

- <sup>98</sup>K. S. Brown, et al. 1976 - Predation on aposematic Ithomiinae butterflies by Tanagers (*Pipraeidea melanonota*). *Biotropica* 8: 136-141.
- <sup>99</sup>W. H. Calvert, et al. 1979 - Mortality of the Monarch butterfly (*Danaus plexippus* L.): Avian predation at five overwintering sites in México. *Science* 204: 847-851.
- <sup>100</sup>C. M. Williams, 1970 - hormonal interaction between plants and insects. In *Chemical Ecology* (Sondheimer & Simeone eds.), pp 103-132, Academic Press, New York & London, 336 pp.
- <sup>101</sup>E. Heftmann, 1970 - Insect molting hormones in plants. In recent advances in *Phytochemistry* vol. 3, (Runeckles, V. C. & Steelinks eds.), pp 221-227, Appleton-Century, New York.
- <sup>102</sup>M. N. Galbraith, et al. 1966 - An insect moulting hormone from a plant pp 905-906.
- <sup>103</sup>E. Heftmann, 1975 - Steroid hormones in plants. *Lloydia* 38: 195-209.
- <sup>104</sup>C. M. Williams, 1952 - Physiology of Insect diapause. IV The brain and protoracic glands as an endocrine system in the *Cecropia* silkworm. *Biol. Bull.* 103: 120-138.
- <sup>105</sup>C. M. Williams, 1968 - Ecdysone and ecdysone-analogues: their assay and action on the diapausing pupae of the *Cynthia* silkworm. *Biol. Bull.* 134: 344-355.
- <sup>106</sup>H. Roller, et al. 1965 - Purification and isolation of juvenile hormone and its action in *Lepidoptera* larvae. *Life Sci.* 4: 1617-1624.
- <sup>107</sup>H. Roller, et al. 1966 - The structure of the juvenile hormone. *Angew. Chem. Internat. Ed. English* 6: 179-180.
- <sup>108</sup>K. Stama, et al. 1966 - The juvenile hormone V. The sensitivity of the bug *Pyrrhocoris apterus*, to a hormonally active factor in American paper-pul. *Biol. Bull.* 130: 235-246.
- <sup>109</sup>K. Slama, 1972 - Insect juvenile hormone analogues. *Ann. Rev. Biochem.* 40: 1079-1101.
- <sup>110</sup>M. Romanuck, 1976 - Bioanalogues of the insect juvenile hormone. In *Secondary Metabolism and Coevolution* (Luckner, Mothes & Nover eds.), pp 445-454, Nova Acta Leopoldina, Suppl. 7, Deutsche Akademie der Naturforscher (Halle, Saale), German Democratic Republic, 614 pp.
- <sup>111</sup>M. Beroza, 1971 - Insect sex attractants. *Amer. Sc.* 59: 320-325.
- <sup>112</sup>H. H. Shorey, 1970 - Sex pheromone of *Lepidoptera*. In *Control of Insect Behavior by Natural Products* (Wood, Silverstein & Nakajima eds.) pp 249-284, Academic Press, New York & London, 345 pp.
- <sup>113</sup>M. N. Inscow, 1976 - Insect behavior chemicals active in the field. *Ibidem* pp. 145-181.
- <sup>114</sup>W. L. Roelofs, et al. 1976 - Pheromone research for the control of *Lepidoptera* pests in New York. *Ibidem*, pp. 75-87.
- <sup>115</sup>H. H. Shorey, et al. 1976 - Air-permeation with gossypure for control of the pink bollworm. In *Pest Management with Insect Sex Attractants* (Beroza, M. ed.), pp 67-73, ACS Symposium Series n° 23, Washington, DC 192 pp.
- <sup>116</sup>A. S. Hill, et al. 1976 - Sex pheromone of the orange tortrix moth. *Argotaenia citrana* (*Lepidoptera: Tortricidae*). *J. Chem. Ecol.* 1: 215-224.
- <sup>117</sup>A. S. Hill, 1979 - Sex pheromone components of the obliquebanded leafroller moth, *Choristoneura rosaceana*. *J. Chem. Ecol.* 5: 3-11.
- <sup>118</sup>W. J. Lewis, et al. 1976 - Kairomones and their use for management of entomophagous insects. I. Evaluation for increasing rates of parasitization by *Trichogramma* spp in the field. *J. Chem. Ecol.* 1: 343-347.
- <sup>119</sup>W. J. Lewis, et al. 1976 - Kairomones and their use for management of entomophagous insects. II. Mechanism causing increase in rate of parasitization by *Trichogramma* spp. *J. Chem. Ecol.* 1: 349-360.
- <sup>120</sup>W. J. Lewis, et al. 1971 - Substance that stimulates hostseeking by *Microplitis croceipes* (*Hymenoptera: Braconidae*) a parasite of *Heliothis* species. *Ann. Entomol. Soc. Amer.* 64: 471-473.
- <sup>121</sup>H. R. Gross, et al. 1975 - Kairomones and their use for management of entomophagous insects. III. Stimulation of *Trichogramma achaeae*, *T. pretiosum* and *Microplitis croceipes* with host-seeking stimuli at time of release to improve their efficiency. *J. Chem. Ecol.* 1: 431-438.
- <sup>122</sup>D. A. Nordlung, 1976 - Kairomones and their use for management of entomophagous insects. IV. Effects of Kairomones on productivity and longevity of *Trichogramma pretiosum* Riley (*Hymenoptera: Trichogrammatidae*). *J. Chem. Ecol.* 2: 67-72.
- <sup>123</sup>D. A. Nordlung, et al. 1977 - Kairomones and their use for management of entomophagous insects. VII. *J. Chem. Ecol.* 3: 513-518.
- <sup>124</sup>R. L. Jones, et al. 1973 - Host seeking stimulants (Kairomones) for parasite of corn earworm: Isolation, identification and synthesis. *Science* 173: 842-843.
- <sup>125</sup>Nordlung, et al. 1977 - Kairomones and their use for management of entomophagous insects. VI. *J. Chem. Ecol.* 3: 507-511.
- <sup>126</sup>Lewis, et al. 1977 - Kairomones and their use for management of entomophagous insects. V. *J. Chem. Ecol.* 3: 483-487.
- <sup>127</sup>L. B. Hendry, et al. 1973 - Kairomone mediated hostfinding behavior in the parasite wasp *Orgillius lepidus*. *Entomol. exp. et appl.* 16: 471-477.
- <sup>128</sup>R. L. Jones, et al. 1976 - Use of kairomones to promote action by beneficial insect parasites. In *Pest Management with Insect Sex Attractants* (Beroza, M. ed.) pp 119-134, ACS Symposium Series n° 23, Washington DC. 193 pp.
- <sup>129</sup>L. B. Hendry, et al. 1976 - Plants, the origin of kairomones utilized by parasitoids of phytophagous insects? *J. Chem. Ecol.* 2: 271-283.
- <sup>130</sup>W. S. Bowers, et al. 1976 - Discovery of insect antijuvenile hormone in plants. *Science* 193: 542-547.
- <sup>131</sup>C. M. Williams, 1967 - Third generation pesticides. *Sci. Amer.* 217: 13-17.
- <sup>132</sup>G. B. Staal, 1975 - Insect growth regulation with juvenile hormone activity. *Ann. Rev. Entomol.* 20: 417-460.
- <sup>133</sup>W. S. Bowers, et al. 1977 - Antiallotropins: Inhibition of corpus allatum development. *Science* 197: 1369-1371.
- <sup>134</sup>G. R. Petit, et al. 1976 - Antineoplast agents. 42. The butterfly *Prioneris thestylis*. *Lloydia* 39: 363-367.
- <sup>135</sup>G. R. Petit, et al. 1968 - Arthropod antineoplastic agents. *Cancer Research* 28: 2168-2169.
- <sup>136</sup>G. R. Petit, et al. 1972 - Butterfly wings antineoplastic agents. *Experientia* 28: 381-382.
- <sup>137</sup>R. L. Petty, et al. 1977 - Identification and localization of volatile hairpencil components in male *Amauris ochlea* butterflies (*Danaidae*). *Experientia* 33: 1324-1326.

