



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DETERMINAÇÃO DO VOLUME ESPECÍFICO DE POROS DE
SÍLICAS CROMATOGRÁFICAS
POR DESSORÇÃO DE LÍQUIDOS EM EXCESSO**

Autora: Dione Rodrigues Amgarten

Orientador: Prof. Dr. Kenneth Elmer Collins

Campinas

Mai de 2006

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

Amgarten, Dione Rodrigues.

Am41d Determinação de volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso / Dione Rodrigues Amgarten. -- Campinas, SP: [s.n], 2006.

Orientador: Kenneth Elmer Collins.

Dissertação – Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Sílica cromatográfica. 2. Dessorção. 3. Volume específico de poros. I. Collins, Kenneth Elmer.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Determination of the specific pore volume of chromatographic silicas by desorption of excess liquid

Palavras-chaves em inglês: Chromatography silica, Desorption, Specific pore volume

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Analítica

Banca examinadora: Kenneth Elmer Collins (orientador); Carla Beatriz Grespan Bottoli (IQ-UNICAMP), Marina Franco Maggi Tavares (IQ-USP); Suplentes: Jarbas José Rodrigues Rohwedder (IQ-UNICAMP), Isabel Cristina Sales Fontes Jardim (IQ-UNICAMP), Tânia Akiko Anazawa (UNIP-Sorocaba), Sônia Cláudia do Nascimento Queiroz (EMBRAPA)

Data de defesa: 11/05/2006

Dedico esta dissertação aos meus pais, Sergio e Seloni, que me ensinaram que mesmo que surjam dificuldades na vida, devemos sempre continuar e não deixar que nada impeça de alcançar nossos objetivos. Agradeço pela preocupação, pelo amor, carinho e educação que me deram e pela atitude que me ensinaram que é a de sempre fazer o meu melhor para atingir meus objetivos e nunca desistir, mesmo que surjam obstáculos.

Dedico também ao meu marido amado, meu amor, Ederson, pelo amor, compreensão, apoio, incentivo e pela oportunidade que me deu de realizar este sonho. Mas principalmente por ter sido meu verdadeiro

companheiro e amigo, por ter estado sempre ao meu lado durante todo o caminho que percorri para chegar até aqui.

Agradecimentos

- Agradeço a Deus que me deu a vida e me tem abençoado com amor, saúde e paz.
- À minha família, meus pais e meu irmão David, e ao Ederson pelo amor, incentivo, apoio e compreensão em todos os momentos.
- Ao prof. Kenneth por ter aceitado uma aluna, a qual ele nunca tinha visto, como sua orientada. Durante todo o caminho, o senhor sempre me deu exemplo de como ser uma pessoa profissional, humilde, competente, atenciosa, apoiadora. Quando era marcada uma reunião na sua sala, eu já sabia que o senhor viria com um “novo projetinho”, com novas idéias, sugestões e colaborações para que esse trabalho se realizasse da melhor maneira. Realizar este projeto sob sua orientação será algo que eu nunca esquecerei. Obrigada por tudo.
- À profa. Carol e à profa. Bel pelas sugestões, correções colaborações e informações.
- Às minhas amigas Alessandra, Priscila e Vanessa que sempre estiveram dispostas a me ajudar, nos momentos em que eu precisava. Encontrar pessoas como vocês, que são honestas, sinceras e acima de tudo amigas, neste mundo tão competitivo, egoísta é algo muito raro! Amigas, obrigada pela amizade de vocês.
- Aos colegas do laboratório que hoje já não estão mais conosco: Zahra, Carla, Nilva, Dania, Lúcia, Daniel, Josimara, Cíntia, Lika; e aos que continuam aqui: Taís, Louise, Camila, Mariza, Laís, Neto, César, Rosely, Elias, Christien, Liane e Anízio, pela agradável convivência.
- Aos funcionários do Instituto de Química por toda ajuda e colaboração.
- À UNICAMP e ao Instituto de Química pela estrutura oferecida para a realização de estudos e trabalhos.
- Ao CCDM-UFSCar, pelas análises de intrusão de mercúrio.
- À FAPESP pela bolsa e apoio financeiro.

