



# ISOTERMA DE LANGMUIR: CONSIDERAÇÕES CINÉTICAS E DE EQUILÍBRIO



## LANGMUIR ISOTHERM: KINETIC AND EQUILIBRIUM CONSIDERATIONS

CASTRO, Douglas Azevedo<sup>1</sup>; PEREIRA, Douglas Henrique<sup>2</sup>; LEAL, Paulo Vitor Brandão\*<sup>3</sup>

<sup>1,2</sup> Colegiado de Química, Universidade Federal do Tocantins, Campus de Gurupi, 77410-530, Gurupi – Tocantins, Brasil

<sup>3</sup> Instituto de Engenharia, Ciência e Tecnologia da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, 39.440-000, Janaúba, MG

\* Autor correspondente  
e-mail: paulo.leal@ufvjm.edu.br

Received 2 August 2018; received in revised form 15 September 2018; accepted 26 September 2018

### RESUMO

Processos adsorptivos apresentam crescentes aplicações nas mais diversas matrizes de sistemas. Neste cenário a isoterma de Langmuir tem destaque e importância. Apesar de ser o modelo de isoterma mais simples, na maioria dos estudos de adsorção, o mesmo é considerado, uma vez que é a base para a formulação de quase todos os outros modelos propostos na literatura. Desse modo o modelo de Langmuir é aplicado nos mais diversos tipos de processos de adsorção, tais como: remoção de íons metálicos, compostos orgânicos, poluentes gerados pela agricultura, corantes, efluentes de mineração, dentre outros. Os tipos de adsorventes também são os mais variados com destaque para: adsorventes alternativos, carvão ativado e zeólitas. Assim, a avaliação da isoterma de Langmuir, sua origem e aproximações é de extrema relevância para os alunos e professores que se interessam e/ou trabalham com processos adsorptivos. A isoterma foi inicialmente publicada em 1916 e parte de conceitos simples para sua formulação. Assim, o presente trabalho apresenta deduções da equação de Langmuir de duas maneiras: (a) via considerações cinéticas e (b) via considerações de equilíbrio. Além disso, propõe uma avaliação da energia de Gibbs do processo e algumas formas de estimar o número de sítios de adsorção da superfície.

**Palavras-chave:** *Isoterma de Langmuir, Adsorção, Estudos cinéticos, Estudos de equilíbrio*

### ABSTRACT

Adsorption processes present increasing applications in the most diverse matrices of systems. In this scenario the Langmuir isotherm has highlight and importance. Although it is the simplest isotherm model, in most adsorption studies it is considered, since it is the basis for the formulation of almost all other models proposed in literature. Thus the Langmuir model is applied in the most diverse types of adsorption processes, such as: removal of metallic ions, organic compounds, pollutants generated by agriculture, dyes, mining effluents, among others. The types of adsorbents are also the most varied with highlight: alternative adsorbents, activated carbon and zeolites. Thus, the Langmuir isotherm evaluation, its origin and approximations is of extreme relevance for students and teachers who are interested and / or working with adsorptive processes. The isotherm was first published in 1916 and it parts of simple concepts for its formulation. Thus, this paper presents deductions from the Langmuir equation in two ways: (a) via kinetic considerations and (b) via equilibrium considerations. In addition, it proposes an evaluation of Gibbs energy of the process and some ways of estimating the number of surface adsorption sites.

**Keywords:** *Langmuir isotherm model; Adsorption, Kinetic studies; Equilibrium studies*

## INTRODUÇÃO

Geralmente, na história da humanidade, quando um indivíduo faz algo notável, seu nome fica gravado na história. Quer seu feito seja para uso imediato, como vários líderes o fizeram, quer seja no campo das ideias, cuja aplicação pode ser futura. Neste plano, do qual os cientistas fazem parte mais ativamente, quando a ideia é notavelmente diferenciada, ela pode receber o nome de seu proponente. É o caso da isoterma de adsorção de Langmuir, que no ano de 2018 completou 102 anos de sua fundamentação proposta no artigo "The constitution and fundamental properties of solids and liquids" publicado em 23 de maio de 1917 no periódico *Journal of the American Chemical Society* (Langmuir, 1917).

Embora a citação de seu nome seja frequentemente relacionado a isoterma, Irving Langmuir contribuiu significativamente para a ciência como um todo (Langmuir, 1917; Langmuir, 1916; Langmuir, 1916; Langmuir, 1916). Das contribuições que Langmuir proporcionou podemos destacar: a) novos tipos de bombas a vácuo (Langmuir, 1916 (a)), b) a descoberta do hidrogênio atômico, que levou diretamente à invenção do maçarico de hidrogênio (Langmuir, 1916(b)), c) ponto de fusão do tungstênio, dado valioso para a indústria na época (Langmuir, 1916 (c)). Essas descobertas, entre outras, foram realizadas quando estudava lâmpadas incandescentes.