## ARTIGO

### ISOTERMAS DE ADSORÇÃO: APLICAÇÃO À INTERFACES ELETRÔDO - SOLUÇÃO

Romeu Cardozo Rocha Filho

*Departamento de Química  
Universidade Federal de São Carlos  
13.560 - São Carlos - SP.*

Ernesto Rafael Gonzalez e Luis Alberto Avaca

*Instituto de Física e Química de São Carlos  
Universidade de São Paulo  
13.560 - São Carlos - SP.*

(Recebido em 10/10/79)

## INTRODUÇÃO

Na região fronteira entre duas fases diferentes, chamada de interface, manifestam-se forças de caráter anisotrópico. A agitação térmica levaria a uma distribuição uniforme de partículas nessa região se não houvesse a presença destas forças anisotrópicas, que agem sobre as partículas opondo-se a esta tendência e ocasionando uma distribuição preferencial na interface.

O processo pelo qual um componente se desloca preferencialmente de uma fase para a interface é denominado "sorção", especialmente quando a segunda fase é um sólido. O componente, que sofreu o processo de "sorção", pode tanto permanecer na interface, como adentrar-se na fase sólida. A primeira destas situações leva ao que é conhecido como adsorção<sup>1-3</sup>, processo subjacente ao tema aqui abordado, enquanto que a segunda delas leva ao que é conhecido como absorção. O processo de adsorção compreende situações tão diversas como: adsorção de um gás sobre um sólido, de um líquido sobre um sólido, de um gás sobre um líquido, ou de um componente dissolvido em fase líquida sobre um sólido ou um líquido. A relação entre a quantidade de um componente adsorvido na interface e sua concentração no seio da fase de origem, no equilíbrio a uma dada temperatura, caracteriza uma isoterma de adsorção.