CURRICULUM VITAE

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Bacharel em Química

Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)

Período: 03/2000 a 12/2003

Bacharel em Química com atribuições Tecnológicas

Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)

Período: 03/2000 a 07/2005

Mestrado em Química Analítica

Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)

Período: 03/2004 a 03/2006

Título da Dissertação: “Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso”

ATIVIDADES ACADÊMICAS

Iniciação Científica

Projeto: “Determinação do volume específico de sílicas cromatográficas por adsorção/condensação de vapor de água usando celas de fluxo contínuo”

Instituição financiadora: PIBIQ/CNPq

Orientador: Prof. Dr. Kenneth E. Collins (Instituto de Química – Unicamp)

Período: 08/2002 a 07/2003

Participação em congressos

- 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Trabalho: Amgarten, D.R.; Collins, K.E.; “Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos”, (2005) Poços de Caldas (MG) – Brasil.

- 13º ENQA: Encontro Nacional de Química Analítica e 1º CIAQA: Congresso Ibero-Americano de Química Analítica

Trabalho: Amgarten, D.R.; Collins, K.E.; “Determinação do diâmetro de poro médio de uma sílica HPLC mesoporosa”, (2005) Niterói (RJ) – Brasil.

- XI Congresso Interno de iniciação Científica

Trabalho: Amgarten, D.R.; Collins, K.E.; “Determinação do volume específico de sílicas cromatográficas por adsorção/condensação de vapor de água usando celas de fluxo contínuo”, (2003) Campinas (SP) – Brasil.

- RESUMO -

DETERMINAÇÃO DO VOLUME ESPECÍFICO DE POROS DE SÍLICAS CROMATOGRÁFICAS POR DESSORÇÃO DE LÍQUIDO EM EXCESSO

Autora: Dione Rodrigues Amgarten

Orientador: Prof. Dr. Kenneth Elmer Collins

A determinação do volume específico de poros (sV) de sílicas cromatográficas do tipo CLAE é importante porque o sV é uma característica fundamental da sílica que se relaciona diretamente aos parâmetros importantes (tamanho de poro e área superficial) para aplicações cromatográficas. A determinação do sV é normalmente feita por aparelhos de adsorção/dessorção de nitrogênio (baixas temperaturas: $\sim 75K$) e de intrusão de mercúrio (alta pressão). A instrumentação usada nestes procedimentos é bastante cara e requer operadores bem treinados. Por isso, o objetivo deste projeto foi desenvolver um procedimento relativamente rápido, confiável, de baixo custo e que pudesse ser realizado, por estudantes e técnicos com um treinamento especial mínimo, em qualquer laboratório.

Começando com um procedimento de adsorção volumétrica, publicado na literatura, um novo procedimento de dessorção gravimétrica que usa a mesma amostra várias vezes (reciclagem) para obter determinações estatisticamente confiáveis foi desenvolvido. As influências da umidade e da mudança do líquido volátil utilizado foram avaliadas. Os resultados mostraram que independente do líquido volátil utilizado, o valor de sV é preciso e se encontra bem próximo dos valores obtidos pelos procedimentos instrumentais convencionais. O procedimento requer aproximadamente de 6-8 horas para 1-5 determinações. O procedimento pode ser empregado no próprio ambiente do laboratório sem interferência da umidade do ambiente.

Comparações com os outros procedimentos mostram que os valores de sV obtidos são precisos e provavelmente mais exatos do que os fornecidos por estes outros.