Outro fato interessante sobre a trajetória de Langmuir é a contribuição dada para a teoria atômica e, conseqüentemente, para a teoria de Lewis. A contribuição para a teoria de Lewis foi significativa, sendo denominada de regra do Octeto, embora seja creditada a Lewis e Kossel como citado por Gugliotti M. "Nos livros didáticos, a teoria (ou regra) do octeto tem como autores Lewis e Kossel. Porém, a contribuição deste último é questionável" (Gugliotti, 2001).

Langmuir também teve um papel significativo em épocas difíceis como na primeira e segunda guerras mundiais. Durante esses períodos contribuiu de diferentes formas, como para a melhoria de torpedos utilizando sonares, estudos sobre a fixação de nitrogênio em explosivos, desenvolvimento de máscaras de gases, entre outros (Gugliotti, 2001).

Os estudos de Langmuir sobre os fenômenos de adsorção foram os que deram a base de seu prêmio Nobel em 1932 sobre

química de superfície. Seu nome é lembrado pela isoterma que é uma expressão simples, como do feitiço de Langmuir, mas carrega tanta informação e aplicabilidade que até hoje é um dos modelos de isoterma mais utilizado.

O modelo de isoterma de Langmuir é frequentemente usado para descrever as isotermas de equilíbrio de adsorção em superfícies homogêneas (Ghaemy, 2014). Esse modelo de isoterma representa a distribuição de equilíbrio de adsorvato entre as fases gasosas, líquida e sólida e foi originalmente desenvolvido para descrever a adsorção entre sólidos e gases. A isoterma é amplamente empregada nos mais diferentes sistemas sendo fundamentada nas seguintes hipóteses: (1) monocamada de adsorção; (2) a adsorção ocorre em locais homogêneos específicos sobre o adsorvente; (3) a energia de adsorção é constante e não depende do grau de ocupação dos centros ativos de um adsorvente; (4) o adsorvente tem uma capacidade finita; (5) todos os sítios são idênticos e energeticamente equivalentes; (6) não há interação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos. Nesta teoria, a adsorção atinge o seu nível máximo no recobrimento de uma monocamada (Atkins, 2012; Rangabhashivam, 2014).

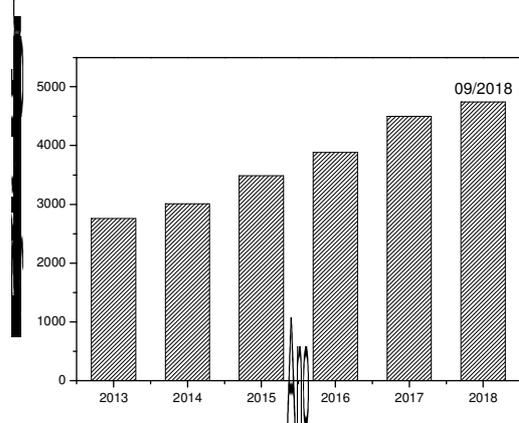
Por ser a isoterma de expressão mais simples, a proposição de Langmuir é frequentemente aplicada em diferentes processos de adsorção química e comparada a outros modelos de isotermas que apresentam considerações mais direcionadas a determinados sistemas, tais como: o modelo de Freundlich (Freundlich, 1906), o modelo de Sips (Sips, 1948), o modelo de Tempkim (Tempkim, 1940), o modelo de Redlich (Redlich, 1940) e o modelo de Toth (Toth, 1971). Porém, mesmo com essas considerações menos limitantes, o modelo é eficiente para elucidar diferentes sistemas, tais como: a) remoção de íons metálicos como Cromo (IV) (Dehghani, 2016), Cobre, Níquel, Chumbo entre outros (Bhatt e Shah, 2015; Gautam e Chattopadhyaya, 2016); b) eliminação de Arsênio As(III) e As(V) de água (Podder e Majumder, 2015) c) adsorção de nitratos (Ganesan, et al, 2013) d) adsorção de poluentes gerado pela agricultura (Rangabhashivam, 2014) e) remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas em semi-coque ativado (Gao et al., 2017), f) adsorção do corante catiônico vermelho congo em microesferas de óxido de zinco (Lei, et al, 2017), g) remoção de efluentes de mineração em caulinita, carvão ativado e zeólita beta

(Magriotis, et al, 2014), h) adsorção de Fe (II) e Cr (VI) em carvão ativado (Maneechakr e Karnjanakon, 2017).

Desse modo, Langmuir é quase sempre ponto de partida para estudos de processos que envolvem quimissorção. Como mencionado anteriormente, uma das hipóteses adotadas por Langmuir é a independência e equivalência dos sítios de adsorção. Os afastamentos que se observam em relação à isoterma podem ser atribuídos, muitas vezes, à inexatidão dessa hipótese. Desse modo, é importante a comparação dos resultados a outros modelos que não apresentem esta consideração (Sips, 1948; Tempkim, 1940).

O grande interesse científico fica evidente pelo número expressivo de publicações que trata o assunto. Fazendo um levantamento sobre o tema na Science Direct (Science Direct, 2018) com a palavra chave *Langmuir isotherm model* encontramos um valor expressivo de resultados, aproximadamente 55165. São estudos de diversas matrizes com diferentes adsorventes e adsorvatos. Através de uma análise dos últimos seis anos (Figura 1), comprova-se a crescente citação da isoterma.

