APLICAÇÃO DO MODELO DE LANGMUIR HINSHELWOOD NA AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DEGRADAÇÃO DE ÁCIDO BENZOICO EM REATOR FOTOCATALÍTICO HETEROGÊNEO

Camila Bento
Vilma Sousa
Aline Ribeiro
Evandro Balestrin

Resumo

A fotocatálise heterogênea tem se mostrado uma alternativa eficiente para o tratamento de poluentes orgânicos persistentes, utilizando semicondutores ativados por radiação ultravioleta. Neste trabalho, avaliou-se a degradação do ácido benzoico (AB) em um reator fotocatalítico heterogêneo, empregando dióxido de titânio (TiO_2) como catalisador e aplicando o modelo cinético de Langmuir–Hinshelwood (L–H) para descrever o processo. A metodologia envolveu a preparação de solução de AB com concentração de 10 mg/L, exposição à radiação UVC e monitoramento da degradação por espectrofotometria UV-Vis (λ = 227 nm). As amostras foram coletadas em intervalos de 15 minutos durante 75 minutos de reação. Os resultados mostraram redução progressiva da absorbância, indicando a oxidação do ácido benzoico e confirmando a formação de espécies reativas na superfície do TiO_2. A análise cinética revelou comportamento de primeira ordem aparente, coerente com a simplificação do modelo L–H em baixas concentrações do substrato. O método integral permitiu determinar a constante de velocidade aparente (k_{app}), evidenciando boa correlação linear entre $\ln(C_0/C)$ e o tempo de reação. Conclui-se que o modelo de Langmuir–Hinshelwood descreve adequadamente a degradação fotocatalítica do ácido benzoico, sendo uma ferramenta eficaz para interpretar e otimizar sistemas fotocatalíticos heterogêneos.

Palavras-chave: fotocatálise heterogênea; dióxido de titânio; ácido benzoico; Langmuir–Hinshelwood; cinética de degradação.

1 INTRODUÇÃO

A fotocatálise heterogênea tem se consolidado como uma estratégia promissora para a remoção de poluentes orgânicos em águas e efluentes, graças à sua capacidade de mineralizar compostos recalcitrantes sob irradiação luminosa e na presença de um catalisador semicondutor sólido. Entre os substratos comumente empregados como sondas de reatividade e mecanismos de formação de radicais, o ácido benzoico destaca-se por ser um composto aromático simples, representativo de grupos funcionais presentes em poluentes industriais e ambientais, e por permitir fácil monitoramento de produtos de oxidação (ex.: fenóis, dióxido de carbono). Estudar a degradação fotocatalítica do ácido benzoico em reatores heterogêneos auxilia tanto no entendimento fundamental dos mecanismos de geração de espécies reativas na interface sólido–líquido quanto na avaliação prática da eficiência de catalisadores e do projeto reacional.

Para quantificar e interpretar a cinética de degradação em sistemas fotocatalíticos, o modelo de Langmuir–Hinshelwood (L–H) é amplamente utilizado. Esse modelo combina a descrição da adsorção do substrato à superfície do catalisador (através de uma isoterma tipo Langmuir) com a hipótese de que a reação ocorre entre adsorbato e espécies reativas geradas no sítio ativo. Na forma usual aplicada à fotocatálise aquosa, a velocidade inicial de degradação é expressa em função da concentração em solução e das constantes de adsorção e de reação de superfície, o que permite distinguir regimes controlados por transferência de massa, por adsorção ou por reação superficial. Além disso, quando a constante de adsorção é pequena ou a faixa de concentrações é reduzida, a expressão L–H frequentemente se reduz a uma cinética aparente de primeira ordem, justificando o uso corrente de ajustes pseudo-primeira ordem para comparação rápida de eficiências.

Entretanto, a aplicação prática do modelo L–H em reatores fotocatalíticos heterogêneos exige cautela: a intensidade luminosa, a distribuição de luz no reator, a origem e evolução dos produtos intermediários, a concorrência entre adsorção competitiva (água, íons, subprodutos) e a

possível modificação da superfície catalítica alteram os parâmetros cinéticos. Por isso, na literatura contemporânea são frequentemente propostas adaptações ao modelo básico — por exemplo, introdução explícita da dependência da velocidade em função da intensidade luminosa, inclusão de termos que descrevem adsorção competitiva ou modelagem não linear global para separar efeitos de difusão e reação. Métodos experimentais robustos (variação sistemática da concentração inicial, avaliação da adsorção em escuro, medição da distribuição de intensidade luminosa e ajuste por regressão não linear) são recomendados para obter parâmetros L–H fisicamente significativos e evitar "overfitting" matemático sem interpretação mecanística.