- ABSTRACT -

DETERMINATION OF THE SPECIFIC PORE VOLUME OF CHROMATOGRAPHIC SILICAS BY DESORPTION OF EXCESS LIQUID

Author: Dione Rodrigues Amgarten

Supervisor: Prof. Dr. Kenneth Elmer Collins

The determination of the specific pore volume (sV) of chromatographic silicas of the type used in HPLC is important because the sV is a fundamental characteristic of the silica which relates directly to parameters (pore size and surface area) important to chromatography applications. The determination of sV is usually made by means of adsorption/desorption of nitrogen at low temperature (~75K) or of intrusion of mercury at high pressure. The instrumentation for these procedures are quite expensive, and require well trained operators. Therefore, the objective this project was to developed a relatively fast and reliable procedure, of low cost that could be accomplished at any laboratory by students or technicians with a minimum of special training.

Starting with a volumetric adsorption procedure published in the literature a new gravimetric desorption procedure was developed which uses the same sample several times (recycling) to obtain statistically confident determinations. The influences of the humidity and of the choice of volatile liquid used in the desorption from silica were evaluated. The results show that, independent of the volatile liquid used, the sV value is precise and in close agreement with values obtained by the conventional instrumental procedures. The procedure requires about 6-8 hours to make 1-5 determinations in parallel. The procedure can be employed in a laboratory environment with negligible interference from ambient humidity.

Comparisons with the other procedures show that the sV values obtained are at least as precise and are probably as accurate as they are.

ÍNDICE GERAL

Índice de Figuras -----	XI
Índice de Tabelas -----	XIII
1- Introdução -----	1
1.1- Cromatografia Líquida da Alta Eficiência-----	1
1.2- A sílica -----	2
1.3- Caracterização de sílicas -----	5
1.3.1- Tamanho de partículas -----	5
1.3.2- Área superficial da partícula-----	5
1.3.3- Tamanho e volume de poros -----	6
1.4- Técnicas de sorção -----	7
1.4.1- Técnica de adsorção de gás ---	8
1.4.1.1- Medidas de adsorção com nitrogênio -----	9
1.4.1.2- Teoria da condensação capilar -----	12
1.4.1.3- Equações das isotermas -----	14
1.4.2- Técnica de adsorção de líquidos -----	16
1.5- Técnica da intrusão de mercúrio -----	18
1.6- Procedimentos da literatura para determinação de volume específico de poro (sV) e porosidade -----	19
1.6.1- Determinação do sV de sílicas cromatográficas de acordo com Fisher e Mottlau (sV _(FM)) -----	19
1.6.2- Determinação do sV a partir da densidade aparente com relação ao hélio e mercúrio -----	20
1.6.3- Determinação do sV de acordo com Dubinin e Radushkevick (sV _(DR)) ---	20
1.6.4- Determinação do sV a partir da intrusão de mercúrio (sV _(Hg)) -----	21
1.6.5- Determinação do sV de acordo com a regra de Gurvitsch (sV _(G)) -----	21
1.6.6- Determinação do sV a partir da distribuição de poro (sV _(cum)) -----	22