Estes dados evidenciam a grande importância da mesma para diferentes áreas, devido a interdisciplinaridade resultante da avaliação do processo de adsorção. Deste modo, apesar do crescimento anual de publicações na área de química foi possível observar que o aumento das citações relacionadas à isoterma de Langmuir são provenientes não só da química, mas de pesquisas em diversas áreas. Fato que demonstra a importância do modelo para a ciência como um todo.



**Figura 1.** – A importância das Isotermas de Langmuir nos últimos anos, traduzidas pelo número de citações.

Tendo em vista a importância da Isoterma de Langmuir para a ciência o presente artigo traz considerações cinéticas e de equilíbrio das deduções da isoterma de Langmuir que pode auxiliar os alunos de graduação no entendimento do caminho traçado por Langmuir para a obtenção deste modelo.

O artigo está organizado da seguinte forma. Na seção 2 estão apresentadas diferentes deduções da equação da isoterma. Na seção 3 estão descritas formas de se estimar o número de sítios em uma superfície. Na seção 4 faz-se um estudo da espontaneidade do processo, via energia de Gibbs. Finalmente, na seção 5 as conclusões.

## 2 DEDUÇÕES DA ISOTERMA DE LANGMUIR

Nesta seção encontram-se duas formas de deduzir as equações da isoterma de Langmuir. Especificamente, via considerações cinéticas e de equilíbrio.

Sabe-se que, quando um gás entra em contato com um sólido haverá um equilíbrio entre as moléculas do gás e as moléculas ou átomos adsorvidos, ou seja, aquelas moléculas que estão fixadas sobre a superfície do sólido.

O equilíbrio químico depende de alguns fatores, especificamente, da estabilidade relativa do gás adsorvido com o gás livre, da temperatura do sistema (ambos, gás e superfície, embora estejam a uma mesma temperatura) e finalmente da pressão do gás sobre a superfície.

Em geral, a temperatura do sistema e a pressão do gás sobre a superfície exercem efeitos opostos na concentração da espécie adsorvida, isto é, a superfície coberta aumenta ao elevar a pressão, mas diminui se a temperatura cresce.

A isoterma de Langmuir descreve a dependência da cobertura de uma superfície por um gás adsorvido em função da pressão do gás sobre a superfície a uma temperatura fixa (Langmuir, 1917). Embora a isoterma de Langmuir seja simples, ela fornece uma boa relação de dependência entre a pressão e a dimensão da superfície de adsorção.

É comum denotar, quando se estuda isotermas de adsorção, por  $\theta$  a cobertura da

superfície, especificamente, a saturação ou fração da quantidade de superfície ocupada pelo adsorvato. Considera-se que o máximo de adsorção atingido, ou seja o grau de recobrimento é  $\theta = 1$ , que indica a ocupação de todos os sítios ativos.

## 2.1 Dedução via considerações de equilíbrio

Nesta seção, apresenta-se a dedução da isoterma de Langmuir, considerando que o equilíbrio do processo de adsorção é igual a outro processo de equilíbrio qualquer, exceto que o equilíbrio é entre as moléculas da fase gasosa,  $M_g$ , junto com os sítios de adsorção vazios na superfície do adsorvente, S, e as moléculas adsorvidas na superfície S-M. Para um processo de adsorção não dissociativo molecular, considera-se que a adsorção pode ser representada pela seguinte equação química.



Percebe-se que, ao considerar esta equação, supõe-se que há uma quantidade fixa de sítios na superfície de adsorção. Essa é a primeira grande hipótese da isoterma de Langmuir. Observando as concentrações dos reagentes e produto da equação (1) pode-se definir a constante de equilíbrio, equação (2),

$$K = \frac{[S-M]}{[S][M]}, \quad (2)$$

Em que, [S-M] é proporcional à superfície de cobertura das moléculas adsorvidas, isto é, proporcional a  $\theta$ ; [S] é proporcional ao número de sítios vazios, isto é, proporcional a  $1 - \theta$ ; e [M] é proporcional a pressão do gás (P). Assim, é possível definir uma outra constante de equilíbrio, b, equação (3), tal que

$$b = \frac{\theta}{(1-\theta)P} \quad (3)$$

Que pode ser reescrita, equação (4), como:

$$\theta = \frac{bP}{1+bP} \quad (4)$$

Que é uma das formas de apresentação da isoterma de Langmuir.

Como em toda reação química, a constante de equilíbrio b depende tanto da

temperatura quanto da energia de Gibbs, conseqüentemente, depende da mudança de entalpia do processo.

É importante ressaltar que b é uma constante independente de  $\theta$ , assim a entalpia da adsorção é independente da cobertura. Esta é a segunda grande hipótese da isoterma de Langmuir.

## 2.2 Dedução via considerações cinéticas

O equilíbrio que pode existir entre o gás adsorvido em uma superfície e as moléculas em sua fase gasosa está em um estado dinâmico, isto é, o equilíbrio representa um estado no qual a taxa de adsorção das moléculas pela superfície é exatamente contrabalaneada pela taxa de dessorção das moléculas de volta para o estado gasoso. É possível deduzir a isoterma para o processo de adsorção simplesmente considerando e equacionando as taxas desses dois processos.