No contexto específico da degradação do ácido benzoico em reatores fotocatalíticos heterogêneos, a aplicação do modelo Langmuir–Hinshelwood permite (i) quantificar a afinidade do substrato pela superfície do catalisador, (ii) estimar a constante intrínseca de reação superficial sob condições experimentais definidas e (iii) diferenciar regimes cinéticos ao variar condições operacionais (concentração inicial, fluxo luminoso, carga de catalisador). Assim, um estudo bem conduzido que combine medidas de adsorção, curvas de conversão em função do tempo, variações de intensidade luminosa e ajuste cuidadoso pelo modelo L–H (incluindo, quando necessário, versões modificadas) fornece base sólida para compreender mecanismos de oxidação e otimizar o desempenho do reator fotocatalítico. O objetivo deste trabalho é, portanto, aplicar e avaliar o modelo Langmuir–Hinshelwood para descrever a cinética da degradação fotocatalítica do ácido benzoico em um reator heterogêneo, correlacionando parâmetros obtidos com medições experimentais de adsorção.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Fundamentação

Um catalisador é uma substância que acelera uma reação química sem ser consumida no processo. Assim, fotocatálise é a aceleração de uma reação fotoquímica pela presença de um catalisador ativado pela absorção de fótons (OHAMA; GEMERT, 2011). A fotocatálise heterogênea destaca-se pela eficiência e viabilidade no tratamento de águas contaminadas, utilizando um catalisador semicondutor ativado por radiação luminosa para promover reações de oxidação e redução (TAFFAREL, 2007; KHAN et al., 2024).

O dióxido de titânio (TiO_2) é o catalisador mais empregado devido à sua alta estabilidade, baixo custo e forte atividade fotocatalítica sob radiação UV. Quando irradiado, o TiO_2 gera pares elétron-buraco (e^-/h^+) que produzem espécies reativas de oxigênio, como radicais hidroxila (•OH), responsáveis pela degradação dos poluentes orgânicos (NOSAKA; NOSAKA, 2018; LIMA, 2019).

A cinética das reações fotocatalíticas é frequentemente descrita pelo modelo de Langmuir–Hinshelwood (L–H), que combina a adsorção do substrato na superfície do catalisador com a reação química entre as moléculas adsorvidas e as espécies oxidantes. O modelo expressa a velocidade de reação em função da concentração do poluente e das constantes de adsorção (K) e reação (k). Em baixas concentrações, o modelo se reduz a uma cinética aparente de primeira ordem, permitindo determinar a constante de velocidade aparente (k_{app}) a partir da relação linear entre $\ln(C_0/C)$ e o tempo (KUMAR, 2008; TRAN, 2023).

O ácido benzoico é amplamente utilizado como composto modelo em estudos fotocatalíticos por ser um composto aromático estável e facilmente detectável por espectrofotometria UV-Vis. Sua degradação auxilia na avaliação da eficiência do catalisador e na compreensão dos mecanismos de oxidação (HELENE, 2022).

Assim, a aplicação do modelo de Langmuir–Hinshelwood na degradação fotocatalítica do ácido benzoico permite correlacionar adsorção, reação e

parâmetros cinéticos, oferecendo suporte teórico essencial para otimizar reatores e processos de tratamento de efluentes orgânicos.

2.2 Aplicação do modelo de Langmuir-Hinshelwood na degradação do ácido benzoico.

A prática experimental teve como objetivo avaliar a degradação fotocatalítica do ácido benzoico (AB) em um reator heterogêneo utilizando dióxido de titânio (TiO_2) como catalisador, aplicando o modelo cinético de Langmuir–Hinshelwood (L–H) para determinar a constante de velocidade da reação. Este modelo descreve reações em superfície catalítica, nas quais o substrato é adsorvido e reage com espécies oxidantes formadas durante a irradiação ultravioleta, como os radicais hidroxila (•OH), principais responsáveis pela degradação de compostos orgânicos.