1.7- Procedimentos utilizados no LabCrom para a determinação de volume específico de poro (sV) -----	22
2- Objetivos -----	24
3- Parte Experimental -----	25
3.1- Reagentes -----	25
3.1.1- Solventes -----	25
3.1.2- Sílicas cromatográficas -----	25
3.2- Equipamentos -----	26
3.3- Procedimentos -----	26
3.3.1- Procedimento de Daniela -----	26
3.3.2- Procedimento com umidade controlada -----	26
3.3.3 - Procedimento de Dessorção -----	27
3.3.4. Procedimento para avaliação do sistema -----	28
3.4- Caracterização físico-química das sílicas cromatográficas -----	28
4- Resultados e Discussão -----	29
4.1- Determinação do valor do volume específico de poros da sílica usando o procedimento desenvolvido no LabCrom anteriormente por Daniela -----	29
4.2- Determinação do valor do volume específico de poros da sílica usando ambientes com umidades relativas controladas -----	32
4.3- Determinação do valor do volume de poros da sílica usando o procedimento de Dessorção -----	39
4.4- Determinação dos valores de sV, utilizando o Procedimento MSE -----	45
4.5- Determinação do valor do volume de poros da sílica usando o porosímetro de mercúrio -----	49
4.6- Comparação dos resultados de porosimetria de mercúrio e adsorção de gás -----	51
4.7- Determinação do valor do volume de poros da sílica usando relações matemáticas-----	53
5- Conclusões -----	55
6- Referências Bibliográficas -----	57
7- Apêndice -----	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: A. Tipos de grupos silanol e pontes siloxano na superfície da sílica amorfa, e grupos OH internos. B. Espécies químicas presentes na sílica.-----	3
Figura 1.2: Uma reação importante de desidratação. -----	4
Figura 1.3: Isoterma de sorção de nitrogênio para uma sílica mesoporosa. -----	10
Figura 1.4: Tipos de isotermas de acordo com a classificação da IUPAC. -----	11
Figura 1.5: Tipos de histerese. -----	13
Figura 1.6: Representação da curva de adsorção isotérmica de H ₂ O em baixa pressão. -----	16
Figura 3.1: Esquema da cela de acrílico com umidade controlada (A), onde B são os frascos contendo as sílicas, C é feito de um galão de vidro que contém uma solução de NaCl para manter a umidade em 75% RH ou água pura para manter a umidade em 100% RH, D é o agitador mecânico que permite a umidade ser controlada e E é o circulador de ar.-----	27
Figura 3.2: Esquema do procedimento de Dessorção. -----	28
Figura 4.1: Isotermas de dessorção, utilizando o procedimento de Daniela para as sílicas: A) Polygosil 100-7 e B) Kromasil 100-5. -----	29
Figura 4.2: Isotermas de dessorção, utilizando o procedimento com umidade de 100 % RH para as sílicas: A) Polygosil 100-7 e B) Kromasil 100-5. -----	32
Figura 4.3: Isoterma de desorção encontrada para a sílica Kromasil com 75 % RH.-----	36
Figura 4.4: Isotermas de dessorção obtidas para as sílicas maiores em 95 % RH. -----	37
Figura 4.5: Isotermas de dessorção para as sílicas Rainin 100-5 (A e B) e Rainin 100-10 (C e D). A e C com isopropanol e B e D com etanol. -----	40
Figura 4.6: Isotermas de dessorção para as sílicas Davisil 150-10 (A) e Davisil 150-200 (B).--	45
Figura 4.7. Valores médios de sV encontrados pelos 3 operadores diferentes, para as diferentes sílicas estudadas.-----	47
Figura 4.8. Intervalo de valores dos sV encontrados pelos 3 operadores diferentes, para as diferentes sílicas estudadas -----	48

Figura A.1: Isotermas de dessorção/adsorção Kromasil (100-5) -----	60
Figura A.2: Isotermas de dessorção/adsorção Rainin (100-10) -----	61
Figura A.3: Isotermas de dessorção/adsorção Rainin (100-5) -----	61
Figura A.4: Isotermas de dessorção/adsorção Davisil (150-10) -----	62
Figura A.5: Isoterma obtida na análise de intrusão de mercúrio - Kromasil (100-5).-----	62
Figura A.6: Isoterma obtida na análise de intrusão de mercúrio - Rainin (100-5).-----	63
Figura A.7: Isoterma obtida na análise de intrusão de mercúrio - Davisil (150-10).-----	63
Figura A.8: Isoterma obtida na análise de intrusão de mercúrio - Davisil (150-200).-----	64
Figura A.9: Isoterma obtida na análise de intrusão de mercúrio (P X V) - Kromasil (100-5). ---	65
Figura A.10: Isoterma obtida na análise de intrusão de mercúrio (P X V) - Rainin (100-5).-----	65
Figura A.11: Isoterma obtida na análise de intrusão de mercúrio (P X V) - Davisil (150-10). --	66
Figura A.12: Isoterma obtida na análise de intrusão de mercúrio (P X V) - Davisil (150-200). -	66

