



UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE GURUPI
QUÍMICA AMBIENTAL

MATEUS PEREIRA DE SOUSA MILHOMEM

**ESTUDOS DE ISOTERMAS NO PROCESSO DE
ADSORÇÃO – REVISÃO**

GURUPI

2018

MATEUS PEREIRA DE SOUSA MILHOMEM

ESTUDOS DE ISOTERMAS NO PROCESSO DE ADSORÇÃO –
REVISÃO

Monografia apresentada à UFT – Universidade Federal do Tocantins – Campus Universitário de Gurupi para obtenção do grau de Bacharel em Química Ambiental aprovado pelo Orientador e pela Banca Examinadora.
Orientador: Dr. Douglas Azevedo Castro
Coorientador: Dr. Douglas Henrique Pereira

GURUPI

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins

M644e Milhomem, Mateus Pereira de Sousa.
ESTUDO DE ISOTERMAS NO PROCESSO DE ADSORÇÃO:
Revisão . / Mateus Pereira de Sousa Milhomem. – Gurupi, TO, 2018.
38 f.

Monografia Graduação - Universidade Federal do Tocantins –
Câmpus Universitário de Gurupi - Curso de Química Ambiental, 2018.
Orientador: Douglas Azevedo Castro
Coorientador: Douglas Henrique Pereira

1. Isotermas de Adsorção. 2. Quimissorção e Fisiossorção. 3.
Fenômenos de Superfície. 4. Modelos Matemáticos. I. Título

CDD 577.14

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFT com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Mateus Pereira de Sousa Milhomem

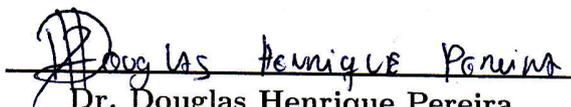
Estudos de Isotermas no Processo de Adsorção – revisão

Monografia apresentada à UFT – Universidade Federal do Tocantins – Campus Universitário de Gurupi para obtenção do grau de Bacharel em Química Ambiental aprovado pelo Orientador e pela Banca Examinadora.

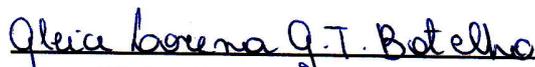
Trabalho aprovado. Gurupi, 04 de dezembro de 2018:



Dr. Douglas Azevedo Castro
Orientador – UFT



Dr. Douglas Henrique Pereira
Coorientador – UFT



Bra. Gleice Lorena Gonçalves Tavares
Botelho

Examinadora – UFT



Dr. Nelson Luis Gonçalves Dias de
Sousa

Examinador – UFT

Gurupi

2018

Dedico este trabalho a minha família, em especial à minha mãe, Telma Pereira, por todo o amor, incentivo e confiança depositados em mim e pelos ensinamentos durante minha vida.

Agradecimentos

Primeiramente à Deus, por sua infinita misericórdia. Por todas as bênçãos que Ele derramou sobre nossas vidas por seu amor. Ele é quem tem me dado força e coragem para seguir meu caminho, me guiando nesta trajetória.

À minha família, por todo o suporte me concedido. Eles constituem o alicerce fundamental da minha vida e são o maior incentivo que eu poderia ter para continuar de pé, encarando meus desafios.

Aos meus amigos e namorada, por me proporcionarem momentos tão singulares, que com toda a certeza, ficarão cravados na memória. Eles estiveram ali, ao meu lado, durante todo este processo torcendo pela minha vitória.

Ao Prof. Dr. Douglas Azevedo Castro, pessoa e profissional exemplar, por me permitir trabalhar sob sua orientação todos estes anos. Sua tamanha paciência e sábios ensinamentos me impulsionaram e influenciaram bastante nas escolhas que realizei em minha vida. Sem esquecer, também, do Prof. Dr. Douglas Henrique Pereira, meu coorientador, pelo enorme empenho em tornar seus pupilos melhores pessoas e profissionais.

Por último, mas não menos importante, agradeço a todos os professores com quem tive a oportunidade de aprender e conviver. Alguns se tornaram grandes amigos e amigas e me baseio neles para me aperfeiçoar a cada dia. Que sejam muito abençoados em suas vidas e continuem realizando seu ótimo trabalho com dedicação e amor.

*“Sempre haverá alguém que duvide de você,
só assegure que esse alguém não seja você.”*
(Morgan Freeman)

Resumo

Em virtude do desenvolvimento da civilização e da expansão industrial, alguns efeitos colaterais – como a poluição ambiental – surgem e se agravam. Paralelamente, há procedimentos que visam sanar essa degradação, tal como o processo de adsorção. A adsorção pode ser definida como um processo de transferência de massa, que explora a habilidade de certos sólidos em concentrar, na sua superfície, substâncias específicas contidas em soluções aquosas ou em gases. A substância que é adsorvida é chamada de adsorvato e o material que adsorve é chamado de adsorvente. O estudo e a aplicação do processo de adsorção é carregado pelas isotermas de adsorção, que por sua vez, traduzem-se na variação do grau de recobrimento com a concentração (ou pressão) à temperatura constante. A interpretação correta das isotermas requer a pré-determinação de um mecanismo de adsorção especificado, descrito por meio de um modelo correspondente, que varia de acordo com condições específicas, como tamanho dos poros, mecanismo do processo de adsorção, propriedades do adsorvato e a sua afinidade com o adsorvente. Dentre os modelos isotérmicos mais comuns podemos citar os de Langmuir, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Sips, Koble-Corrigan, Temkin, dentre outros. Assim sendo, uma revisão bibliográfica a cerca destas cinco isotermas é realizada, atentando-se a suas deduções, condições de aplicabilidade e possíveis deficiências dos modelos.

Palavras-chave: Isotermas de Adsorção. Quimissorção e Fisiossorção. Fenômenos de Superfície. Modelos Matemáticos.

Abstract

Due to the development of civilization and industrial expansion, some side effects – such as environmental pollution – appear and worsen. In parallel, there are procedures that seek to remedy such degradation, such as the adsorption process. Adsorption can be defined as a mass transfer process, which exploits the ability of certain solids to concentrate on their surface specific substances contained in aqueous solutions or gases. The substance that is adsorbed is called adsorbate and the material it adsorbs is called the adsorbent. The study and application of the adsorption process is carried out by the adsorption isotherms, which, in turn, translate into the variation of the degree of coating with the concentration (or pressure) at constant temperature. The correct interpretation of the isotherms requires the pre-determination of a specified adsorption mechanism, described by means of a corresponding model, which varies according to specific conditions, such as pore size, adsorption process mechanism, adsorbate properties and its affinity with the adsorbent. Among the most common isothermal models we can mention those of Langmuir, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Sips, Koble-Corrigan, Temkin, among others. Thus, a bibliographic review of these five isotherms is carried out, taking into account their deductions, conditions of applicability and possible deficiencies of the models.