As expressões para as taxas de adsorção e dessorção são dadas a seguir.

### 2.2.1 Cinética da adsorção - A taxa da adsorção

A taxa de adsorção,  $R_{ads}$ , de uma molécula em uma superfície pode ser expressa da mesma forma que qualquer processo cinético. Por exemplo, quando é expressa em termos da pressão parcial da molécula do gás na fase gasosa sobre a superfície, equação (5),

$$R_{ads} = k'P^x \quad (5)$$

Em que, x é a ordem cinética que geralmente é experimental, k' é a constante de velocidade, P pressão parcial. Se a constante de velocidade k' é escrita em termos da Lei de Arrhenius, a equação cinética pode ser reescrita na forma:

$$R_{ads} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} P^x \quad (6)$$

Em que, A é denominado de fator pré-exponencial que depende, dentre outros fatores, da área de contato;  $E_a$  é a energia de ativação ou de adsorção; R a constante dos gases; T a temperatura.

É muito mais instrutivo considerar os fatores envolvidos em nível molecular. Assim, a

taxa de adsorção é governada pela taxa de chegada das moléculas na superfície e pela proporção de moléculas incidentes que sofrem adsorção. Isto é, a expressão da taxa de adsorção, por unidade de área da superfície, como o produto entre o fluxo molecular incidente,  $F$ , e a probabilidade de aderência,  $S$ , ou seja,

Ou seja,

$$R_{ads} = S F \text{ moléculas m}^{-2} \text{ s}^{-1}. \quad (7)$$

O Fluxo de incidência das moléculas é dado pela equação Hertz-Knudsen (Hertz, 1882; Knudsen, 1915).

$$F = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \text{ moléculas m}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (8)$$

Em que  $P$  é a pressão do gás ( $\text{N m}^{-2}$ ),  $m$  a massa de uma molécula (kg);  $T$  a temperatura (K).

A probabilidade de aderência é claramente uma propriedade do sistema adsorvente/substrato em consideração, mas deve situar-se na gama  $0 < S < 1$ . Pode depender de vários fatores entre os quais a cobertura existente de espécies adsorvidas ( $\theta$ ) e a presença de qualquer barreira de ativação à absorção. Em geral, portanto,

$$S = f(\theta) e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (9)$$

Em que  $f(\theta)$  é alguma, e ainda indeterminada, função da cobertura superficial existente das espécies adsorvidas. Combinando as equações (8) e (9) resulta a seguinte expressão para a taxa de adsorção:

$$R_{ads} = \frac{f(\theta)P}{\sqrt{2\pi mkT}} e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (10)$$

É importante observar que:

1. A equação (10) indica que se espera que a taxa de adsorção seja de primeira ordem em relação à pressão parcial das moléculas na fase gasosa acima da superfície.
2. Deve ser reconhecido que a energia de ativação para a adsorção pode ser ela própria dependente da cobertura superficial, isto é,  $E_a = E(\theta)$ .

3. Se pressupõe ainda que a probabilidade de aderência é diretamente proporcional à concentração de sítios de superfície livres, que seria uma primeira aproximação razoável para adsorção não dissociativa, então  $f(\theta)$  é proporcional a  $(1 - \theta)$ ; Em que, neste caso,  $\theta$  é a fração de sítios que estão ocupados isto é, a definição de cobertura de superfície de Langmuir.

### 2.2.1 Estimativa de coberturas de superfície resultantes da exposição ao gás

Se uma superfície inicialmente limpa é exposta a um gás sob pressão de modo que a taxa de dessorção é muito lenta, então a cobertura de moléculas adsorvidas pode ser inicialmente estimada simplesmente pela consideração da cinética de adsorção.

Como observado acima, a taxa de adsorção é dada por:

$$R_{ads} = S F \quad (11)$$

isto é,

$$\frac{dN_{ads}}{dt} = S F \quad (12)$$

em que  $N_{ads}$  é o número de espécies adsorvidas por unidade de área da superfície. Em geral, esta equação deve ser integrada para obter uma expressão para  $N_{ads}$ , uma vez que a probabilidade de aderência é a cobertura e, portanto também é dependente o tempo.

No entanto, se assume que a probabilidade de aderência é essencialmente constante, que é uma aproximação razoável para coberturas relativamente baixas, então esta integração simplesmente produz:

$$N_{ads} = S F t \quad (13)$$

### 2.2.2 O processo de dessorção

Uma espécie adsorvida presente numa superfície a baixas temperaturas pode permanecer quase indefinidamente nesse estado. À medida que a temperatura do substrato é elevada, no entanto, chegará a um ponto em que a energia térmica da espécie adsorvida é tal que pode ocorrer uma das seguintes hipóteses:

1. Uma espécie molecular pode decompor-se para produzir produtos em fase gasosa ou outras espécies de superfície.
2. Um adsorvato atômico pode reagir com o substrato para produzir um composto de superfície específico, ou difundir no volume do sólido subjacente.
3. A espécie pode dessorver a partir da superfície e retornar para a fase gasosa. A última destas opções é o processo de dessorção. Na ausência de decomposição, as espécies de dessorção serão geralmente as mesmas que as originalmente adsorvidas, mas este não é necessariamente o caso.