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Características das sílicas, segundo dados dos fabricantes. -----	25
Tabela 4.1: Valores obtidos na análise feita pelo procedimento de Daniela para a Sílica Polygosil (100-7). -----	30
Tabela 4.2: Valores obtidos na análise feita pelo procedimento de Daniela para a Sílica Kromasil (100-5). -----	31
Tabela 4.3: Valores médios de volume de poro obtidos para as sílicas estudadas. -----	32
Tabela 4.4: Valores obtidos com o procedimento de umidade controlada (100% RH) para a Sílica Polygosil (100-7). -----	33
Tabela 4.5: Valores obtidos com o procedimento de umidade controlada (100% RH) para a Sílica Kromasil (100-5). -----	34
Tabela 4.6: Valores obtidos com o procedimento de umidade controlada (75% RH) para as Sílicas Kromasil (100-5) e Polygosil (100-7).-----	35
Tabela 4.7: Valores obtidos com o procedimento de umidade controlada para as Sílicas Kromasil (100-5) e Polygosil (100-7) comparados com os valores fornecidos pelo ASAP. ----	36
Tabela 4.8: Resultados obtidos de sV para as sílicas maiores em ambientes com 100% RH. ---	38
Tabela 4.9: Valores de volume específico de poros obtidos pelo ASAP e pelo procedimento com umidade controlada para as sílicas com diâmetros maiores estudadas.-----	39
Tabela 4.10: Valores obtidos com o procedimento de Dessorção, utilizando isopropanol e etanol, para a sílica Rainin (100-5). -----	41
Tabela 4.11: Valores obtidos com o procedimento de Dessorção, utilizando isopropanol e etanol, para a sílica Rainin (100-10). -----	42
Tabela 4.12: Valores obtidos com o procedimento de Dessorção, utilizando isopropanol e etanol, para a sílica Davisil (150-10).-----	43
Tabela 4.13: Valores obtidos com o procedimento de Dessorção, utilizando isopropanol e etanol, para a sílica Davisil (150-200). -----	44

Tabela 4.14: Valores de volume específico de poros obtidos pelo ASAP e pelo procedimento de Dessorção para as sílicas estudadas. -----	45
Tabela 4.15. Valores de volume específico de poros obtidos pelo procedimento MSE para as sílicas estudadas. -----	46
Tabela 4.16. Comparação dos valores de volume específico de poros obtidos pelo ASAP (considerado padrão) e pelo procedimento MSE para as sílicas estudadas. -----	47
Tabela 4.17. Valores percentuais de variação entre repetições e valores t (teste de Student). --	49
Tabela 4.18: Valores de volume específico de poros obtidos pelo ASAP e pela intrusão de Hg para as sílicas estudadas. -----	50
Tabela 4.19: Valores de sV calculados a partir da técnica de determinação de área superficial, desenvolvida no LabCrom.. -----	54
Tabela 4.20: Valores encontrados para tamanho de poro (d_{poro}) a partir da técnica de determinação de área superficial e de volume, desenvolvida no LabCrom. -----	54

1. INTRODUÇÃO

1.1. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) se destaca entre as técnicas cromatográficas modernas de análise química, pois proporciona facilidade na separação, identificação e quantificação de espécies químicas, por si mesma, ou em conjunto com outras técnicas instrumentais de análise. Por este método, podem-se analisar misturas complexas de compostos orgânicos e inorgânicos, iônicos e ionizáveis, e substâncias de alta a baixa massa molar com boa detectabilidade, além de oferecer a possibilidade de automação.