Os fenômenos de adsorção que ocorrem em interfaces eletrodo-solução, região onde acontecem os processos de interesse eletroquímico<sup>4,5</sup>, serão aqueles aqui examinados, enfatizando-se o estudo das diversas relações teórico-modelísticas, e mesmo semi-empíricas, existentes entre a quantidade de um componente na solução e sua quantidade adsorvida na interface, a uma dada temperatura.

## ADSORÇÃO SOBRE ELETRÓDOS: DEFINIÇÃO E IMPLICAÇÕES

O fenômeno de adsorção, como já foi visto, pode ser descrito como um processo heterogêneo com a espécie relevante estando num estado energeticamente mais favorável na interface do que fora dela<sup>6</sup>. Assim, a idéia de adsorção também está relacionada com o conceito de um excesso de adsorvato sobre a superfície, no equilíbrio\*.

Para interfaces eletrodo-solução eletrolítica surgem algumas complicações que mostram que, neste caso, os conceitos acima são um tanto simplistas. Primeiro, porque existe uma variável adicional, a carga ou o potencial sobre o eletrodo. Segundo, mais de uma espécie se faz presente na interface, existindo, portanto, uma competição entre adsorvato e solvente, entre adsorvato e íons do eletrólito suporte, entre dois adsorvatos, etc. Finalmente, porque as características elétricas do eletrodo<sup>6</sup> devem ser explicitadas para se poder distinguir, no caso particular de adsorção de íons, entre os íons adsorvidos devido à forças de curto alcance (adsorção específica) e aqueles íons que só interagem através de forças coulômbicas de longo alcance (adsorção não específica)<sup>7</sup>.

As características da interface dependerão grandemente da natureza e da quantidade das partículas adsorvidas<sup>8</sup>.

\*Estes conceitos também se aplicam, *mutatis mutandis*, ao caso de excessos negativos.

Assim, quando a quantidade adsorvida é muito baixa, a situação do adsorvente é essencialmente aquela de uma superfície nua, sobre a qual encontram-se umas poucas partículas do adsorvato, a uma grande distância umas das outras. Portanto, as forças entre as partículas adsorvidas são desprezíveis, sendo relevantes somente aquelas entre estas e a superfície do eletrodo. Entretanto, a medida que a quantidade adsorvida aumenta e a cobertura da superfície do eletrodo se torna maior, as partículas adsorvidas ficam mais próximas umas das outras, o que faz com que as interações partícula-partícula tornem-se cada vez mais importantes.

Para fins de interpretação, o excesso superficial  $\Gamma$  de um componente no equilíbrio pode ser considerado como sendo aproximadamente igual à concentração superficial definida como  $n/A$ , isto é, o número de moles de adsorvato por unidade de área da interface<sup>2,10</sup> (vide referência 9 para uma definição rigorosa). Denominando-se de  $\Gamma_s$  o valor de  $\Gamma$  correspondente àquela situação que caracteriza a saturação da superfície do eletrodo por uma monocamada de partículas adsorvidas, a relação entre  $\Gamma$  e  $\Gamma_s$  define a fração de cobertura  $\Theta$  ( $\Theta = \Gamma/\Gamma_s$ ).

Um outro fator que influencia as propriedades da interface e que deve ser levado em conta é a orientação das partículas adsorvidas. Se uma partícula é completamente simétrica, como um íon haleto ou uma molécula de tetrametilmetano (neopentano), qualquer posição que a partícula assuma na superfície é equivalente a qualquer outra possível<sup>8</sup>. Todavia, se esta partícula é assimétrica, como um íon azoteto ou uma molécula de tolueno, apesar da agitação térmica tender a orientá-la aleatoriamente, as forças de adsorção, bem como as interações partícula-partícula, tenderão a orientá-la preferencialmente.

## A ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Considerando-se que o processo de adsorção está em equilíbrio<sup>4,11</sup>, pode-se escrever

$$\bar{\mu}_a = \mu_s \quad (1)$$

onde  $\bar{\mu}_a$  é o potencial eletroquímico<sup>12</sup> das partículas adsorvidas na interface e  $\mu_s$  é o potencial químico das partículas no seio da solução. A igualdade acima pode ser expandida como

$$\bar{\mu}_a^0 + RT \ln |f(\Theta)| = \mu_s^0 + RT \ln a \quad (2)$$

onde  $\bar{\mu}_a^0$  é o potencial eletroquímico padrão das partículas adsorvidas na interface,  $F(\Theta)$  a atividade das partículas adsorvidas na interface,  $\mu_s^0$  o potencial químico padrão das partículas no seio da solução e  $a$  é a atividade.