Keywords: Adsorption isotherms. Chemisorption and Physisorption. Surface Phenomena. Mathematical models.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Adsorção em superfície contendo regiões com sítios homogêneos e heterogêneos.	15
Figura 2 – Tipos de isotermas de adsorção de acordo com a classificação de Brunauer, Deming, Deming e Teller.	18
Figura 3 – Volumes adsorvidos para diferentes números de camadas.	30

Lista de símbolos

ΔG	Varição da energia de Gibbs
ΔS	Varição da entropia
ΔH	Varição da entalpia
p	Pressão parcial
p_0	Pressão no equilíbrio
$A(g)$	Molécula gasosa
$S(s)$	Sítio ativo
AS	Molécula adsorvida no sítio
x_{AS}	Fração molar de AS
x_S	Fração molar de S
K	Constante de equilíbrio
p_A	Pressão parcial de A
θ	Grau de recobrimento
k_a	Constante de taxa de adsorção
k_d	Constante de taxa de dessorção
N	Número total de sítios
m	Massa
b	Constante de Langmuir
$X_{2(g)}$	Molécula atômica gasosa
XS	Átomo adsorvido no sítio
p_X	Pressão parcial de X
θ_1	Fração de sítios adsorventes ocupados por uma camada
θ_2	Fração de sítios adsorventes ocupados por duas camadas
θ_3	Fração de sítios adsorventes ocupados por três camadas

i	Número de camadas
θ_i	Fração de sítios adsorventes ocupados por i camadas
K_2	Constante de equilíbrio para a formação da segunda camada
K_3	Constante de equilíbrio para a formação da terceira camada
K_i	Constante de equilíbrio para a formação da i ésima camada
p°	Pressão de vapor
θ_V	Fração de sítios vagos
A_2S	Sítio adsorvente ocupado por duas moléculas (uma sobre a outra)
A_3S	Sítio adsorvente ocupado por três moléculas (uma sobre a outra)
A_iS	Sítio adsorvente ocupado por i moléculas (uma sobre a outra)
c	Constante intermediária de BET
c_S	Número total de moléculas adsorvidas na superfície por unidade de massa
M	Número total de moléculas
M_m	Número de moléculas adsorvidas na primeira camada
v	Volume total ocupado por moléculas adsorvidas
v_m	Volume ocupado por moléculas da primeira camada
w	Constante assumida como a razão entre a pressão de equilíbrio e a pressão de vapor
q	Energia de adsorção
R	Constante universal dos gases
T	Temperatura
a	Constante do modelo de Sips
B e g	Constantes do modelo de Freundlich
n	Número de termos
x_{XS}	Fração molar de XS
x_{X_2}	Fração molar de X_2

x_N	Fração molar total de sítios ativos na superfície catalisadora
x'_N	Constante relativa à x_N
K'	Constante relativa à K
σ	Constante do modelo de Koble-Corrigan
QeO	Radicais moleculares
α	Coefficiente de transferência
G^\ddagger	Energia de ativação de Gibbs
G_{ads}°	Energia padrão de adsorção de Gibbs
z	Número de sítios
C	Constante de Temkin
C'	Constante de integração
Z	Número total de sítios de uma seção de área unitária
s	Número relativo
h	Constante de Temkin
j	Constante de equilíbrio de adsorção
j_0	Constante assumida como o maior valor de j
j_1	Constante assumida como o menor valor de j
K_D	Constante de dissociação

Sumário

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivo Geral	17
2.2	Objetivos Específicos	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	Contextualização	18
3.2	Modelo Isotérmico de Adsorção de Langmuir	19
3.3	Modelo Isotérmico de Adsorção de BET	20
3.4	Modelo Isotérmico de Adsorção de Freundlich	21
3.5	Modelo Isotérmico de Adsorção de Sips	21
3.6	Modelo Isotérmico de Adsorção de Koble-Corrigan	22
3.7	Modelo Isotérmico de Adsorção de Temkin	23
4	METODOLOGIA	24
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
5.1	Isoterma de Adsorção de Langmuir	25
5.1.1	Dedução via equilíbrio químico	25
5.1.2	Dedução via considerações cinéticas	26
5.1.3	Adsorção com dissociação molecular	26
5.2	Isoterma de Adsorção de BET	27
5.3	Isoterma de Adsorção de Sips	31
5.4	Isoterma de Adsorção de Koble-Corrigan	32
5.5	Isoterma de Adsorção de Temkin	33
5.5.1	Adsorção molecular	33
5.5.2	Adsorção atômica	35
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	36
	REFERÊNCIAS	37

1 Introdução

O avanço científico e tecnológico nunca foi tão grande quanto no último século. Na tentativa de facilitar o convívio intersocial e socioambiental, estudos diversos levaram à variadas descobertas. A saber, o estudo de reações catalisadas por superfícies – como a adsorção – é uma delas. Adsorção é o nome dado ao fenômeno em que há a concentração preferencial de uma espécie na interface entre duas fases (HILL, 1977, p. 169). A fase cuja interface adsorverá o produto é denominada adsorvente ou substrato e a fase que será adsorvida, adsorvato. Apesar deste processo envolver fases resultantes de sistemas sólido-líquido, sólido-gás, líquido-gás e líquido-líquido, a maioria dos estudos concentrou-se nos dois primeiros sistemas (DABROWSKI, 2001, p. 137).

Termodinamicamente falando, por se tratar de um processo espontâneo, isto é, a energia de Gibbs é negativa ($\Delta G < 0$), com variação da entropia do sistema também negativa ($\Delta S < 0$) – causado pela diminuição do grau de liberdade das moléculas –, resulta-se num processo tipicamente exotérmico, ou seja, com variação de entalpia (ΔH) menor que zero (ATKINS; PAULA, 2012, p. 488), embora reações endotérmicas também possam acontecer (HILL, 1977, p. 169).

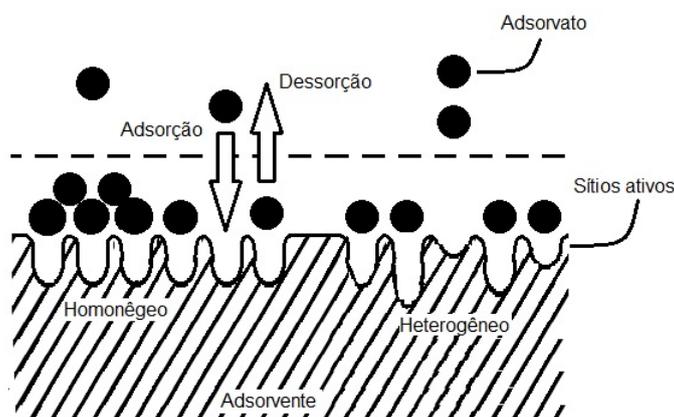
Como via de regra, os fenômenos de adsorção podem ser classificados em: adsorção física (ou fisissorção) e adsorção química (ou quimissorção/quimiossorção). A primeira classe, fisissorção, envolve forças de Van de Waals ou forças secundárias de valência como interações adsorvente-adsorvato (HILL, 1977, p. 169). Estas interações, de caráter fraco, são mais longas quando comparadas às ligações da quimissorção, de modo que as energias de interação envolvendo-as não superam $20kJmol^{-1}$ (MCQUARRIE; SIMON, 1997, p. 1205). Este tipo de adsorção é fortemente caracterizado pela deposição de diversas camadas sobre a superfície adsorvente. Já a segunda classe, quimissorção, possui caráter forte, uma vez que as interações entre o substrato e o adsorvato são da ordem de ligações químicas covalentes ou iônicas. Neste caso, as energias de ligação oscilam entre 250 e $500kJmol^{-1}$. Como este tipo de adsorção envolve as interações diretas entre o adsorvato e o adsorvente, apenas uma única camada pode ser adsorvida sobre o material (MCQUARRIE; SIMON, 1997, p. 1206).

Na prática, alguns parâmetros como a magnitude da mudança de entalpia que acompanha o processo de adsorção, as taxas nas quais a adsorção e a dessorção (processo inverso à adsorção) ocorrem e a dependência da taxa de temperatura, o efeito da temperatura sobre a quantidade adsorvida e o grau de especificidade da interação adsorvente-adsorvato podem ser utilizados para distinguir o tipo de adsorção ocorrida no sistema (HILL, 1977, p. 169–172).

A relação entre a quantidade de material adsorvido – no equilíbrio – e a pressão, ou concentração, dessa massa na fase fluida, a uma certa temperatura, é dada pela plotagens destes parâmetros e é denominada de isoterma de adsorção. Fundamentalmente, isotermas de adsorção são curvas – envolvidas à temperatura constante – descritas por equações matemáticas que por sua vez, são advindas de modelos físicos – geralmente resultantes de observações experimentais – de sistemas de adsorção (DABROWSKI, 2001, p. 137–138). A interpretação destas equações oferece informações como o tipo de adsorção que ocorrerá, a quantidade de substância que poderá adsorver-se e, porventura, a viabilidade do processo (DABROWSKI, 2001, p. 138–139).