### 2.2.3 Cinética de dessorção

A taxa de dessorção,  $R_{des}$ , de um adsorvato a partir de uma superfície pode ser expressa na forma geral:

$$R_{des} = k N^x \quad (14)$$

Em que  $x$  é a ordem cinética de dessorção, geralmente experimental,  $k$  a constante de velocidade para o processo de dessorção,  $N$  concentração superficial de espécies adsorvidas.

A constante de velocidade para o processo de dessorção pode ser expressa numa forma de Arrhenius, assim, a taxa de dessorção é reescrita como

$$R_{des} = A e^{-\frac{E_d}{RT}} N^x \quad (15)$$

Em que  $A$  é o fator pré-exponencial que depende, dentre outros fatores, da área de contato, isto também pode ser considerado como a "frequência de tentativa",  $\nu$ , para superar a barreira de dessorção,  $E_d$  é a energia de dessorção,  $R$  a constante dos gases,  $T$  a temperatura.

Tem-se então a seguinte expressão geral para a taxa de dessorção

$$R_{des} = -\frac{dN}{dt} = \nu e^{-\frac{E_d}{RT}} N^x \quad (16)$$

No caso particular da adsorção molecular simples, o fator pré-exponencial/frequência ( $\nu$ )

pode também ser considerado como sendo a frequência de vibração da ligação entre a molécula e o substrato. Essa suposição é válida porque cada vez que esta ligação é esticada durante o curso de um ciclo vibracional pode ser considerada uma tentativa de romper a ligação e, portanto, uma tentativa de dessorção. A vibração molecular nesse caso pode ser calculada usando a frequência vibracional deduzida pelo oscilador harmônico desde de que se conheça as constante de força do sistema. Outra maneira de se obter  $\nu$  é utilizar cálculos teóricos em níveis acurados e assim obter o valor da frequência vibracional.

Tomando as equações (10) e (16) obtém-se a relação

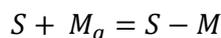
$$\frac{Pf(\theta)}{g(\theta)} = C(T) \quad (17)$$

em que  $f(\theta)$  e  $g(\theta)$  contêm os fatores de dependência pré-exponencial das taxas de cobertura superficial de adsorção e dessorção, respectivamente, e todos os outros fatores foram levados para o lado direito para dar uma característica "constante" dependente da temperatura deste processo de adsorção particular, e denominado  $C(T)$ .

A esta altura, é necessário fazer certas hipóteses simplificadoras e a primeira é um dos pressupostos fundamentais da isoterma de Langmuir.

A adsorção ocorre apenas em locais específicos localizados na superfície e a cobertura de saturação corresponde à ocupação completa destes locais.

Considerando um processo de adsorção molecular reversível (1),



$S$  representa um local de superfície vazio e  $S-M$  o complexo de adsorção.

Nestas circunstâncias, com  $\theta$  representando a fração de sítios ocupados na situação de equilíbrio, é razoável supor dependências de cobertura para taxas dos dois processos:

- a) Adsorção:  $f(\theta) = c(1 - \theta)$  isto é, proporcional à fração de sítios que estão

desocupados.

- b) Dessorção:  $g(\theta) = c'\theta$  isto é, proporcional à fração de sítios que estão ocupados por moléculas adsorvidas.

Essas dependências de cobertura são exatamente o que seria previsto, observando que os processos direto e inverso são partes de reações elementares, neste caso decorre da teoria cinética química padrão que diz:

O processo de adsorção exibirá cinética dependente da concentração de sítios ativos disponíveis e o processo de desorção exibirá cinética dependente da concentração das moléculas adsorvidas.

Substituindo as expressões para  $f(\theta)$  e  $g(\theta)$ , descritas acima, na equação (17)

$$\frac{P(1-\theta)}{\theta} = B(T), \quad (18)$$

$$B(T) = \frac{c'}{c} C(T) \quad (19)$$

que reorganizada fornece a isoterma de Langmuir, equação (4), conforme apresentada anteriormente,

$$\theta = \frac{bP}{1+bP} \quad (4)$$

em que  $b = 1/B(T)$  é uma função da temperatura e contém termos da forma

$$b = \dots e^{\frac{E_a^{des} - E_a^{ads}}{RT}} = \dots e^{\frac{-\Delta H_{ads}}{RT}} \quad (20)$$

Consequentemente,  $b$  só pode ser considerada como uma constante em relação à cobertura se a entalpia de adsorção for ela própria independente da cobertura, esta é a segunda suposição principal da isoterma de Langmuir.

