adsorção, sendo possível estimar o calor de adsorção pela da equação de van't Hoff na sua forma integrada (equação 3).

O calor de adsorção obtido é muito baixo (ΔH<sub>ads</sub>= -12.1 KJ/mol) o que permite classificar o processo de adsorção de Violeta de Cristal em areia como adsorção física.

**Notas**

♣ - Sendo a areia um sólido não poroso 2-3 horas é um tempo suficiente para se atingir o equilíbrio. Caso não haja disponível um banho com agitação poderá realizar-se uma agitação manual de cada frasco de 15 em 15 minutos, por exemplo.

Tabela 1

Parâmetros da isotérmica de Langmuir e função objectivo minimizada

	Regressão linear		Regressão não linear
	Eq. 5	Eq. 6	
K (m <sup>3</sup> /mmol)	0,13	0,14	0,21
q <sub>max</sub> (mmol/Kg)	0,68	0,68	0,52
ΣΔq <sup>2</sup>	9,05E-04	8,74E-04	6,96E-04

## Bibliografia

- Foust, A. (1980), *Princípios das operações unitárias*, (2.ª ed.), John Wiley & Sons. P.37
- Le Van, M.D.; Carta, G.; Yon, C.M. (1977), *Adsorption and Ion-exchange - Section 16 In Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Editores R H. Perry e D. W. Green, (7.ª ed.), McGraw-Hill, p.16-9.
- Gottfried, B.S. (1998), *Spreadsheet Tools for Engineers: Excel 97 version*, McGraw-Hill, p.103-150, 177-201.

## Técnicas Laboratoriais de Química

### Video Cassette



Com 7 blocos curtos e independentes, este trabalho foi concebido para **apoiar** as aulas de **Técnicas Laboratoriais de Química** destinadas a alunos do **Ensino Secundário** e das cadeiras introdutórias de Química do **Ensino Superior**. Os procedimentos apresentados são clássicos, simples e adequados para estes níveis de ensino, onde a transparência dos princípios químicos a ilustrar e a necessidade de adopção de **boas práticas laboratoriais** são da maior importância formativa.

## Índice

- Pesagem e Preparação de Soluções** (11 minutos)  
Operação de balanças técnicas e de precisão  
Preparação de soluções rigorosas e não rigorosas
- Análise Volumétrica Quantitativa** (11 minutos)  
Operação com pipetas e buretas  
Titulações manuais
- Recristalização e Filtração** (24 minutos)  
Recristalização por dissolução e arrefecimento  
Filtração em papel e à trompa  
Filtração a quente
- Extracção Líquido-Líquido** (7 minutos)  
Operação com ampolas de decantação
- Destilação** (23 minutos)  
Destilações simples, fraccionada, a pressão reduzida e por arrastamento de vapor
- TLC e Pontos de Fusão** (9 minutos)  
Cromatografia de Camada Fina  
Enchimento de capilares para p.f.
- Sopragem de Vidro** (11 minutos)  
Esticar tubos capilares  
Cortar e dobrar tubos de vidro  
Demonstração do fabrico e reparação de material de vidro executada por sopradores de vidro profissionais do IST.

## Ficha Técnica

- Coordenação**  
Carlos Romão  
Hermínio Diogo
- Texto e Locução**  
Carlos Romão
- Execução Laboratorial**  
Hermínio Diogo  
João Paulo Telo  
Conceição Mesquita  
João Ferreira  
Carlos Nuno  
José Luis Rodrigues
- Filmagem e Montagem Vídeo**  
Luís Raposo  
Anabela Martins  
Hermínio Costa  
Joaquim Pinto
- Produção**  
Núcleo de Audio Visuais do IST
- Apresentação e Duração**  
1h 36min; Cassette VHS
- Distribuição Exclusiva**  
Sociedade Portuguesa de Química

Encomendas à SPQ, Av. da República 37, 4º, 1050 Lisboa

Tel: 217934637 / Fax: 217952349

Preço: Instituições e não sócios 7500\$00 + IVA + portes

Sócios 6000\$00 + IVA + portes