A afinidade entre o adsorvato e o adsorvente, o mecanismo de adsorção adotado, bem como as propriedades individuais do substrato – tais como a homogeneidade da superfície, seja física (causada por defeitos no arranjo da superfície) ou energética, e os parâmetros de porosidade – são fatores que influenciam na escolha do modelo certo de adsorção para cada evento (LOWELL, 2004, p. 11-14), o que acaba por tornar estas curvas bem específicas. Na Figura 1 podem ser vistos os processos de adsorção nos sítios ativos de uma superfície com região homogênea e uma região heterogênea, bem como o filme formado pelas moléculas adsorvidas. Pode-se ver ainda o processo de dessorção.

Figura 1 – Adsorção em superfície contendo regiões com sítios homogêneos e heterogêneos.



Fonte: Adaptado de Xingyu, 2012. Disponível em: <http://soft-matter.seas.harvard.edu/index.php/Adsorption>

Esta especificidade resultou na formulação de diversos modelos isotérmicos adsorptivos dentre os quais, os modelos mais comumente utilizados são: Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Toth, Sips, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich,

entre outros. Cada modelo possui suas peculiaridades, que vão desde a sua formulação à aplicação.

Neste trabalho, serão abordadas, puramente, as isotermas de Langmuir, Sips, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Koble-Corrigan e Hill.

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho objetiva a produção de um levantamento bibliográfico de alguns modelos isotérmicos de adsorção selecionados, analisando sua elaboração, vantagens e limitações.

2.2 Objetivos Específicos

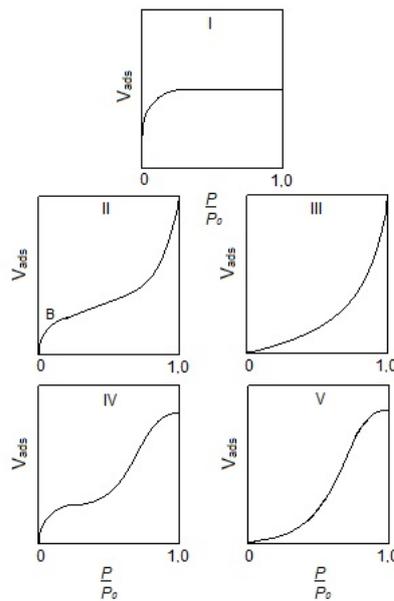
- Analisar os seguintes modelos de isotermas de adsorção, no que se refere às suas equações matemáticas: Langmuir, BET, Sips, Koble-Corrigan e Temkin;
- Expor as limitações, vantagens e aproximações de cada modelo;
- Deduzir e refazer as aproximações matemáticas dos modelos citados a fim de compreender a fundamentação que rege cada modelo.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Contextualização

No contexto das isotermas de adsorção, BRUNAUER et al. (1940, p. 1723) propuseram um modelo de classificação para as mesmas, por meio do qual todas as isotermas poderiam ser classificadas em cinco tipos diferentes de curvas. A Figura 2 abaixo mostra os cinco tipos de curvas propostas por eles. O volume de substância adsorvida é representado no eixo das abcissas enquanto que o eixo das ordenadas indica a razão p/p_0 , em que p é a pressão parcial do adsorvato e p_0 , a pressão no equilíbrio.

Figura 2 – Tipos de isotermas de adsorção de acordo com a classificação de Brunauer, Deming, Deming e Teller.



Fonte: Adaptado de Charles Hill, 1977, p. 173

De acordo com essa definição, as isotermas do tipo I são caracterizadas por uma quimissorção, isto é, uma adsorção referente a cobertura completa de uma monocamada. Já as isotermas relacionadas à curva II possuem o comportamento típico de uma fisissorção. Neste tipo de curva, a parte côncava (ponto “B”), em relação ao eixo das abcissas, é atribuído à conclusão de uma monocamada (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938, p. 309). Isotermas representadas pela curva IV possuem comportamento similar às do tipo II, exceto que há a estabilização do volume adsorvido, atribuído ao volume de poros limitado – característico de muitos materiais porosos. As curvas III e V são particularmente raras.

Elas são peculiares de casos em que as forças que dão origem à adsorção em monocamada são relativamente fracas e diferenciam-se da mesma forma que as curvas II e IV (HILL, 1977, p. 173).

Em uma de suas obras, HILL (1977, p. 173) descreve que há três abordagens comumente utilizadas para derivações das equações matemáticas de isotermas de adsorção. A primeira baseia-se no uso das técnicas – sobre a cinética – à cerca das taxas de adsorção e dessorção da reação, no equilíbrio. A segunda faz uso de conceitos sobre a termodinâmica clássica. E, por fim, a terceira abordagem relaciona-se com a utilização de princípios sobre a mecânica estatística para a obtenção de uma pseudo constante de equilíbrio, em termos das funções de partição dos sítios vacantes, das moléculas adsorvidas e das moléculas na fase gasosa. Algumas dessas abordagens serão vistas nos tópicos que seguem.

3.2 Modelo Isotérmico de Adsorção de Langmuir

LANGMUIR (1916, p. 2268) acabou por desenvolver uma equação isotérmica para o fenômeno da adsorção que, posteriormente, seria a base para o desenvolvimento de uma gama de isotermas de adsorção.

Para tal, Langmuir estudou sobre a formação de filmes unimoleculares – compostos por ácidos graxos de cadeia longa, ácido esteárico ou oleico – na superfície de líquidos insolúveis (CASTELLAN, 2011, p. 458–460), e sua interação, quando em contato, com superfícies de vidro, mica e platina (LANGMUIR, 1918, p. 1361-1403). Como resultado de suas análises, Langmuir desenvolveu um modelo isotérmico de adsorção em monocamada, isto é, uma isoterma de quimissorção (tipo I na classificação de Brunauer, Deming, Deming e Teller), baseado nas seguintes considerações:

- Cada sítio de adsorção acomoda apenas uma molécula de adsorvato;
- A interação entre as moléculas adsorvidas é mínima, de modo que, a energia das espécies adsorvidas é idêntica em qualquer lugar da superfície, independentemente do sítio adjunto estar ocupado ou não. Esta suposição implica na homogeneidade energética da superfície adsorvente (HILL, 1977, p. 174);
- A adsorção é localizada e ocorre através da colisão de moléculas de adsorvato em sítios vazios (HILL, 1977, p. 174);
- O processo de adsorção leva a formação de uma única camada adsorvida (HILL, 1977, p. 174);
- A taxa de dessorção depende somente da quantidade de material na superfície (HILL, 1977, p. 174).

Embora já tenha sido atestado, por inúmeros dados experimentais, que o segundo pressuposto possui uma grande discrepância da realidade, a isoterma continua sendo bastante eficaz.

3.3 Modelo Isotérmico de Adsorção de BET

A equação isotérmica desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (BET), em 1938, é considerado um marco para o aperfeiçoamento da ciência da adsorção. O desenvolvimento de um modelo isotérmico multicamadas (fisiossorção) capaz de propor, pela primeira vez, a quantidade de substância adsorvida na primeira camada (ponto B da curva tipo II) era algo inédito (DABROWSKI, 2001, p. 146-147).

Outro aspecto considerado pela equação de BET, e que não era bem tratado pela equação de Lanmguir, é o do cálculo da área superficial específica dos adsorventes. Além disto, o modelo BET ainda leva em conta considerações cinéticas análogas a Lanmguir, nas que aplicam-se a todas as camadas de adsorção (DABROWSKI, 2001, p. 147-148). Neste sentido, o modelo de BET ficou conhecido como uma generalização, até certo ponto, do modelo de Langmuir (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938, p. 309).

A elaboração desta isoterma leva pressuposições como a de que a adsorção de camadas multimoleculares é atribuída às forças de condensação nos capilares do adsorvente – “assumindo que nos capilares de dimensões moleculares a condensação possa ocorrer em pressões muito inferiores à pressão de vapor do líquido” –, sendo estas, principalmente responsáveis pela energia de interação da adsorção multimolecular (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938, p. 309); a primeira camada de adsorção é formada sobre sítios de energia uniforme; as taxas de adsorção e dessorção são idênticas em cada camada molecular e, a partir da segunda camada, o calor de adsorção é igual ao calor de condensação do substrato (HILL, 1977, p. 177).