### 2.2.4 Uma forma mais geral

As taxas de adsorção e desorção podem ser expressas nas seguintes formas, em que  $n = 1$  para a adsorção molecular e  $n = 2$  para adsorção dissociativa de uma molécula homonuclear diatômica,

$$R_{ads} = S F = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} c(1-\theta)^n e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (21)$$

em que  $F$  é o fluxo molecular,  $S$  a probabilidade de aderência,  $P$  a pressão,  $m$  a massa molecular,  $k$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura,  $\sigma = c'/c$  fator estérico,  $\theta$  taxa de recobrimento,  $E_a$  energia de ativação para a adsorção,  $E_{des}$  a energia para desorção,  $R$  constante dos gases,  $k'$  constante de desorção,  $N$  número de sítios de adsorção por unidade de área,  $v$ , fator de desorção de Arrhenius.

É interessante mencionar que a isoterma pode assumir a seguinte forma

$$R_{des} = k'(\theta N)^n = v e^{\frac{-E_a^{des}}{RT}} c'(\theta N)^n \quad (22)$$

em que  $n = 1$  para a adsorção molecular e  $n = 2$  para adsorção dissociativa de uma molécula homonuclear diatômica e

$$\theta = \frac{(bP)^{\frac{1}{n}}}{1+(bP)^{\frac{1}{n}}} \quad (23)$$

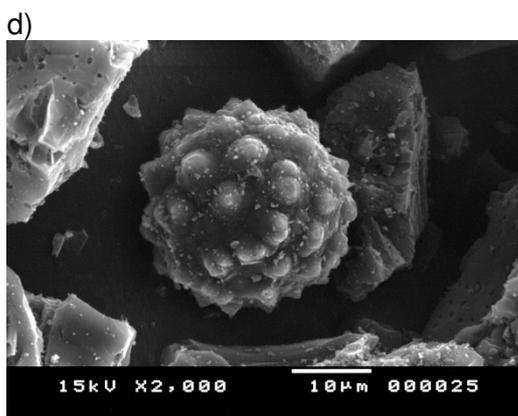
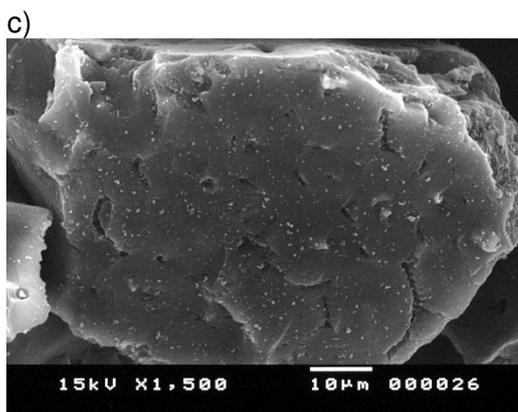
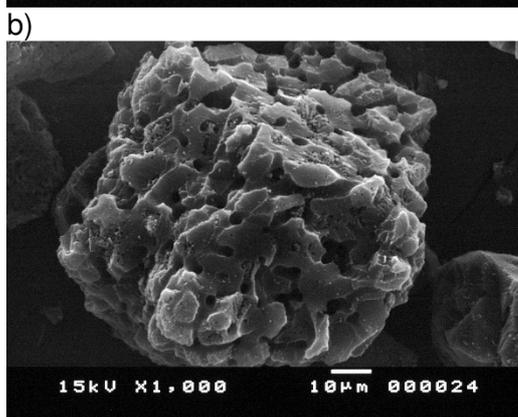
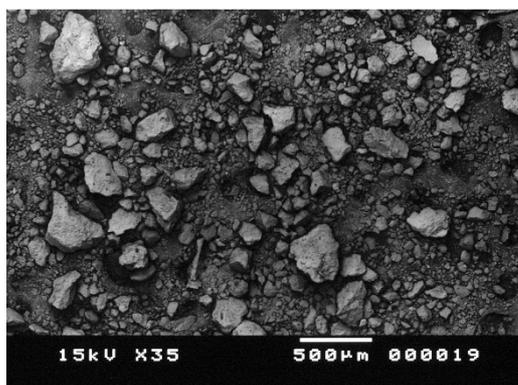
Para mais detalhes recomenda-se (Masel, 1996).

## 3 ESTIMATIVAS PARA O NÚMERO DE SÍTIOS EM UMA SUPERFÍCIE

Nesta seção estão descritas algumas formas de computar o número de sítios em uma superfície. Para fazer as considerações iremos utilizar um carvão ativado comercial e sua área. O número de sítios será computado de duas formas sendo a primeira, usando a molécula de nitrogênio como referência e fórmulas de geometria elementar e a segunda é através de resultados experimentais obtidos da equação linearizada da isoterma de Langmuir

A Figura 2 apresenta uma investigação da morfologia de um carvão ativado comercial (Cromoline Química Fina Ltda) a partir da avaliação do material por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico de varredura acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (JSM-5410 - JEOL). A partir das micrografias obtidas, apresentadas em ordem crescente de ampliação, é possível observar que a superfície do carvão ativado é irregular e bastante porosa fato que contribui com a elevada área superficial deste material.

a)



**Figura 2.** – Micrografia do carvão ativado com ampliação de: (A) 200 vezes; (B) 1000 vezes; (C) 1500 vezes e (D) 2000 vezes

Para proceder com o teste, considere um adsorvente cuja área superficial é de  $A = 28,196 \text{ m}^2/\text{g}$ , com um diâmetro de poro de  $d_p = 3,669 \text{ nm}$ . Como referência, toma-se a molécula de nitrogênio  $\text{N}_2$  que tem diâmetro  $d_m = 0,368 \text{ nm}$ .