Define-se

$$\beta = \exp \{ (\mu_s^0 - \bar{\mu}_a^0) / RT \} = \exp \{ -\Delta G^0 / RT \} \quad (3)$$

onde  $\Delta G^0$  é a energia livre padrão de adsorção. Portanto,  $\beta$  pode ser interpretado como sendo a constante de equilíbrio do processo de adsorção. Desse modo, a equação (2) pode ser reescrita na forma

$$f(\Theta) = \beta a \quad (4)$$

Esta última expressão, que relaciona a quantidade adsorvida com a quantidade no seio da solução, é a forma geral da isoterma de adsorção. A quantidade adsorvida depende tanto das interações partícula-partícula como das interações partícula-eletródo. Para se obter expressões explícitas da isoterma de adsorção e conveniente separar estas duas contribuições. Assim, supõe-se<sup>13</sup> que as interações partícula-partícula estão contidas em  $f(\Theta)$  e que as interações partícula-eletródo estão contidas na energia livre padrão de adsorção,  $\Delta G^0$ . Portanto,  $\Delta G^0$  será uma função só do estado elétrico da interface, o qual pode ser adequadamente descrito por uma variável elétrica, tal como a carga ou o potencial sobre o eletródo.

Resta agora a obtenção de expressões teóricas para  $f(\Theta)$  ou  $f(\Gamma)$  em função da fração de cobertura  $\Theta$  ou do excesso superficial  $\Gamma$ , as quais incorporem modelisticamente aquelas complicações do processo de adsorção mencionadas na secção anterior.

### MODELOS BÁSICOS I ISOTERMAS DECORRENTES

Conforme já foi citado, a formulação de isotermas de adsorção particulares deve levar em conta as diferentes interações e características inerentes ao processo de adsorção. Parece razoável supor<sup>4,13</sup> que das interações existentes, aquelas entre eletródo e partícula são as mais afetadas pelo estado elétrico da interface. Assim, se a temperatura e o estado elétrico da interface são mantidos constantes, as mudanças no grau de adsorção, produzidas por variações na atividade do adsorvato no seio da solução, serão determinadas primordialmente pela natureza das interações partícula-partícula.

Toda isoterma está relacionada com uma equação de estado para as partículas adsorvidas, a qual define claramente, através de suas variáveis, o estado físico do sistema. (Este relacionamento será exemplificado nas próximas secções, através da obtenção da equação de estado correspondente à isoterma de Langmuir a partir da expressão desta última e da obtenção da expressão da isoterma virial a partir da respectiva equação de estado).

#### Comportamento ideal: lei de Henry

Supondo-se que as partículas adsorvidas se comportam como um gás ideal bi-dimensional<sup>4,5</sup>, por analogia com a equação dos gases ideais obtém-se a seguinte equação de estado

$$\Pi A = nRT \quad (5)$$

onde  $\Pi$  é a pressão superficial, devido às partículas adsorvidas,  $A$  a área superficial,  $n$  o número de moles,  $R$  a constante dos gases e  $T$  a temperatura absoluta. Esta equação usualmente é escrita na Forma

$$\Pi = \Gamma RT \quad (6)$$

onde  $\Gamma = n/A$  é o número de moles por unidade de área, ou seja, a concentração superficial. A pressão superficial pode ser definida como

$$\Pi = -(\gamma - \gamma_{\Gamma=0}) \quad (7)$$

onde  $\gamma$  é a tensão superficial da interface e  $\gamma_{\Gamma=0}$  é o valor correspondente ao estado de referência, escolhido por conveniência com aquele para o qual a concentração superficial é zero<sup>10</sup>. Na forma diferencial a definição é dada como

$$d\Pi = -d\gamma \quad (8)$$

A tensão superficial, bem como a pressão superficial, são "forças" que agem no plano da interface. Assim, as relações dadas pelas equações (7) e (8) podem ser visualizadas recordando-se que a pressão superficial tende a aumentar a área superficial enquanto que a tensão superficial tende a diminuí-la. Deste modo, à pressão e temperatura constantes, o trabalho feito pelo sistema para se aumentar a área em  $dA$ , à pressão superficial constante, é

$$W = \Pi dA \quad (9)$$

enquanto que a mudança correspondente na energia livre é

$$\Delta G = \gamma dA \quad (10)$$

Visto que, nestas condições

$$\Delta G = -W \quad (11)$$

tem-se que

$$\Pi dA = -\gamma dA \quad (12)$$

relação esta que após integração leva à equação (7).

A isoterma correspondente à equação de estado dada pela equação (6) é

$$\beta a = \Gamma \quad (13)$$

conhecida como lei de Henry.

Assim, esta isoterma correspondente à lei de Henry, envolve a suposição de que as partículas adsorvidas não interagem entre si e dispõem de um número ilimitado de sítios na superfície sobre os quais podem se adsorver<sup>14</sup>. Em outras palavras, as partículas são consideradas como pontuais, estando ausentes quaisquer interações entre as mesmas. Tal comportamento só é aproximado por sistemas reais no limite de diluição, isto é, para  $\Theta \rightarrow 0$ .

#### Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir corresponde a uma primeira correção da lei de Henry para se levar em conta que, na realidade, as partículas ocupam uma certa área da superfície e que, portanto, não existe um número ilimitado de sítios sobre os quais a adsorção possa ocorrer. Assim, ainda considerando que as partículas não interagem entre si, tem-se a seguinte expressão para a isoterma\*

$$\frac{\Theta}{1-\Theta} = \frac{\Gamma}{\Gamma_s - \Gamma} = \beta a \quad (14)$$

que, segundo foi mostrado por Frumkin<sup>15</sup>, é aplicável à adsorção a partir de soluções nas quais as partículas de soluto e solvente não interagem e são do mesmo tamanho. Estas condições normalmente não ocorrem em sistemas reais e, portanto, esta isoterma é raramente aplicável, exceto como uma primeira aproximação<sup>10</sup>.