Montagem do sistema experimental.

O sistema experimental, ilustrado na figura 6, consistiu em uma câmara fotocatalítica fechada, equipada com lâmpada UVC, um béquer de 250 mL e agitador magnético para garantir homogeneidade da suspensão durante a reação. Essa configuração assegura a exposição uniforme da solução à radiação e maximiza o contato entre o poluente e o catalisador. O TiO_2 foi utilizado na forma de pó (0,15 g), disperso em 150 mL de solução aquosa de ácido benzoico, previamente preparada em concentração de 10 mg/L, de modo a permitir a análise da influência da concentração inicial sobre a cinética da degradação.

Procedimento experimental.

Inicialmente, foi realizada a curva de calibração da concentração de ácido benzoico em função da absorbância, representada nas figuras 4 e 5, medida no espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 227 nm, característico do AB. A partir da Lei de Beer–Lambert, foi obtida uma relação linear entre absorbância e concentração ($y = 10,27x + 0,5376$), com coeficiente de correlação R^2 próximo de 1 (0,9814), garantindo confiabilidade nas quantificações subsequentes. Em seguida, a suspensão contendo TiO_2 e ácido benzoico foi colocada no reator e mantida sob agitação constante. Após ligar a lâmpada UVC, iniciou-se a contagem do tempo de reação.

Amostras de 2,5 mL foram retiradas a cada 15 minutos, filtradas (filtro Millipore de 0,45 µm) e analisadas no espectrofotômetro. As leituras de absorbância obtidas foram convertidas em concentrações através da equação de calibração, resultando em seis pontos experimentais correspondentes a 0, 15, 30, 45, 60 e 75 minutos de reação.

Tratamento dos dados e aplicação do modelo cinético.

Com a concentração experimentais, foi avaliada a cinética de degradação assumindo o comportamento previsto pelo modelo Langmuir–Hinshelwood, cuja equação geral é dada por:

$$r = \frac{kKC}{1 + KC}$$

Onde r é a taxa de reação, k a constante de velocidade da reação superficial, K a constante de adsorção e C a concentração do poluente.

Para concentrações iniciais baixas de substrato, como neste experimento, o termo (1 + KC) ≈ 1, simplificando a equação para uma cinética aparente de primeira ordem:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app}t$$

Onde k_{app} é a constante de velocidade aparente (min^{-1}). Assim, plotando $\ln(C_0/C)$ versus tempo (t), obtém-se uma reta (y = 0,0122x - 0,0154), cuja inclinação (0,0122) representa k_{app}. Esse tratamento foi aplicado para a concentração inicial testada, permitindo analisar as taxas de degradação em cada ponto.

Em processos fotocatalíticos, o percentual de remoção, é usado para avaliar a eficiência da degradação de poluentes orgânicos sob irradiação luminosa. A diminuição da concentração (ou da absorbância) ao longo do tempo é resultado da oxidação de moléculas orgânicas em produtos menos tóxicos ou até mineralizados (CO_2 e H_2O). E pode ser calculado pela equação:

$$\text{Remoção}\ (\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0}\right) \times 100$$

Onde C_0 é a concentração inicial do contaminante (mg/L) e C_t é a concentração no tempo t (mg/L).

Discussão dos resultados.

A tabela 1 apresenta os dados de tempo, absorbância e as concentrações calculadas a partir da curva de calibração.

A análise cinética demonstrou um comportamento típico de degradação fotocatalítica, com redução contínua da concentração de ácido benzoico de 10 mg/L para 4 mg/L ao longo do tempo, correspondendo a um percentual de remoção de aproximadamente 60%. Esse resultado evidencia a eficiência do processo fotocatalítico na oxidação do composto orgânico sob as condições experimentais empregadas. Observou-se que a taxa ou velocidade de degradação aumentou com a concentração do substrato, porém não foi verificada estabilidade no sistema, indicando que o processo não atingiu o limite de saturação previsto pelo modelo de Langmuir–Hinshelwood. Assim, a reação permaneceu predominantemente controlada pela adsorção do ácido benzoico sobre a superfície do TiO_2, sem atingir o equilíbrio entre adsorção e reação superficial.