Nos dias atuais, vem-se aplicando a CLAE como método analítico em diversas áreas científicas e de aplicação orientada, tais como: como ciências biológicas, alimentícia, polímeros sintéticos e química ambiental, como também na padronização e validação de métodos de análise aplicados nas áreas farmacêutica e clínica ^[1].

A cromatografia é uma técnica físico-química de separação, baseada num sistema de fluxo contendo duas fases. Consiste no arraste da amostra por uma fase móvel (FM) sobre uma fase estacionária (FE), de maneira que os componentes da amostra são separados de acordo com as diferenças em seus coeficientes de distribuição entre as duas fases, que leva à migração diferencial destes componentes. ^[2]

Em CLAE, a FM é um líquido bombeado sobre altas pressões através de uma pequena coluna recheada com FE, a qual pode ser um sólido ou um líquido depositado sobre um suporte sólido. As separações em CLAE dependem fundamentalmente da composição da FM e da FE, acontecendo em colunas recheadas com partículas porosas tendo grande área superficial. ^[3]

As superfícies, quase na totalidade ocupando as paredes dos poros, tipicamente consistem em uma camada de grupos funcionais (tais como cadeias lineares de C₈ ou C₁₈) que interagem, em modos seletivos, com os solutos da amostra, que passam através da coluna. Estas interações, sendo relativamente diferentes (seletivas) para cada espécie de amostra, produzem as separações cromatográficas ^[3-5]. As partículas em uma coluna de CLAE geralmente são constituídas de um “suporte” de sílica pura (SiO₂), em cujas superfícies os grupos funcionais são presos para

produzirem a FE. O desempenho da coluna depende dos fatores geométricos e da estrutura da superfície das partículas suporte de sílica, sendo assim importante, que os procedimentos de manufatura e caracterização das partículas de suporte de sílica sejam bem desenvolvidas de tal modo que a preparação da camada superficial funcional possa ser otimizada para as separações que são desejadas.

1.2. A sílica

A maioria das FE utilizadas em CLAE é baseada em suportes de sílica porosa, pois esta é rígida, permitindo a obtenção de colunas com leitos homogêneos e estáveis sob altas pressões por longos períodos, é estável quimicamente frente a vários solventes, possui uma grande área superficial, é disponível com grande variedade de diâmetros de poros (3-100 nm), tamanho de partícula (1-10 μm) e possui grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$) que possibilitam a modificação de sua superfície através da reação destes grupos com reagentes apropriados, para produzir fases estacionárias com diferentes tipos de seletividade. [6]

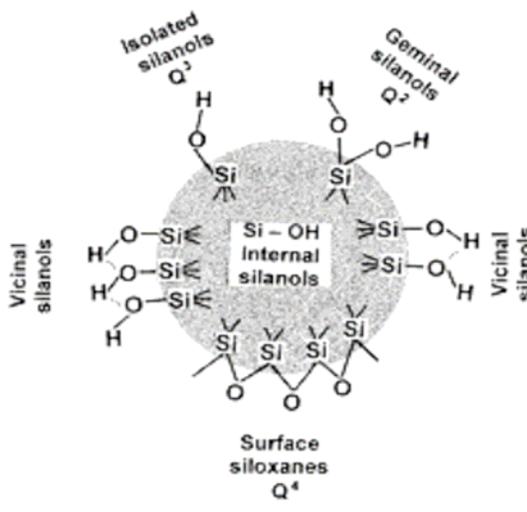
Na superfície da sílica estão ligados quimicamente os grupos OH (hidroxilas). As hidroxilas, chamados de silanóis quando acima de sílica, agem como centros de adsorção molecular ou podem ser centros de reação, formando ligações Si-O-X, na qual X pode ser um átomo de metal (tal como Ti ou Zr) ou um grupo orgânico (tal como octadecil ou fenil) durante a interação com os adsorventes capazes de formar uma ligação de H com os grupos OH ou sofrer interações doador-aceptor.