\*A derivação desta isoterma através de métodos estatísticos pode ser vista na referência 33.

Obteremos agora a equação de estado correspondente à isoterma de Langmir, iniciando-se com a diferenciação da equação (14) na sua forma logarítmica. Considerando-se que  $\beta$  é uma constante, obtém-se

$$d \ln a = d \ln \left( \frac{\Theta}{1-\Theta} \right) = \frac{1}{\Theta(1-\Theta)} d\Theta \quad (15)$$

Entretanto, a equação de adsorção de Gibbs, à temperatura e pressão constantes, estabelece que

$$-d\gamma/d\mu = \Gamma \quad (16)$$

ou

$$-d\gamma/d \ln a = RT\Gamma \quad (17)$$

Combinando-se esta última equação com a equação (15) obtém-se

$$-d\gamma = \Gamma_s \frac{RT}{1-\Theta} d\Theta \quad (18)$$

Integrando-se a equação acima e usando-se as relações dadas pelas equações (7) e (8), obtém-se

$$\Pi = -(\gamma - \gamma_{\Gamma=0}) = -\Gamma_s RT \ln(1-\Theta) \quad (19)$$

ou

$$\Pi = -\Gamma_s RT \ln \left( 1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_s} \right) \quad (20)$$

que são expressões da equação de estado correspondente à isoterma de Langmir.

Este procedimento é geral, no sentido de que a equação de estado sempre possa ser obtida a partir da combinação da isoterma de adsorção com a equação de adsorção de Gibbs.

### Isoterma de Frumkin

Para levar em conta a existência de interações laterais partícula-partícula Frumkin introduziu um termo de correção empírico ( $\exp(A\Theta)$ ) na isoterma de Langmir, resultando

$$\frac{\Theta}{1-\Theta} \exp(A\Theta) = \beta a \quad (21)$$

onde  $A$  é um parâmetro que caracteriza as forças de interação lateral existentes entre as partículas<sup>16</sup>, sendo que para  $A \leq 0$  estas forças de interação são atrativas, e repulsivas para  $A > 0$ .

Esta isoterma tem-se mostrado adequada para descrever a adsorção de moléculas orgânicas neutras, conforme indicam os resultados obtidos pela escola eletroquímica russa, a qual tem se dedicado intensamente a este tipo de estudo<sup>16</sup>. A isoterma de Frumkin é aplicável para valores intermediários de  $\Theta$ , aproximadamente no intervalo  $0,2 > \Theta > 0,8$ . Neste intervalo, a aplicação da equação (21), para diversos valores da atividade  $a$ , mostra<sup>10</sup> que  $\Theta$  é uma função linear de  $\log a$ .

Assim, a característica importante da isoterma de Frumkin é levar em conta tanto o fato de que as partículas não são pontuais como o de que as mesmas interagem entre si.

### Isoterma Virial

Num procedimento alternativo àqueles descritos acima e a fim de levar em conta a não idealidade das partículas adsorvidas, Parsons<sup>17</sup> adicionou um termo quadrático à equação de estado para gases ideais bi-dimensionais (equação (6)), obtendo

$$\Pi = RT(\Gamma + B\Gamma^2) \quad (22)$$

onde  $B$  é o segundo coeficiente virial, o qual evidencia o fato das partículas não serem ideais.

A seguir será deduzida a expressão correspondente à isoterma virial a partir da equação de estado dada pela equação (22).

Derivando-se a equação de estado e usando-se a relação dada pela equação (8), obtém-se

$$-d\gamma = RT(d\Gamma + 2B\Gamma d\Gamma) \quad (23)$$

Introduzindo-se a equação de adsorção de Gibbs, à temperatura e pressão constantes (equação (17)), obtém-se

$$\Gamma d \ln a = d\Gamma + 2B\Gamma d\Gamma \quad (24)$$

ou

$$d \ln a = d \ln \Gamma + 2B d\Gamma \quad (25)$$

Integrando-se esta última expressão obtém-se

$$\ln a = \ln \Gamma + 2B\Gamma + C \quad (26)$$

onde  $C$  é uma constante de integração. Para encontrar esta constante considera-se o caso quando  $B=0$ , isto é, comportamento ideal ou diluição infinita onde a equação (13) é válida, obtendo-se que

$$C = \ln \frac{a}{\Gamma} \quad (27)$$

Mas, se a lei de Henry (equação (13)) é aplicável, tem-se que

$$C = -\ln \beta \quad (28)$$

Substituindo-se este valor da constante de integração na equação (26), obtém-se a expressão da isoterma virial

$$\ln a = \ln \Gamma + B\Gamma - \ln \beta \quad (29)$$

ou

$$\Gamma \exp(2B\Gamma) = \beta a \quad (30)$$

onde o segundo coeficiente virial  $B$  contém tanto as correções devido às interações partícula-partícula como aquelas decorrentes do fato das partículas não serem pontuais. Na realidade, quando não existem forças de interação,  $B$  corresponde ao dobro da área superficial ocupada pela partícula adsorvida. Por outro lado, valores negativos de  $B$  indicam atrações fortes partícula-partícula<sup>18</sup>.