Já em 1940, Brunauer et al. expandiu o entendimento de seu modelo isotérmico ao introduzir as forças de condensação capilar como adicionais à energia de adsorção. Esta expansão permitiu a derivação dos cinco tipos de curvas isotérmicas (HILL, 1977, p. 177). Neste ponto, a ideia era idealizar uma teoria que compreendesse todos os fenômenos de fisiossorção, descrevendo todos os passos da adsorção, desde a primeira camada até a condensação capilar (DABROWSKI, 2001, p. 148).

Todas as características descritas levam, no entanto, a limitações variadas, tais como:

- A teoria de condensação capilar torna-se grosseira quando se trata de estruturas porosas com amplo espectro de larguras capilares (DABROWSKI, 2001, p. 148);
- Não é possível concordar a igualdade entre os calores de adsorção e condensação para

- a adsorção em temperaturas acima da temperatura crítica (DABROWSKI, 2001, p. 148);
- Quando a equação se reduz à equação de Langmuir, pressões relativas fora da faixa de 0,05 - 0,35 não reproduzem a realidade encontrada nos dados experimentais (DABROWSKI, 2001, p. 151);
 - Pressões muito altas resultam em soberbos valores de adsorção enquanto que, pressões muito baixas resultam em valores de adsorção mínimos. Contudo, em casos raros, a equação fornece resultados adequados à pressões relativas de até 0,5 (DABROWSKI, 2001, p. 151);
 - A área superficial específica do adsorvente torna-se errônea na presença de moléculas de adsorvato (DABROWSKI, 2001, p. 151).

3.4 Modelo Isotérmico de Adsorção de Freundlich

Herbert Freundlich elaborou um dos modelos isotérmicos adsorptivos mais populares já conhecidos, embora menos aplicada do que os modelos de Langmuir e BET. Utilizando-se de hidrogênio e mica para seus estudos e optando por explorar, sobre o processo de adsorção, uma espécie de superfície homogênea, contudo porosa – posto que a porosidade da superfície influencia diretamente na concentração de moléculas adsorvidas (FREUNDLICH, 1932) –, ele propôs um modelo isotérmico totalmente empírico, representado por:

$$\theta(p) = Bp^g \quad (3.1)$$

em que B é uma constante (conhecida como constante de Freundlich) e g também é uma constante. No entanto, essa equação se sustenta apenas para uma faixa limitada de pressão, isto é, para pressões que não sejam muito altas ou baixas. Isto porque para pressões muito baixas e/ou para gases que são adsorvidos fracamente, o expoente g tende a aproximar-se de 1, e então, o modelo torna-se incapaz de prever um limite para o processo. Contrariamente, à pressões muito altas, o expoente g aproxima-se de 0, tendendo a tornar a curva uma constante (FREUNDLICH, 1932). Atualmente a isoterma é utilizada em sistemas heterogêneos como compostos orgânicos ou em espécies químicas que se interagem facilmente com carvão ativado e peneiras moleculares (FOO; HAMEED, 2010).

3.5 Modelo Isotérmico de Adsorção de Sips

Em 1948, Robert Sips foi responsável por criar um modelo isotérmico – puramente teórico – a partir dos modelos criados por Langmuir e Freundlich (FREUNDLICH, 1932). O modelo de Sips consistia na generalização das equações de Freundlich e Langmuir, fato

que levou esta isoterma a ser conhecida como modelo isotérmico Langmuir- Freundlich ou mesmo modelo generalizado de Freundlich (SIPS, 1950, p. 1024).

As premissas consideradas por Sips eram as mesmas de Langmuir, até certo ponto. Não haver interação entre as moléculas adsorvidas e a adsorção estar localizada foram algumas destas enunciações. No entanto, ao contrário de Langmuir, Sips considerou que os sítios de adsorção não eram energeticamente homogêneos, propondo também um método que permitia calcular a distribuição das energias de adsorção dos locais de uma superfície adsorvente (desde que as isotermas de adsorção fossem conhecidas) (SIPS, 1948, p. 490).

Contudo, devido a considerações feitas por Sips que não condiziam com a realidade, restringindo o uso da mesma, a isoterma foi reexaminada, em 1950. As variações realizadas permitiram não somente a correção da limitação da isoterma de Freundlich relacionadas à adsorção infinita, como também a flexibilização da isoterma, através da admissão de um coeficiente de homogeneidade (variante entre 0 e 1) para a superfície adsorvente. A aproximação do coeficiente à unidade conduzia a equação à equação generalizada de Langmuir, enquanto que ao se mover o coeficiente para o sentido contrário, a equação se reduzia a equação generalizada de Freundlich (SIPS, 1950, p. 1025–1026).

3.6 Modelo Isotérmico de Adsorção de Koble-Corrigan

Em 1952, Robert Koble e Thomas Corrigan publicaram os resultados de seus experimentos – em que comprovavam o desenvolvimento de uma nova isoterma de adsorção com base nos estudos realizados por Langmuir, Freundlich e Sips – que consistiam na adsorção de hidrocarbonetos puros.

A progressão desta isoterma leva em conta a dissociação de moléculas diatômicas após a adsorção – ainda que os estudos tenham sido realizados levando em respeito, também, a dissociação geral de moléculas (equação química 5.54) (KOBLE; CORRIGAN, 1952, p. 383).

Tal derivação é resultado da aplicação do método de derivação de equações de taxa para reações catalíticas, desenvolvido por Hougen e Watson (HOUGEN; WATSON, 1947) à uma reação de adsorção com dissociação simétrica de moléculas diatômicas e, partindo do pressuposto de que a adsorção nada mais é do que uma reação química em que o sítio ativo do adsorvente liga-se (ou apenas interage) à molécula do adsorvato (KOBLE; CORRIGAN, op. cit., p. 383).

Comparativamente, a equação descrita por Koble e Corrigan torna-se útil à mais casos de adsorção do que as equações de Langmuir e Freundlich, além de ser aplicável a uma ampla faixa de pressão e temperatura (KOBLE; CORRIGAN, op. cit., p. 386-387).

3.7 Modelo Isotérmico de Adsorção de Temkin

Baseado nos estudos – e pelo modelo isotérmico – de Langmuir sobre adsorção, Mikhail Temkin desenvolveu um modelo isotérmico que se contrapõe ao concluído por Langmuir. Esta isoterma partiu de suposições como a de que os sítios de adsorção deviam ser tomados (para maior concordância com os dados experimentais) como não uniformes e que haveria uma influência mútua entre as moléculas adsorvidas (TEMKIN, 1979, p. 208).

Como resultado destas interações, Temkin teorizou que a energia de adsorção das moléculas de adsorvato decresce linearmente (e não logaritmicamente como se pressupunha na época) à medida que a superfície adsorvida aumenta, e que esta seria uma função da temperatura (LOWELL, 2004, p. 223–225). Ele sustentou, ainda, que a discrepância energética na superfície adsorvente seria causada majoritariamente por misturas de partículas de substâncias estranhas depositadas em locais superficiais adjacentes, e minoritariamente, por diferenças nas propriedades das faces de cristal e perturbações na rede cristalina (TEMKIN, 1979, p. 208).

4 Metodologia

A metodologia empregada nesta obra de revisão bibliográfica consiste na pesquisa de literaturas que tratam de assuntos alusivos aos fenômenos de adsorção e modelos isotérmicos de adsorção, abordando alguns autores e os métodos de elaboração utilizados por eles.

A pesquisa foi realizada com a utilização do banco de dados da Biblioteca da Universidade Federal do Tocantins (UFT) – Campus de Gurupi –, Google Scholar e Periódicos Capes no período compreendido entre 08/2018 e 11/2018.

5 Resultados e Discussões

Posto que o conhecimento sobre as etapas da formulação de uma equação isotérmica constitui um adendo importante sobre o estudo de isothermas de adsorção, nesta seção são tratados os passos tomados para a elaboração destas equações.

5.1 Isotherma de Adsorção de Langmuir

Duas rotas são utilizadas para a dedução da equação isotérmica de Langmuir. Uma utiliza considerações de equilíbrio químico enquanto a outra, considerações sobre a cinética das reações.