O valor da constante aparente de velocidade, $k_{app} = 0{,}0122\ min^{-1}$, obtido pelo método integral, representa a eficiência fotocatalítica do sistema sob as condições testadas. A constância dos valores de k_{app} entre as repetições demonstra boa reprodutibilidade e estabilidade operacional do reator. Além disso, a diminuição progressiva da absorbância no comprimento de onda característico do ácido benzoico confirma a degradação do composto, provavelmente com formação de intermediários como ácido maleico, ácido oxálico e CO_2, conforme observado em estudos semelhantes da literatura.

Considerações sobre o reator e parâmetros experimentais

O uso de lâmpada UVC assegurou a excitação adequada do TiO_2 (band gap ≈ 3,2 eV), promovendo a geração de pares elétron-buraco capazes de formar radicais •OH e $O_2^{\bullet -}$. A agitação contínua evitou sedimentação do catalisador, garantindo dispersão homogênea e boa transferência de massa entre as fases. A espessura óptica da solução e a intensidade da radiação são fatores que podem afetar a taxa de degradação e devem ser cuidadosamente controlados em estudos subsequentes para melhorar a extrapolação dos parâmetros cinéticos.

3 CONCLUSÃO

Os resultados da prática confirmam a adequação do modelo de Langmuir–Hinshelwood para descrever a degradação fotocatalítica do ácido benzoico em sistema heterogêneo com TiO_2 ao longo do tempo, ilustrado na figura 1. A simplificação para cinética de primeira ordem, representada na figura 3, mostrou-se válida na concentração estudada, e a aplicação do método integral permitiu determinar de forma satisfatória a constante de velocidade aparente (k_{app} = 0,0122). O percentual de degradação, apresentado graficamente na figura 2, foi de 60%. Assim, a combinação de fotocatálise heterogênea e análise cinética baseada no modelo L–H constitui ferramenta eficiente para compreender e otimizar processos de degradação de compostos orgânicos em efluentes.

REFERÊNCIAS

TRAN, T. N. *Kinetics of photocatalytic degradation of organic compounds: A mini review. Chemical Engineering Journal Advances*, v. 16, p. 100364, 2023. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ceja.2023.100364.

OLLIS, D. F.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. *Kinetics of photocatalyzed reactions: five lessons learned. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 366, p. 241–249, 2018. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.06.015.

SUN, L.; ZHANG, Z.; WANG, X.; ZHOU, M. *Modification to Langmuir–Hinshelwood kinetics model and its application in the photodegradation of gaseous benzene. Catalysts*, v. 8, n. 9, p. 391, 2018. DOI: https://doi.org/10.3390/catal8090391.

KUMAR, A. *Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study. Applied Catalysis B: Environmental*, v. 83, p. 1–10, 2008. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.002.

PRIYA, M. H.; MADRAS, G. *Kinetics of photocatalytic degradation of chlorophenol by TiO_2: A modified Langmuir–Hinshelwood model. Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 2, p. 482–486, 2006. DOI: https://doi.org/10.1021/ie050759v.

HUNGER, M.; WARD, A.; PERALTA-ZAMORA, P. *Photocatalytic degradation of air pollutants: A review. Environmental Chemistry Letters*, v. 8, p. 295–309, 2010. DOI: https://doi.org/10.1007/s10311-010-0241-3.

NOSAKA, Y.; NOSAKA, A. *Langmuir–Hinshelwood and light-intensity dependence in photocatalysis. Chemical Reviews*, v. 118, n. 6, p. 2822–2841, 2018. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00628.

KHAN, S.; RAHMAN, M.; ISLAM, M. et al. *Photocatalytic dye degradation from textile wastewater: A comprehensive review. Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 12, n. 1, p. 110673, 2024. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110673.