### RELAÇÕES ENTRE AS DIVERSAS ISOTERMAS TEÓRICAS E ALGUNS COMENTÁRIOS

Quatro isotermas teóricas foram examinadas (Tabela 1). A primeira delas, lei de Henry, representa o caso ideal, isto é, ausência completa de interações entre partículas pontuais. Já a isoterma de Langmir apresenta uma correção devido ao tamanho das partículas, enquanto que as isotermas de Frumkin e virial apresentam também correções para as interações partícula-partícula.

NOME	ISOTERMA	EQUAÇÃO DE ESTADO
Lei de Henry	$\Gamma = \beta a$	$\Pi = RT\Gamma$
Langmuir	$\frac{\theta}{1-\theta} = \beta a$	$\Pi = -RT\Gamma_s \ln(1-\theta)$
Frumkin	$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(A\theta) = \beta a$	$\Pi = -RT\Gamma_s \ln(1-\theta) + \frac{RTA}{2} \Gamma_s \theta^2$
Virial	$\Gamma \exp(2B\Gamma) = \beta a$	$\Pi = RT(\Gamma + B\Gamma^2)$

**Tabela 1** – Isotermas de adsorção e equações de estado correspondentes

Na prática, todas as isotermas aqui apresentadas se reduzem à lei de Henry a medida que  $\Gamma \rightarrow 0$ . A isoterma de Langmuir é um caso particular da isoterma de Frumkin, quando o termo correspondente às interações partícula-partícula é igual a zero ( $A=0$ ). Além disso, Payne demonstrou que, na presença de repulsão lateral forte, as isotermas de Frumkin e virial são praticamente equivalentes, havendo a seguinte relação entre seus parâmetros<sup>19,20</sup> quando  $A > 2$

$$B = (A+1)/(2\Gamma_s) \quad (31)$$

Outras isotermas mais complexas têm sido propostas considerando-se que: a) os tamanhos das partículas de soluto e solvente são diferentes (Flory-Huggins<sup>21,22</sup>); b) a energia livre padrão de adsorção varia linearmente com a cobertura (Temkin<sup>23</sup>). Por outro lado, outras isotermas têm sido deduzidas a partir das propriedades microscópicas da interface (Levine et al.<sup>24</sup>, Bockris et al.<sup>25</sup>). Essas isotermas, em geral, têm sido utilizadas para interpretar resultados experimentais em casos específicos.

Os resultados de inúmeros trabalhos indicam que, das quatro isotermas aqui apresentadas com mais detalhes, a isoterma de Frumkin parece ser mais adequada para descrever fenômenos de adsorção de moléculas neutras, enquanto que a isoterma virial é preferível no caso de adsorção iônica a partir de soluções de um único sal<sup>18,20</sup>. Todavia, em casos particulares, correções adicionais a estas isotermas têm sido sugeridas, por fornecerem melhores resultados<sup>26,27</sup>.

## USO DE ISOTERMAS E INFORMAÇÕES OBTIDAS

A comparação de resultados experimentais com isotermas teóricas pode ser feita diretamente na forma integral ou na forma diferencial<sup>28</sup>, escolhendo-se como fixa a variável elétrica adequada.

O uso da forma integral de isotermas (pressões superficiais) evita o erro envolvido na diferenciação normalmente necessária para se obter dados de excessos superficiais<sup>4,29</sup>. Entretanto, cabe ressaltar que este método só é realmente adequado no caso de congruência das isotermas com relação à variável elétrica<sup>30</sup>. Isto significa que, na equação (4), somente  $\beta$  é função da variável elétrica, enquanto que outros parâmetros das isotermas tais como  $\Gamma_s$ ,  $B$  e  $A$  são independentes desta variável. Assim, a forma dos gráficos  $\Pi$  x  $\log a$  deve ser a mesma para diferentes valores constantes da variável elétrica, isto é, os diferentes gráficos podem ser superpostos através de deslocamentos ao longo da abscissa obtendo-se uma única curva composta. Estes deslocamentos são proporcionais à variação da energia livre padrão de adsorção, o que fornece uma idéia de como esta energia

depende da variável elétrica. Denotando-se os deslocamentos por  $F(X)$ , onde  $X$  é a variável elétrica escolhida (por exemplo, carga ou potencial sobre o eletrodo), pode-se escrever que

$$F(X) = (\log \beta - \log \beta_{X^0}) = (\Delta G_0^0 - \Delta G^0)/(2,3RT) \quad (32)$$

onde  $\Delta G^0$  é a energia livre padrão de adsorção para um dado valor de  $X$  e  $\Delta G_0^0$  para o valor  $X^0$ . Este valor  $X^0$  corresponde à curva que foi mantida fixa (referencial) ao se fazer o deslocamento das outras ao longo da abscissa para obtenção da curva composta. Este tipo de análise foi recentemente aplicado no caso de adsorção de tiouréia sobre eletrodos de mercúrio<sup>31</sup>.