Uma variação da isoterma (proposta por Langmuir) também é encontrada. Esta consiste na adsorção de átomos, e leva em conta a dissociação de moléculas diatômicas simétricas. Mais detalhes podem ser vistos em, por exemplo, Isotherma de Langmuir: Considerações cinéticas e de equilíbrio (CASTRO; PEREIRA; LEAL, 2019).

5.1.1 Dedução via equilíbrio químico

Irving Langmuir assumiu que, no equilíbrio, uma reação de adsorção era descrita por



em que $A_{(g)}$ representa uma molécula gasosa, $S_{(S)}$ um sítio ativo de uma superfície adsorvente sólida e AS uma molécula adsorvida num sítio. Dessa forma, a constante de equilíbrio, K , para esta reação é dada pela razão entre a fração molar de AS (relação dos sítios ocupados), x_{AS} , e o produto da fração molar de S (relação dos sítios vazios), x_S , pela pressão parcial p_A do gás A . Ou seja,

$$K = \frac{x_{AS}}{x_S p_A}. \quad (5.2)$$

Nos trabalhos pesquisados, x_{AS} é comumente representado por θ (considerando que apenas a espécie A é adsorvida). Consequentemente, x_S é representado por $(1 - \theta)$, e a equação (5.2) se torna

$$K = \frac{\theta}{(1 - \theta)p_A}. \quad (5.3)$$

E, isolando θ obtém-se

$$\theta = \frac{K p_A}{1 + K p_A}, \quad (5.4)$$

que é a equação correspondente ao modelo de Langmuir (CASTELLAN, 2011, p. 462).

5.1.2 Dedução via considerações cinéticas

Para a dedução da equação (5.4) a partir de considerações cinéticas, ATKINS e PAULA (2012, p. 331–332), e HILL (1977, p. 175) adotam, a partir da lei de velocidade para uma reação química, constantes de taxa de adsorção e dessorção denotadas por k_a e k_d , respectivamente. Neste ponto, a velocidade de recobrimento da superfície adsorvente é proporcional à pressão parcial p de A e ao número de sítios vacantes $N(1 - \theta)$, em que N é o número total de sítios ativos. Ou seja,

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = k_a N p_A (1 - \theta). \quad (5.5)$$

De maneira análoga, a velocidade dessorção é proporcional ao número de sítios ocupados, $N\theta$:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -k_d N \theta. \quad (5.6)$$

No equilíbrio, as taxas de adsorção e dessorção são idênticas, de forma que é possível igualar (5.5) e (5.6) para obter:

$$k_a N p_A (1 - \theta) = -k_d N \theta. \quad (5.7)$$

Isolando θ em (5.7) obtém-se novamente (5.4), contudo, K passa a ser denotado agora por

$$K = \frac{k_a}{k_d}. \quad (5.8)$$

Para casos em que procura-se definir a quantidade de substância adsorvida (m), infere-se que m é proporcional a θ para um determinado adsorvente e, portanto, $m = b\theta$, em que b é uma constante. Nesta situação, substituindo este termo em (5.4) tem-se

$$m = \frac{bKp_A}{1 + Kp_A}, \quad (5.9)$$

que rearranjando torna-se

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{b} + \frac{1}{bKp_A}. \quad (5.10)$$

A determinação das constantes K e b é efetuada através de plotagens de $1/m$ em função de $1/p$, a partir de do coeficiente angular da reta e na interseção desta com o eixo das ordenadas (CASTELLAN, 2011, p. 462).

5.1.3 Adsorção com dissociação molecular

Na literatura disponível, inúmeras evidências de casos em que a adsorção química envolve a dissociação do adsorvato – para formar duas ligações químicas com a superfície adsorvente – são encontradas. A adsorção do gás hidrogênio em diversos metais, por exemplo, é atômica (HILL, 1977, p. 176).

Em seus trabalhos, Langmuir relatou também, casos em que ocorreria a adsorção atômica, isto é, a adsorção resultante da dissociação de moléculas diatômicas homonucleares. Este processo adsorção com dissociação seria do tipo:



em que $X_{2(g)}$ seria uma molécula de adsorvato diatômica homonuclear.

A velocidade de adsorção, para um caso como este, seria proporcional à pressão e a probabilidade dos dois átomos encontrarem sítios ativos, que por sua vez, é proporcional ao quadrado do número de sítios vacantes (ATKINS; PAULA, 2012, p. 332):

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = k_a p_X [N(1 - \theta)]^2. \quad (5.12)$$

E, conseqüentemente, a velocidade de dessorção, para esta situação, seria proporcional a probabilidade de átomos se encontrarem sobre a superfície e ao quadrado do número de átomos presentes:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -k_d [N\theta]^2. \quad (5.13)$$

Desse modo, igualando (5.12) e (5.13), isolando θ , a equação (5.4) se torna agora, para a adsorção envolvendo dissociação de uma molécula diatômica homonuclear:

$$\theta = \frac{(Kp_X)^{1/2}}{1 + (Kp_X)^{1/2}}. \quad (5.14)$$

Análises sobre as equações (5.4) e (5.14) revelam que em casos de adsorção dissociativa, a pressão p do gás no equilíbrio influencia mais fracamente sobre o recobrimento da superfície adsorvente.

Sobre o primeiro caso, é possível notar, ainda, que para altos valores de p , $Kp_X \gg 1$, o que implica em $\theta \approx 1$ (recobrimento total da monocamada). Contrariamente, a medida que p diminui, Kp_X torna-se menor que 1, implicando em $\theta \approx Kp_X$.

5.2 Isoterma de Adsorção de BET

A partir do mesmo ponto que Langmuir em sua derivação – ou seja, a equação química (5.1) –, Brunauer et al. retratou a constante de equilíbrio (K_1) para a reação como:

$$K_1 = \frac{\theta_1}{\theta_v p}, \quad (5.15)$$

em que θ_1 seria a fração de sítios recobertos por moléculas do gás A e θ_v , a fração de sítios vagos.

Posteriormente, assume-se a formação de camadas múltiplas, depositadas sobre as inferiores, cada qual com suas respectivas constantes de equilíbrio. Assim, a começar da

segunda camada, tem-se

$$A_{(g)} + AS \rightleftharpoons A_2S, \quad K_2 = \frac{\theta_2}{\theta_1 p}, \quad (5.16)$$

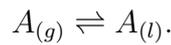
$$A_{(g)} + A_2S \rightleftharpoons A_3S, \quad K_2 = \frac{\theta_3}{\theta_2 p}, \quad (5.17)$$

e assim sucessivamente, de modo que, na i -ésima camada

$$A_{(g)} + A_iS \rightleftharpoons A_{i+1}S, \quad K_2 = \frac{\theta_i}{\theta_{i-1} p}, \quad (5.18)$$

em que A_iS representa uma posição na superfície contendo i moléculas A empilhadas e θ_i , o grau de recobrimento da superfície, por moléculas A , com i camadas de profundidade.

A isoterma de BET assume então que todas estas reações, com exceção da primeira, são equivalentes à liquefação, e que, portanto, possuem a mesma constante de equilíbrio. Em outras palavras, K é a constante de equilíbrio para



Isto também quer dizer que

$$K_1 = K_2 = \dots = K_i = K = \frac{1}{p^\circ}, \quad (5.19)$$

no qual p° é a pressão de vapor do líquido no equilíbrio.