Por simplicidade, considera-se que a superfície seja rearranjada de forma que os poros nela contida forme um único cilindro circular reto. Dessa forma, pode-se usar, para o cálculo, uma fórmula mais simples, especificamente, a área superficial interna dos poros que é dada por

$$A = 2\pi r h \quad (24)$$

em que a área  $A$  é dada em termos do perímetro ( $2\pi r$ ) da base do poro multiplicada pela altura  $h$  do poro, sendo  $r$  o raio do poro. No momento, o interesse é descobrir o comprimento  $h$ , então convertendo os dados acima para centímetros e substituindo em (24) obtém-se

$$h = \frac{A}{2\pi r} = \frac{281960}{\pi 3,669 \times 10^{-9}} = 2,44619 \times 10^{11} \quad (25)$$

Estima-se o número de moléculas de nitrogênio, em uma única camada, na base do cilindro por

$$m = \frac{2\pi r}{d_m} \quad (26)$$

em que  $r$  é o raio do poro,  $d_m$  é o diâmetro da molécula de nitrogênio. Basicamente a estimativa é de quantas moléculas podem ser enfileiradas de maneira a ficarem encostadas em um círculo de raio  $r$ .

Estima-se a quantidade de moléculas de nitrogênio empilhadas e alinhadas que cabem dentro do poro por

$$n = h/d_m.$$

No total, para este exemplo, o total de sítios é igual a

$$S_{it} = nm = 2,08205 \times 10^{20} \quad (27)$$

Porém, o número de sítios estimado,  $E$ , por centímetro quadrado é

$$E = \frac{S_{it}}{A} = 7,38422 \times 10^{14} \quad (28)$$

Outra forma de computar o número de sítios é através de resultados experimentais obtidos da equação linearizada da isoterma de Langmuir (8) (Mcquarrie e Simon, 1997).

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_m K} + \frac{P}{V_m} \quad (29)$$

Tomando como exemplo que o volume da monocamada encontrado seja de  $3,96 \times 10^{-8} \text{ m}^3$  e sabemos que a  $0,00 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $1 \text{ atm}$ ,  $1 \text{ mol}$  de gás ocupa  $2,24 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ , sabe-se que o número de mols do gás no volume  $V_m$  é  $1,77 \times 10^{-6}$  mols.

Como um mol de moléculas é  $6,022 \times 10^{23}$  então

$$(6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) (1,77 \times 10^{-6} \text{ mols}) = 1,06 \times 10^{18} \text{ moléculas.}$$

Pela aproximação da isoterma de Langmuir cada molécula ocupa um sítio logo temos que na superfície temos  $1,06 \times 10^{18}$  sítios. Considerando que o material em questão possui uma área de  $28,196 \text{ m}^2$  então o número de sítios por metro quadrado seria:

$$E = \frac{1,06 \times 10^{18} \text{ moléculas}}{28,196 \text{ m}^2} = 3,75 \times 10^{16} \text{ moléculas m}^{-2}$$

#### 4 ESTIMATIVAS PARA O NÚMERO DE SÍTIOS EM UMA SUPERFÍCIE CÁLCULO DA ENERGIA DE GIBBS A PARTIR DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO DA EQUAÇÃO DE LANGMUIR

Um dos pontos chave nos estudos do processo de adsorção é que através da constante de equilíbrio, derivada dos diversos modelos de isoterma, podemos estimar os valores da energia de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e entropia ( $\Delta S^\circ$ ).

A espontaneidade de um processo está relacionada à variação no valor da energia de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ). O valor de  $\Delta G^\circ$  indica o grau de espontaneidade do processo de adsorção, em que, quanto maior o valor negativo de  $\Delta G^\circ$  mais espontâneo é o processo e logo mais favorável é a adsorção.

A correlação existente entre a constante de equilíbrio e  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  podem ser determinadas a partir das equações

termodinâmicas. A relação existente entre a energia de Gibbs, entalpia e entropia pode ser expressa por:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (30)$$

A espontaneidade está associada à energia de Gibbs, pois essa propriedade possui contribuições tanto da entalpia quanto da entropia, conforme a equação 30.

No equilíbrio a energia de Gibbs pode ser correlacionada à constante de equilíbrio pela equação:

$$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \quad (31)$$

em que  $K$  é a constante de equilíbrio sem unidade,  $R$  a constante real dos gases com o valor de  $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  e  $T$  a temperatura em Kelvin.

Substituindo a equação 30 na 31 resulta em:

$$\ln K = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (32)$$

A partir da equação 32 é possível plotar  $\ln K$  por  $1/T$  e determinar a entalpia através do coeficiente angular e a entropia pelo coeficiente linear do gráfico. Os valores encontrados são importantes para caracterizar se a adsorção é física ou química, identificar se o processo é endotérmico ou exotérmico e saber se a adsorção é entropicamente favorável.