TAFFAREL, S. R. *Fotodegradação de compostos orgânicos em sistemas TiO_2/UV.* Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

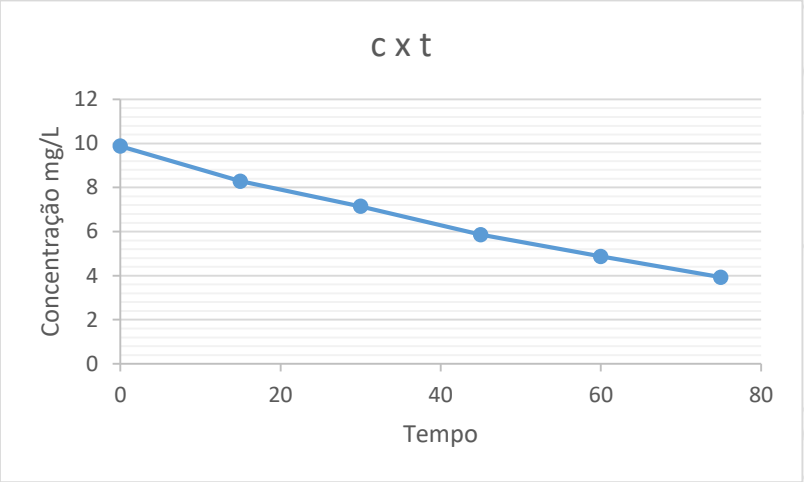
LIMA, L. A. *Avaliação da fotodegradação de agrotóxicos utilizando TiO_2 como catalisador.* Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

HELENE, L. C. *Estudo da cinética de degradação fotocatalítica de corantes utilizando o modelo de Langmuir–Hinshelwood.* Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2022.

INSTITUTO FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO (IFES). *Prática de laboratório – Degradação do Ácido Benzoico em Reator Fotocatalítico Heterogêneo.* Linhares: IFES, 2025. Material de apoio didático.

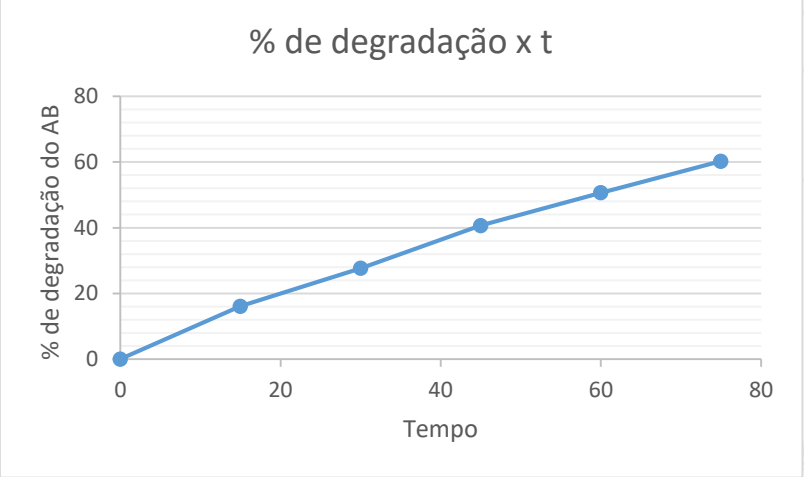
Sobre o(s) autor(es)
Camila Bento – Graduanda em Eng. Química
Email: furghiericamila@yahoo.com.br
Vilma Sousa- Graduanda em Eng. Química
Email: vilmasousa559@gmail.com
Aline Ribeiro - Graduanda em Eng. Química
Email: alineribeiro130@gmail.com
Evandro Balestrin – Doutor em Eng. Química
Email: evandro.balestrin@unoesc.edu.br

Figura 1: Gráfico que ilustra a concentração de ácido benzoico adsorvido versos o tempo de adsorção.



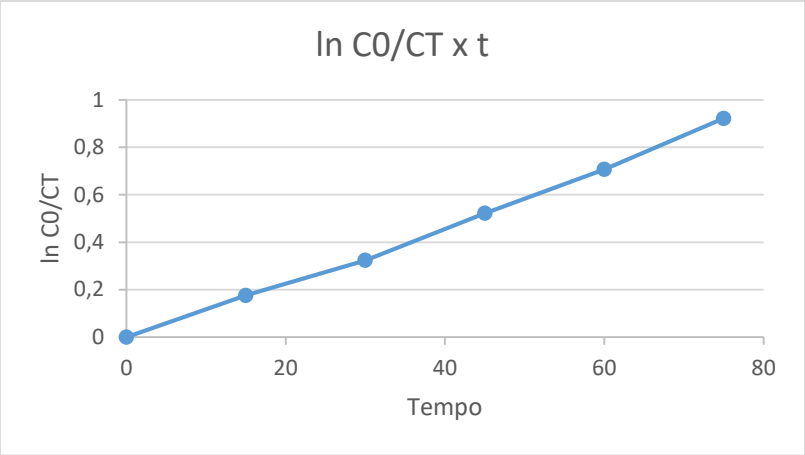
Fonte: Elaborada pelos autores

Figura 2: Gráfico que ilustra o percentual de degradação do ácido benzoico (AB) em função do tempo.