A substituição de (5.15) em (5.16), e seguidamente, em (5.17) dá

$$\theta_3 = \theta_1(Kp)^2, \quad (5.20)$$

e portanto, como via de regra

$$\theta_i = \theta_1(Kp)^{i-1}. \quad (5.21)$$

Uma vez que a soma de todas estas frações é igual a unidade, tem-se

$$1 = \theta_v + \sum_{i=1}^j \theta_i = \theta_v + \sum_{i=1}^j \theta_1(Kp)^{i-1}. \quad (5.22)$$

A fim de facilitar os cálculos, substitui-se Kp por n e assume-se uma adsorção com progressão indefinida ($j \rightarrow \infty$) – que é obtida quando lida-se com uma adsorção na pressão de saturação (p°) do gás (ou seja, $p = p^\circ$) em uma superfície livre. Isto torna a soma representada em (5.22), uma soma de uma progressão geométrica infinita. Logo

$$1 = \theta_v + \sum_{i=1}^{\infty} \theta_i = \theta_v + \sum_{i=1}^{\infty} \theta_1(Kp)^{i-1}. \quad (5.23)$$

Reordena-se, então, (5.15) e substitui-se em (5.23). Neste ponto, há a introdução de uma nova constante (c), de tal forma que $c = K_1/K$. A equação (5.23) se torna

$$1 = \frac{\theta_1}{cn} + \frac{\theta_1}{1-n}, \quad (5.24)$$

que reorganizado em função de θ_1 fornece

$$\theta_1 = \frac{cn(1-n)}{1+n(c-1)}. \quad (5.25)$$

Sejam M o número total de moléculas A adsorvidas por unidade de massa do substrato e c_S o número total de moléculas adsorvidas na superfície por unidade de massa. Isto implica que o número de posições ocupadas pelas moléculas da primeira camada (por unidade de massa) é $c_S\theta_1$, o número de posições ocupadas por duas moléculas (uma sobre a outra), $c_S\theta_2$ e assim consecutivamente. Então

$$M = c_S(1\theta_1 + 2\theta_2 + \dots) = c_S \sum_{i=1}^{\infty} i\theta_i. \quad (5.26)$$

Com a substituição de (5.21) em (5.26), e tendo em vista que $n = Kp$, tem-se

$$M = c_S\theta_1 \sum_{i=1}^{\infty} in^{i-1} = c_S\theta_1(1 + 2n + 3n + \dots), \quad (5.27)$$

em que essa somatória é uma derivada da somatória anterior, isto é,

$$c_S\theta_1(1 + 2n + 3n + \dots) = \frac{d}{dn} \left(\frac{1}{1-n} \right) = \frac{1}{(1-n)^2}. \quad (5.28)$$

Ou seja, isto implica que M é

$$M = \frac{c_S\theta_1}{(1-n)^2}. \quad (5.29)$$

Seja M_m ($M_m = c_S$) o número de moléculas A adsorvidas no revestimento completo de uma monocamada. A substituição de (5.25) em (5.29) leva a

$$M = \frac{M_m cn}{(1-n)[1+n(c-1)]}. \quad (5.30)$$

Frequentemente, a quantidade de adsorvato adsorvida é representada pelo volume de gás adsorvido, proporcional a M . Para melhor adequação aos dados experimentais, $M/M_m = v/v_m$, e reverte-se as premissas adotadas, de modo a deixar (5.30) em função de p ($n = Kp$) e p° ($K = 1/p^\circ$) sob a forma:

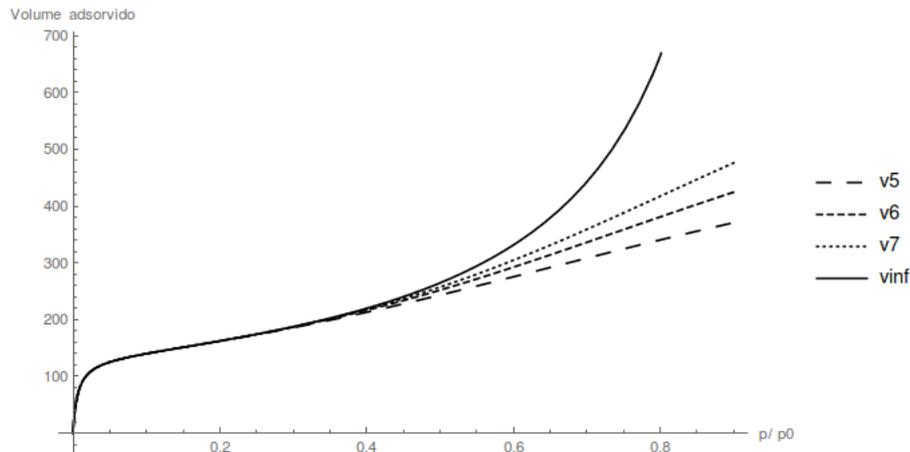
$$v = \frac{v_m c p}{(p^\circ - p) \left[1 + \frac{p}{p^\circ} (c-1) \right]}. \quad (5.31)$$

A equação acima é a conhecida equação referente ao modelo isotérmico de adsorção de BET. A baixas pressões, um gráfico da isoterma, conforme Figura 3, mostra uma região côncava ao eixo de pressão, de maneira que, para $p \ll p^\circ$, (5.31) assume

$$v = \frac{v_m c p}{1 + \frac{p}{p^\circ}}. \quad (5.32)$$

E, à medida que p se aproxima de p° , v aumenta e a curva torna-se convexa ao eixo das abcissas.

Figura 3 – Volumes adsorvidos para diferentes números de camadas.



Fonte: Adaptado de BRUNAUER, EMMETT e TELLER (1938, p. 314)

A determinação das constantes c e v_m é facilmente obtida quando (5.31) é reorganizado na forma

$$\frac{p}{v(p^\circ - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c - 1)p}{v_m c p^\circ}. \quad (5.33)$$

Uma plotagem do termo contido na parte esquerda da igualdade ($p/[v(p^\circ - p)]$) contra p/p° fornece uma linha reta cujo intercepto é $1/(v_m c)$ e cuja inclinação é $(c - 1)/(v_m c)$.

Se, no entanto, a partir de (5.22), o número de camadas não exceder um número finito i , as somatórias devem ser elevadas somente à i termos, de maneira que (5.31) converte-se a

$$v = \frac{v_m c w}{1 - w} \left[\frac{1 - (i + 1)w^i + iw^{i+1}}{1 + (c - 1)w - cw^{i+1}} \right], \quad (5.34)$$

em que $w = p/p^\circ$. Uma interpretação cabível para o número finito de camadas consiste na admissão de que a largura dos poros, fissuras e capilares dos adsorventes limita o número máximo de camadas que podem se adsorver, mesmo à pressão de saturação.

Ainda sobre a equação (5.34), Brunauer et al. notou que para $i = 1$, a equação (5.34) se reduz à equação de Langmuir, enquanto que para $i = \infty$ (superfície livre), reduz-se à (5.33) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938, p. 313).

Outra conclusão tirada pelos autores foi a de que a formação de camadas multimoleculares, abaixo da pressão de saturação, assemelha-se bastante à formação de aglomerados multimoleculares em um gás não ideal, com exceção de que em uma superfície, as camadas multimoleculares se formam muito abaixo da pressão de saturação, enquanto que no gás, a quantidade de aglomerados multimoleculares é ínfima quando comparado ao número de moléculas soltas (exceto nas proximidades do ponto crítico) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938, p. 313).

5.3 Isoterma de Adsorção de Sips

Ao admitir inicialmente uma adsorção molecular na superfície do substrato, Sips tomou por $N(q)dq$ o número total de sítios ativos cuja energia de adsorção, por mol, estava entre q e $q + dq$ e, assumindo que a proporção de centros, com energia de adsorção q , cobertos por moléculas seria dada pela aplicação da equação de Langmuir a este espaço, obteve

$$\theta(q)dq = \frac{N(q)dq}{1 + \frac{a}{p} \exp\left(\frac{-q}{RT}\right)}, \quad (5.35)$$

em que a é uma constante assumida como tendo o mesmo valor para todos os sítios, R é a constante universal dos gases e T , a temperatura.