Como se baseia em interação intermolecular, a fisissorção não é específica e a entalpia de adsorção apresenta valores de energia na faixa de  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Na quimissorção a entalpia de adsorção é muito maior que a da adsorção física e os valores de energia liberada no processo estão na faixa de  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>8</sup>

Uma alternativa para verificar, por meio dos dados da isoterma de adsorção, se o processo é favorável ou não é através da análise do fator de separação ( $R_L$ ), calculado a partir da isoterma de Langmuir, pela equação 33.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (33)$$

em que o fator de separação ( $R_L$ ) apresenta as seguintes informações:  $R_L > 1$  o processo não é favorável;  $R_L = 1$  o processo é

linear;  $R_L = 0$  o processo é irreversível e  $0 < R_L < 1$  o processo é favorável.

## CONCLUSÕES

O trabalho apresenta a isoterma de Langmuir desenvolvida em 1916, que é ponto de partida para os demais modelos que descrevem processos adsorptivos. O modelo da isoterma é baseado em hipóteses (aproximações) simples, mas que descreve bem diversos sistemas de interesse, mostrando assim sua aplicação. É possível obter a equação de Langmuir tanto por considerações cinéticas quanto via condições de equilíbrio. Além das aplicações e importância do modelo, uma vez calculada a constante de equilíbrio pode-se obter os valores de energia de Gibbs  $\Delta G^\circ$ , entalpia  $\Delta H^\circ$  e entropia  $\Delta S^\circ$  facilitando assim o entendimento do processo de adsorção. Assim, conclui-se que o modelo da isoterma de Langmuir possui uma importância significativa, sendo a chave para muitos estudos.

## AGRADECIMENTOS

O autor D. H. Pereira agradece o suporte financeiro do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), processo n. 446651/2014-1, a CAPES e a Universidade Federal do Tocantins-UFT, pois o desenvolvimento desta pesquisa contou com benefícios do Programa Novos Pesquisadores da UFT (PROPESQ/UFT). O autor P. V. B. Leal agradece a Rísia Papini Magriotis (DEMIN/UFMG) pela análise de Microscopia Eletrônica de Varredura.

## REFERÊNCIAS:

1. Atkins, P. J. Físico-Química. 8<sup>th</sup> ed.; Rio de Janeiro: LTC, 2012.
2. Bhatt, R. R.; Shah, B. A. *Arabian Journal of Chemistry*, **2015**, 8, p. 414-426.
3. Dehghani, M. H. et al. *Journal of Molecular Liquids*, **2016**, 215, p. 671-679.
4. Freundlich, H. M. F. *The Journal of Physical Chemistry*, **1906**, 57, p. 385-471.
5. Ganesan, P. et al. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2013**, 44, p. 808-814
6. Gao X. et al. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2017**, 102, p. 142-150.
7. Gautam, R. K.; Chattopadhyaya, M. C. *Edicao Nanomaterials for Wastewater Remediation*, Chapter 5 79-109, 2016.
8. Ghaemy, A. M. M. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 108, p. 206-215.
9. Gugliotti, M. *Química Nova*, **2001**, 24, p. 568-572.
10. Hertz, H. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1882, 17, p. 177-200.
11. Horsfall, M.; Spiff, A. I. *Acta Chimica Slovenica*, **2004**, 52, p. 174-181.
12. Knudsen, M. *Annalen der Physik*, **1915**, 47, p. 697-708.
13. Langmuir, I. *Journal of the American Chemical Society*, **1917**, 39, p. 1848-1906.
14. Langmuir, I. *Physical Review*, **1916**, 8, p. 8-51(a). Langmuir, I. *Journal of the Franklin Institute*, **1916**, 182, p. 404-405 (b). Langmuir, I. *Journal of the Franklin Institute*, **1916**, 181, p. 426 (c).
15. Lei, C. et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2017**, 490, p. 242-251.
16. Magriotis, Z. M. et al. *Applied Clay Science*, **2014**, 91-92, p. 55-62.
17. Maneechakr, O.; Karnjanakon, S. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **2017**, 106, p. 104-112.
18. Masel, R. *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. Wiley Interscience. 1996.
19. Mcquarrie, D. A.; AND Simon, J. D.; *Physical Chemistry: A Molecular Approach*, University Science Books. 1997.
20. Podder, M.S.; Majumder, C.B.; *Journal of Molecular Liquids*, **2015**, 212, p. 382-404.
21. Rangabhashivam, S. et al. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2014**, 2, p. 398-414.
22. Redlich, O.; Peterson, D.L. *The Journal of Physical Chemistry*, **1959**, 63, p. 1024-1026.

23. SCIENCE DIRECT,  
<http://www.sciencedirect.com>, acessada em setembro de 2018.
24. Sips, R. *The Journal of Physical Chemistry*, **1948**, 16, p. 490-495.
25. Tempkin, M. I.; V. Pyzhev, V. *Acta physicochimica U.R.S.S.* **1940**, 12, p. 327-356.
26. Toth, J.; *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*, **1971**, 69, p. 311-317.