Assim, o método das pressões parciais de Parsons<sup>30</sup>, acima explicitado, fornece inicialmente informações sobre o comportamento da energia livre padrão de adsorção com a variável elétrica escolhida. Uma comparação posterior da curva composta obtida com curvas generalizadas correspondentes à isotermas teóricas, permite definir qual delas é mais adequada para descrever o sistema em estudo, assim como também a obtenção dos parâmetros da isoterma<sup>18</sup>. Deve-se ressaltar que este método não é recomendável para o caso de isotermas com dois ou mais parâmetros, por exemplo, a isoterma de Frumkin com os parâmetros  $A$  e  $\Gamma_s$ , pois haveria necessidade de se fixar um deles e variar o outro para se obter as curvas teóricas. Assim, *a priori*, seria introduzido o valor de um parâmetro, o qual deveria na realidade ser deduzido dos dados experimentais em estudo<sup>18</sup>.

A comparação de dados experimentais com isotermas teóricas usando-se resultados na forma diferencial, isto é, valores de  $\Gamma$  (ou no caso de íons, da carga adsorvida especificamente  $q' = ZF\Gamma$ , onde  $Z$  é a carga do íon e  $F$  a constante de Faraday) é facilitada sempre que se consiga uma expressão teórica da isoterma que corresponda à equação de uma reta. Por exemplo, a expressão adequada da isoterma virial para adsorção de um ânion monovalente é<sup>27</sup>:

$$\frac{RT}{F} \ln \left( \frac{-q'_-}{a} \right) = - \frac{\Delta G^0}{F} + \frac{RT}{F} \ln F + \frac{2RT}{F^2} B q'_- \quad (33)$$

onde  $q'_-$  é a carga aniônica adsorvida especificamente,  $a$  a atividade do ânion (usualmente utiliza-se a atividade média do sal),  $B$  o segundo coeficiente virial,  $R$  a constante dos gases e  $T$  a temperatura absoluta.

Supondo-se que  $\Delta G^0$  só é função da variável elétrica e que  $B$  independe da mesma, gráficos de  $\{(RT/F) \ln(-q'_-/a)\}$  em função de  $q'_-$ , para diferentes valores constantes da variável elétrica, devem ser lineares desde que esta isoterma seja adequada ao sistema em estudo. Estes gráficos são obtidos utilizando-se os valores de  $q'_-$  calculados a partir dos dados experimentais, para diferentes valores constantes da variável elétrica. Observando-se a equação (33) conclui-se que, desde que esta isoterma seja adequada, o coeficiente angular das retas permite a determinação do parâmetro  $B$  e o coeficiente linear, o cálculo do valor da energia livre padrão de adsorção. Este tipo de análise tem sido recentemente utilizado para o caso dos íons azoteto<sup>27</sup> e tiocianato<sup>32</sup>.

Assim, conforme visto acima, a determinação de isotermas para um dado sistema pode ser feita de duas maneiras diferentes através da aplicação dos métodos descritos acima e comparação das curvas obtidas a partir dos dados experimentais com aquelas correspondentes à expressões teóricas. Desta forma, é possível escolher a isoterma que melhor descreva o comportamento do sistema.

Segundo Payne<sup>28</sup>, o uso do método de Parsons, apesar da vantagem de evitar os erros envolvidos na derivação para obtenção das quantidades adsorvidas, oferece algumas dificuldades na análise da adsorção de íons e também alguma sensibilidade é perdida. Já a forma diferencial é mais sensível, envolvendo, todavia, o uso de valores de  $\Gamma$  (ou  $q'$ ) obtidos através de derivação numérica.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Informações relevantes sobre o processo de adsorção na interface eletrodo-solução podem ser obtidas através da derivação de uma isoterma que o descreva adequadamente. A determinação desta isoterma, através de diferentes testes, é uma das principais metas dos trabalhos relativos à adsorção sobre eletrodos, visto que as informações assim obtidas, permitem uma melhor descrição do processo de adsorção e um maior conhecimento da estrutura da interface na qual acontecem os processos eletroquímicos.

<sup>1</sup>A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 3rd ed., Nova York, Wiley & Sons, 1976.

<sup>2</sup>W. J. Moore, *Físico-Química*, 4ª ed., São Paulo, Edgard Blücher - EDUSP, 1976. Vol. 2, cap. 11.

<sup>3</sup>G. W. Castellan, *Físico-Química*, 2ª ed., Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, 1973. Vol. 1, cap. 18.

<sup>4</sup>D. M. Mohilner, IN: A. J. Bard, Ed., *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*, Nova York, Marcel Dekker, 1966. Vol. 1, p. 241-409.

<sup>5</sup>P. Delahay, *Double Layer and Electrode Kinetics*, Nova York, Interscience, 1965.

<sup>6</sup>H. H. Bauer, P. J. Herman & P. J. Elving; IN: B. E. Conway & J. O'M. Bockris, Eds., *Modern Aspects of Electrochemistry*, Nova York, Plenum Press, 1972. Vol. 7, p. 143-197.