Se o grau de recobrimento do espaço considerado é dado pela equação (5.35), a extensão total da superfície que contém moléculas adsorvidas é alcançada através da integração desta equação ao longo de todo o intervalo de valores possíveis de q , ou seja, $0 \leq q \leq \infty$,

$$\theta(q) = \int_0^\infty \frac{N(q)dq}{1 + \frac{a}{p} \exp\left(\frac{-q}{RT}\right)}. \quad (5.36)$$

Nota-se que θ é agora uma função de p , uma vez que T é constante. Elaborar-se então, uma mudança de variáveis, de jeito que $a/p = y$ e $\exp(q/RT) = u$. Desta forma, (5.36) assume

$$\theta\left(\frac{a}{y}\right) = RT \int_0^\infty \frac{N(RT \log u)}{u + y} du. \quad (5.37)$$

Se, porventura, escreve-se

$$f(y) = \frac{1}{RT} \theta\left(\frac{a}{y}\right), \quad (5.38)$$

$$N(RT \log u) = \varphi(u), \quad (5.39)$$

então (5.37) toma a seguinte forma

$$f(y) = \int_0^\infty \frac{\varphi(u)}{u + y} du. \quad (5.40)$$

A parte direita à igualdade é conhecida como uma transformada de Stieltjes (APOSTOL, 1957) da função $N(RT \log u)$. Uma solução conhecida da teoria dessa transformação é que se há limites de integração, como é realmente o caso, então

$$\varphi(u) = \frac{f(ue^{-\pi i}) - f(ue^{\pi i})}{2\pi i}. \quad (5.41)$$

Aplica-se, em seguida, a mesma teoria descrita até aqui à equação referente ao modelo isotérmico de Freundlich (3.1) e reescrito na equação (5.42), afim de obter uma função de distribuição de energia em situações mais reais do que a isoterma de Langmuir proporciona.

$$\theta(p) = Bp^g. \quad (5.42)$$

Logo, é possível obter, a partir da mudança de variáveis e da aplicação da transformada de Stieltjes:

$$f(y) = B \left(\frac{a}{y} \right)^g = \frac{Ba^g}{RT} y^{-g}, \quad (5.43)$$

$$\varphi(u) = \frac{Ba^g}{RT} \frac{(ue^{-\pi i})^{-g} - (ue^{\pi i})^{-g}}{2\pi i} = \frac{Ba^g}{RT} \frac{\sin \pi g}{\pi} u^{-g}, \quad (5.44)$$

e

$$\varphi(u) = \frac{Ba^g}{RT} \frac{\sin \pi g}{\pi} \exp \left(\frac{-gq}{RT} \right). \quad (5.45)$$

Posteriormente, Sips nota que a função (5.45) exponencial encontrada não pode ser válida para casos reais, pois a aplicação desta no método para a avaliação do número total de sítios ativos fornecia

$$\int_0^\infty N(q) dq = \infty. \quad (5.46)$$

O que seria esperado caso se admitisse a validade do modelo de Freundlich, segundo a qual a quantidade de substância adsorvida aumenta indefinidamente com o aumento da pressão. Esta teoria, todavia, foi, por vezes, refutada, pois isto só seria possível se o número de centros ativos fosse infinito (SIPS, 1948, p. 492). A correção desta equação, afim de que ela se tornasse coerente com os dados experimentais apontados na época (o aumento na pressão do sistema implica na saturação da superfície adsorvente, que por sua vez, implica em $\theta \rightarrow 1$), levou a

$$\theta(p) = \frac{Bp^g}{1 + Bp^g}, \quad (5.47)$$

que é a equação referente ao modelo isotérmico de Sips.

As condições impostas a (5.47) são somente satisfeitas se $0 \leq g \leq 1$. A medida que g tende à unidade, (5.47) tende a (5.4), ou seja, torna-se a equação isotérmica de Langmuir. Essa afirmação implica que para $g = 1$, toda a superfície adsorvente possui energia de adsorção idêntica. Contrariamente, quando g é muito pequeno ($g \rightarrow 0$), $Bp^g \ll 1$ e a equação se torna a equação de Freundlich. Entende-se, portanto, g como um coeficiente de homogeneidade para a superfície catalítica.

5.4 Isoterma de Adsorção de Koble-Corrigan

A iniciar por (5.11), uma reação de adsorção com dissociação de moléculas diatômicas simétricas, Koble e Corrigan descreveram a constante de equilíbrio para esta reação como sendo da seguinte forma

$$K = \frac{x_{XS}^2}{x_S^2 p_{X_2}}, \quad (5.48)$$

em que x_{XS} é a fração de sítios (S) com moléculas X adsorvidas e x_S , a concentração, por *mol*, de sítios ativos.

Caso x_N seja a fração molar total de sítios ativos na superfície catalisadora, então

$$x_N = x_S + x_{XS}, \quad (5.49)$$

elimina-se x_S de (5.48) através da substituição de (5.49). Se

$$x_{X_2} = \frac{x_{XS}}{2}, \quad (5.50)$$

então (5.48) se torna agora

$$x_{X_2} = \frac{\frac{x_N}{2} (K p_{X_2})^{\frac{1}{2}}}{1 + (K p_{X_2})^{\frac{1}{2}}}. \quad (5.51)$$

Koble e Corrigan descrevem que equação similares a (5.51) são sempre obtidas quando este método de derivação é utilizado. Um exemplo desta afirmação é a equação (5.14). Em vista disso, (5.52) é tido como uma equação geral para esta forma, e é também caracterizado como a equação referente ao modelo isotérmico de Koble-Corrigan.

$$x_X = \frac{x'_N K' p_X^\sigma}{1 + K' p_X^\sigma}, \quad (5.52)$$

Nesta equação, x'_N (independente da temperatura) e K' são constantes, puramente empíricas, relacionadas as constantes básicas x_N e K e σ , uma outra constante empírica independente da temperatura. A determinação dessas constantes dar-se-á através da linearização da equação. Logo (5.52) assume

$$\frac{1}{x_X} = \frac{1}{x'_N K'} \left(\frac{1}{p_X} \right)^\sigma \frac{1}{x'_N}, \quad (5.53)$$

em que o valor de x'_N foi calculado através da interceptação da reta em uma plotagem de $1/x_X$ contra $1/p_X$ e o valor de K' , através de uma plotagem de $(1/x_X - 1/x'_N)$ vs. $1/p_X$. Finalmente, σ seria obtido através da inclinação da reta na mesma plotagem que para K' . Como resultado da obtenção dessa constante, os autores notaram que se a veracidade da teoria por eles adotada fosse válida, então o processo real de adsorção não seria como o indicado, pois haveriam complicações, por exemplo, na dissociação. Segundo os relatos, dissociações incompletas (ou assimétricas), como a descrita a seguir, também ocorreriam. Ou seja,



em que Q e O são radicais formados pela dissociação de uma molécula qualquer.

5.5 Isoterma de Adsorção de Temkin

5.5.1 Adsorção molecular

Para a reação de adsorção descrita em (5.11), a energia de ativação de Gibbs (ΔG^\ddagger) é uma função linear da energia padrão de adsorção de Gibbs (G_{ads}°) das moléculas A , ou seja,

$$\Delta G^\ddagger = \alpha \Delta G_{ads}^\circ + constante, \quad (5.55)$$

em que α é uma constante ($0 \leq \alpha \leq 1$) denominada de coeficiente de transferência. Se o número de sítios, dz , com energia padrão de adsorção de Gibbs variando entre ΔG_{ads}° e $(\Delta G_{ads}^\circ + d(\Delta G_{ads}^\circ))$ é dado por

$$dz = Cd(\Delta G_{ads}^\circ), \quad (5.56)$$

de modo que C é uma constante, para uma superfície com alta desuniformidade, (5.56) assume

$$z = C(\Delta G_{ads}^\circ) + C', \quad (5.57)$$

em que C' é uma constante de integração. Sejam, agora, Z o número total de sítios de uma seção de área unitária e s uma constante ($0 \leq s \leq 1$) denominada de “número relativo” do sítio. A relação entre Z e s é dada por $s = z/Z$. A introdução de s em (5.57) dá-se por

$$\Delta G_{ads}^\circ = \frac{Z}{C}s - \frac{C'}{C}. \quad (5.58)$$

A energia padrão de adsorção de Gibbs é, por definição:

$$\Delta G_{ads}^\circ = -RT \ln j, \quad (5.59)$$

no qual j é uma constante de equilíbrio de adsorção dependente de s . Substitui-se, então, (5.59) em (5.58), para obter