Os grupos OH da superfície são divididos como mostra a Figura 1.1: (i) isolados livres (simples) $\equiv\text{SiOH}$; (ii) geminais livres (ou silanodióis) $=\text{Si}(\text{OH})_2$; (iii) vicinal (associados) ou ponte- ligados através de ligação de hidrogênio. Na superfície da sílica também há grupos siloxanos, $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$, em ponte com os átomos de O na superfície. Por último, há água ligada estruturalmente dentro do esqueleto de sílica e muitos ultramicroporos ($d < 1\text{ nm}$). [7] A concentração máxima de silanóis na superfície deve ser de $8\ \mu\text{mol m}^{-2}$. [7,8,9]

Os diferentes tipos de silanóis na superfície da sílica apresentam diferentes reatividades ou diferentes graus de acidez, ou seja, possuem atividades adsorptivas diferentes. Silanóis isolados são considerados os mais ativos. Mas, diferentes sílicas podem conter diferentes quantidades relativas dos diferentes silanóis em sua superfície, que podem ser controladas até certo ponto,

através do processo de reidroxilação da superfície da sílica. Numa sílica que contém o máximo de hidroxilação da superfície, ou seja, sua superfície completamente hidroxilada há um maior número de silanóis associados, porque os grupos silanóis se unem pela ligação de hidrogênio estando assim mais próximos uns dos outros e, fazendo com que seja reduzida a acidez da superfície da sílica. [7,8]

A:



B:

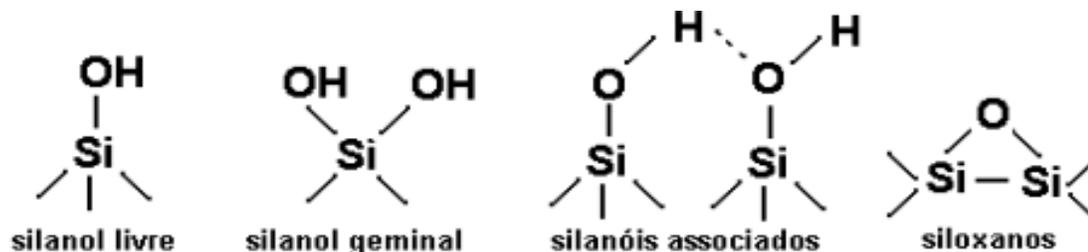


Figura 1.1. A. Tipos de grupos silanol e pontes siloxano na superfície da sílica amorfa, e grupos OH internos. [7] B. Espécies químicas presentes na sílica.

Entretanto, a sílica não é um suporte perfeito para colunas de CLAE, pois possui algumas limitações. Sílicas que possuem baixas concentrações de grupos silanóis em sua superfície contêm uma concentração de grupos silanóis livres relativamente alta, os quais são mais ácidos [7,8] e, se eles não forem removidos ou cobertos, podem causar caudas nos picos ou adsorção irreversível de compostos básicos. A sua solubilidade a altos pH é outra característica desfavorável da sílica e esta característica pode afetar o uso de algumas colunas cromatográficas

que não poderiam ser usadas em pH acima de 8, para terem um tempo de vida que seja satisfatório.^[10,11]

São usadas várias técnicas físicas e químicas, para a determinação da concentração dos silanóis na superfície das sílicas, sendo que elas requerem o uso de sílicas que não tenham água fisicamente adsorvida na superfície.^[9,12,13]

A concentração dos grupos silanóis é dependente das condições de tratamento térmico da sílica em vácuo, podendo ocorrer possíveis mudanças na concentração desses grupos, com a ocorrência dos diferentes processos, tais como a desidratação, desidroxilação e reidroxilação.