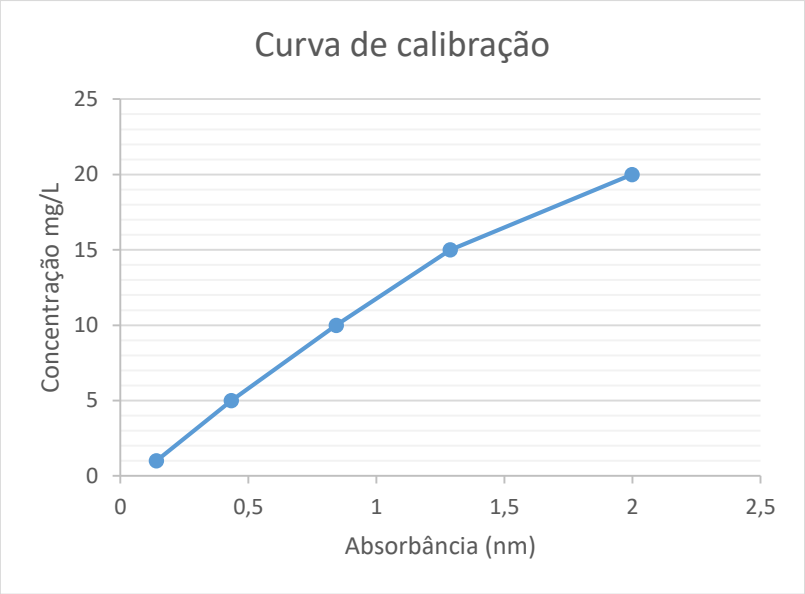
Fonte: Elaborada pelos autores

Figura 3: Modelo cinético de pseudo primeira ordem.



Fonte: Elaborada pelos autores

Figura 4: Gráfico que ilustra a curva de calibração



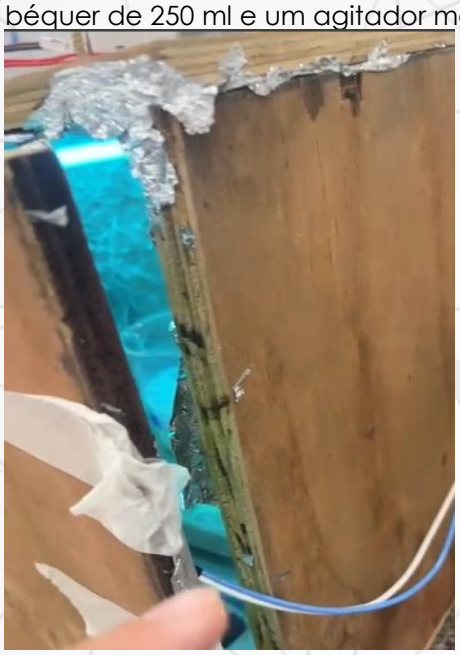
Fonte: Elaborada pelos autores

Figura 5: Preparação das soluções para construção de curva de calibração



Fonte: Elaborada pelos autores

Figura 6: A unidade experimental consiste em uma câmara fechada, uma lâmpada UVC, um béquer de 250 ml e um agitador magnético.



Fonte: Elaborada pelos autores

Tabela 1: Dados Experimentais e Concentrações Calculadas.

TEMPO	ABS	CONC	LN C0/CT	% DE DEGRADAÇÃO
0	0,909	10	0	0
15	0,754	8	0,1758	16
30	0,643	7	0,3239	28
45	0,518	6	0,5221	41
60	0,422	5	0,7064	51
75	0,33	4	0,9220	60

Fonte: Elaborada pelos autores