<sup>7</sup>D. M. Mohilner, IN: A. J. Bard, Ed., *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*, Nova York, Marcel Dekker, 1966. Vol. 1, p. 243-248.

<sup>8</sup>K. J. Mysels, *Introduction to Colloid Chemistry*, Nova York, Interscience, 1967.

<sup>9</sup>G. N. Lewis & M. Randall, Revisto por K. S. Pitzer & L. Brewer, *Thermodynamics*, Nova York, McGraw-Hill, 1961. Cap. 29.

<sup>10</sup>E. Gileadi, IN: E. Gileadi, Ed., *Electrosorption*, Nova York, Plenum Press, 1967. p. 1-18.

<sup>11</sup>R. Payne, IN: J. F. Danielli, M. D. Rosenberg & D. A. Cadenhead, Eds., *Progress in Surface and Membrane Science*, Nova York, Academic Press, 1972. Vol. 6, p. 51-123.

<sup>12</sup>J. O'M. Bockris & A. K. N. Redy, *Modern Electrochemistry: An Introduction to an Interdisciplinary Area*, Nova York, Plenum Press, 1970. Vol. 2, p. 693-695.

<sup>13</sup>R. Payne, IN: E. Yeager & A. J. Salkind, Eds., *Techniques of Electrochemistry*, Nova York, Interscience, 1972. Vol. 1, Cap. 2, p. 111.

<sup>14</sup>G. A. Somorjai, *Principles of Surface Chemistry*, Englewood Cliffs, Prentice-Hall, 1972.

<sup>15</sup>A. N. Frumkin, *J. Electroanal. Chem.*, 7, 152 (1964).

<sup>16</sup>B. B. Damaskin, O. A. Petrii & V. V. Batrakov, *Adsorption of Organic Compounds on Electrodes*, Nova York, Plenum Press, 1971.

<sup>17</sup>R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1518 (1955).

<sup>18</sup>S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, 53, 335 (1974).

<sup>19</sup>R. Payne, *J. Chem. Phys.*, 42, 3371 (1965).

<sup>20</sup>R. Parsons, *Rev. Pure & Appl. Chem.*, 18, 91 (1968).

<sup>21</sup>P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, 10, 51 (1942).

<sup>22</sup>M. L. Huggins, *J. Phys. Chem.*, 46, 131 (1942).

<sup>23</sup>M. I. Temkin, *Zhur. Fiz. Khim.*, 15, 296 (1941).

<sup>24</sup>S. Levine, G. M. Bell & D. Calvert, *Can. J. Chem.*, 40, 518 (1961).

<sup>25</sup>J. O'M. Bockris, M. A. V. Devanathan & Muller, *Proc. Royal Soc.*, 274A, 55 (1963).

<sup>26</sup>R. de Levie, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 185C (1971).

<sup>27</sup>E. R. González, *Tese de Livre Docência*, IFQSC-USP, 1976.

<sup>28</sup>R. Payne, IN: J. F. Danielli, M. D. Rosenberg & D. A. Cadenhead, Eds., *Progress in Surface and Membrane Science*, Nova York, Academic Press, 1972. Vol. 6, p. 63.

<sup>29</sup>J. O'M. Bockris & A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry: An Introduction to an Interdisciplinary Area*, Nova York, Plenum Press, 1970. Vol. 2, Cap. 7.

<sup>30</sup>R. Parsons, *Proc. Royal Soc.*, 261A, 79 (1961).

<sup>31</sup>E. R. González, L. A. Avaca & R. C. Rocha F<sup>o</sup>, IN: E. A. Neves & T. Rabockai, Eds., *Anais do I Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, São Paulo, 1978. p. 20-23.

<sup>32</sup>R. C. Rocha F<sup>o</sup>, *Dissertação de Mestrado*, IFQSC-USP, 1979.

<sup>33</sup>T. L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Reading, Addison-Wesley, 1960. Cap. 7.

## NOTA TÉCNICA

### UMA EXPERIÊNCIA DE CINÉTICA FOTOQUÍMICA PARA O ALUNO DE GRADUAÇÃO: A FOTOBROMAÇÃO DO ÁCIDO CINÂMICO.

Marco A. De Paoli e Renato A. Jorge

*Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas,  
C. P. 13100 - Campinas, SP, Brasil*

(Recebido em 15/10/79)

## I. Introdução

Em geral, nas universidades brasileiras, os estudantes não têm contato com experiências de fotoquímica. Na literatura especializada encontramos um número pequeno de experiências que poderiam ser convenientemente adaptadas a um laboratório razoavelmente equipado. A adaptação da expe-

riência de fotobromação do ácido cinâmico descrita por Bazley e Wooley<sup>1</sup>, foi bem sucedida no nosso Instituto. Neste trabalho apresentamos uma pequena introdução à fotoquímica, uma discussão detalhada da reação e da sua cinética e divulgamos uma montagem simplificada da experiência juntamente com os resultados obtidos por diferentes grupos de alunos.