$$\ln j = -s \frac{Z}{CRT} + \frac{C'}{CRT}. \quad (5.60)$$

Neste ponto, efetua-se uma mudança de variáveis, para h e j_0 (assumido como o maior valor possível de j – para $s = 0$), tal que

$$\frac{Z}{CRT} = h, \quad (5.61)$$

$$\frac{C'}{CRT} = \ln j_0, \quad (5.62)$$

de tal maneira que quando se realiza a substituição de (5.61) e (5.62) em (5.60), atinge-se

$$j = j_0 e^{-hs}. \quad (5.63)$$

Se, quando $s = 0$, j assume seu maior valor (j_0), espera-se que para $s = 1$, j assumira seu menor valor (j_1). De acordo com (5.63)

$$j_1 = j_0 e^{-h}. \quad (5.64)$$

Temkin alega que independentemente da forma da função de distribuição dos sítios ativos em relação aos seus valores de ΔG_{ads}° , algumas afirmações, referentes a superfícies não uniformes, podem ser consideradas válidas. Uma delas é a de que quando se usa s , em

toda sua extensão, como uma variável independente, o grau de recobrimento da superfície, θ , é dado por

$$\theta = \int_0^1 \frac{jp}{1+jp} ds. \quad (5.65)$$

Se, porventura, aplica-se (5.63) em (5.65), a integração resulta em

$$\theta = \frac{1}{h} \ln \left(\frac{1+j_0p}{1+j_1p} \right), \quad (5.66)$$

em que o valor de h pode ser expressado em função de j_0 e j_1 , com base em (5.64) por

$$h = \ln \frac{j_0}{j_1}. \quad (5.67)$$

A equação (5.66) é a forma geral da equação referente ao modelo isotérmico de Temkin. Análises sobre esta equação evidenciam que para altos valores de p , tais que $j_0p \gg 1$ e $j_1p \gg 1$, a unidade torna-se desprezível na soma, e (5.66) transforma-se em

$$\theta = \frac{1}{h} \ln \frac{j_0}{j_1} = \frac{1}{h} h = 1, \quad (5.68)$$

ou seja, a superfície é saturada. Inversamente, para baixos valores de p , tais que $j_0p \ll 1$ e $j_1p \ll 1$, expande-se (5.66) obtendo

$$\theta = \frac{(j_0 - j_1)}{h} p, \quad (5.69)$$

isto é, a Lei de Henry. Finalmente, para casos em que a superfície catalisadora possui alta dissemelhança ($j_0 \gg j_1$), de tal forma que exista intervalos de p para $j_0p \gg 1$ e, concomitantemente, $j_1p \ll 1$, a probabilidade dos sítios de alta energia (vigorosamente adsorventes) estarem ocupados é aproximadamente 1 e dos sítios de baixa energia (brandamente adsorventes), aproximadamente 0. Esse caso, em particular, é denominado “região de cobertura média” e (5.66) transfigura-se em

$$\theta = \frac{1}{h} \ln(j_0p). \quad (5.70)$$

5.5.2 Adsorção atômica

Em situações cuja adsorção (reação (5.11)) ocorre com a dissociação de moléculas diatômicas homonucleares, o grau de recobrimento (θ) nas equações (5.66) e (5.70) é entendido como uma função da pressão parcial dos átomos no estado gasoso, p_X , correspondente ao equilíbrio de dissociação na pressão parcial, p , das moléculas. A relação entre esses valores é

$$K_D = \frac{p_X^2}{p}, \quad (5.71)$$

em que K_D é a constante de dissociação. Portanto, a aplicação de (5.71) em (5.70) concede

$$\theta = \frac{1}{2h} \ln(j_0 K_D p). \quad (5.72)$$

6 Considerações Finais

O levantamento bibliográfico – em que consiste o presente trabalho – realizado, a cerca de alguns dos principais modelos isotérmicos de adsorção, revela o grau de aceitação e importância dos mesmos frente a variados sistemas de adsorção – com o uso de diversos adsorventes e adsorvatos – e frente a outros modelos. Tendo isso em mente, algumas declarações podem ser feitas:

- Apesar da forte base teórica, todos os modelos possuem vantagens e limitações sobre determinados sistema adsorvente-adsorvato, de forma que alguns sistemas podem ser melhor caracterizados por certas isothermas;
- Ainda que possua considerações um tanto distantes da realidade mostrada nos dados experimentais, o modelo de Langmuir é a base e/ou o ponto de partida para inúmeros modelos afins;
- O desenvolvimento de um modelo isotérmico é resultado de um trabalho árduo, experimental – com exceção do modelo de Sips – e teórico, em que a fundamentação química e matemática, principalmente, é bastante enfática;
- Modelos resultantes de elaborações puramente teóricas, como o modelo de Sips, são descritos com pouca clareza, de modo que dúvidas, em relação aos passos tomados, são frequentemente encontradas. Outro problema apresentado por estes modelos é a incapacidade de representar com fidelidade os resultados alcançados experimentalmente;
- A alta especificidade dos modelos isotérmicos à sistemas adsorvativos, torna-se um empecilho em análises de sistemas diferentes, mesmo que com alta semelhança.

É, portanto, de suma importância – para exames teórico-experimentais – estudar minuciosamente os modelos disponíveis, com o intuito de conhecer bem suas afinidades e peculiaridades. O conhecimento, e entendimento, destes modelos pode ser, por exemplo, a base para o desenvolvimento de modelos otimizados, capazes de representar diferentes tipos sistemas de adsorção.

Referências

- APOSTOL, T. *Mathematical Analysis*. Boston: MA: Addison-Wesley, 1957. 553 p. Citado na página 31.
- ATKINS, P.; PAULA, J. *Físico-Química*. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 488 p. Citado 3 vezes nas páginas 14, 26 e 27.
- BRUNAUER, S. et al. On a theory of the van der waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, v. 62, p. 1723–1732, 1940. Citado na página 18.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, p. 309–319, 1938. Citado 3 vezes nas páginas 18, 20 e 30.
- CASTELLAN, G. *Fundamentos de Físico-Química*. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 552 p. Citado 3 vezes nas páginas 19, 25 e 26.
- CASTRO, D. A.; PEREIRA, D. H.; LEAL, P. V. B. Isotherma de langmuir: Considerações cinéticas e de equilíbrio - aceito. *Journal Tchê Química*, 2019. Citado na página 25.
- DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135–224, 2001. Citado 4 vezes nas páginas 14, 15, 20 e 21.
- FOO, K.; HAMEED, B. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010. Citado na página 21.
- FREUNDLICH, H. Of the adsorption of gases. section ii. kinetics and energetics of gas adsorption. introductory paper to section ii. *Transactions of the Faraday Society*, v. 28, p. 195–201, 1932. Citado na página 21.
- HILL, C. *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design*. New York: John Wiley and Sons, 1977. 594 p. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=okQWAwAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false>. Acesso em: 26 out 2018. Citado 4 vezes nas páginas 14, 19, 20 e 26.
- HOUGEN, O.; WATSON, K. *Kinetics and Catalysis. Chemical Process Principles v. III*. [S.l.]: John Wiley and Sons, 1947. 912 p. Citado na página 22.
- KOBLE, R.; CORRIGAN, T. Adsorption isotherms for pure hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem.*, v. 44, p. 383–387, 1952. Citado na página 22.
- LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society*, v. 38, n. 11, p. 2221–2295, 1916. Citado na página 19.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918. Citado na página 19.
- LOWELL, S. e. a. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. New York: Springer, 2004. 594 p. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 23.

MCQUARRIE, D.; SIMON, J. *Physical Chemistry: A Molecular Approach*. [S.l.]: University Science Books, 1997. 1279 p. Citado na página 14.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. *The Journal of Chemical Physics*, v. 16, p. 490–495, 1948. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 32.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface ii. *The Journal of Chemical Physics*, v. 18, p. 1024–1026, 1950. Citado na página 22.

TEMKIN, M. The kinetics of some industrial heterogeneous catalytic reactions. *Advances in Catalysis*, v. 28, p. 173–391, 1979. Citado na página 23.