A desidratação consiste na remoção da água fisicamente adsorvida e ocorre a 25 °C sob vácuo até 150 °C.^[7] Já a desidroxilação é a remoção de grupos silanóis e ocorre quando a sílica sofre aquecimentos de 180 a 400 °C, podendo haver neste caso um ligeiro aumento no número de silanóis isolados, sendo que acima de 400 °C não existe uma diminuição significativa no número de silanóis isolados.^[14] E por fim, a reidroxilação consiste na restauração da superfície hidroxilada e com isso há um aumento no número de silanóis associados ou ligados por H na superfície da sílica.^[14,15] Grupos silanóis são formados na superfície da sílica no curso da síntese durante a condensação-polimerização de Si(OH)₄ ou como resultado da re-hidroxilação com água ou solução aquosa, de sílica desidroxilada, tratada termicamente.^[11,16]

Os grupos hidroxilas fazem com que a sílica seja muito higroscópica, ou seja, adsorva água do ambiente em que se encontra. Essa água adsorvida permanece na superfície da sílica podendo ser removida por aquecimento a 140 °C por várias horas. Em temperaturas mais elevadas (> 200 °C) os silanóis geminais são reversivelmente desidroxilados e resultam em pontes de siloxano como mostrado na Figura 1.2:

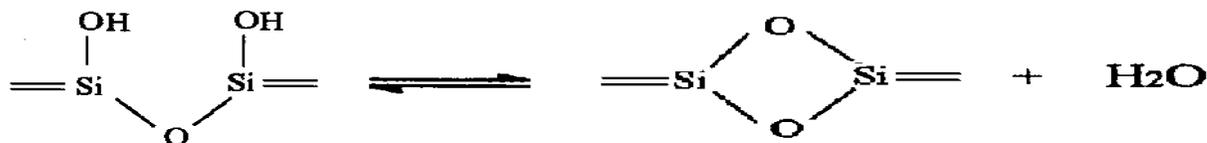


Figura 1.2. Uma reação importante de desidratação.

Deve-se ressaltar que, por outro lado, o aquecimento a altas temperaturas e por longos períodos de tempo pode afetar irreversivelmente a estrutura da sílica.

1.3. Caracterização de sílicas

Atualmente existe um aumento numeroso de materiais porosos e por isso, se faz necessário, caracterizá-los e como existe uma variedade de métodos e técnicas disponíveis, torna-se necessário fazer uma comparação entre esses. Alguns parâmetros devem ser considerados, quando se trabalham com partículas finas, tais como o tamanho de partículas, a área superficial e o volume e tamanho dos poros dessas. ^[17]

A necessidade de distinguir as propriedades das sílicas, para serem utilizadas em separações por CLAE, levou ao desenvolvimento de diversas técnicas para avaliação de seus parâmetros, mostrando assim quais os valores mais adequados para a escolha de uma determinada sílica para a realização de uma separação específica.

Os parâmetros de caracterização mais comumente citados que são importantes para um bom desempenho do suporte de sílica são os seguintes: o tamanho da partícula, a forma da partícula, o tamanho dos poros (diâmetro) e sua distribuição, a área específica (sA), o volume específico do sistema de poros (sV), a concentração e distribuição das espécies superficiais, principalmente silanóis que definem a “química de superfície” das partículas. ^[5]

1.3.1. Tamanho de partículas

Se todas as partículas finas fossem esféricas, seu tamanho deveria ser definido pelo seu diâmetro ou raio; se cúbicas o comprimento através de sua margem deveria ser característico; e se fossem de outra forma regular, outra dimensão igualmente característica deveria ser escolhida. Como para catálise, a maioria das partículas é irregular e para a cromatografia não, procura-se usar uma definição arbitrária de tamanho como recurso para exame detalhado de cada partícula. Além disso, cada coleção de partículas contém partículas de muitos diferentes tamanhos. Conseqüentemente uma definição prática de tamanho de partícula deve permitir que um grande número de partículas seja examinado em um curto tempo. ^[17]

1.3.2. Área superficial da partícula

Existe uma relação inversa entre tamanho de partícula e área superficial. Um cubo de 1 cm, de aresta, tem área superficial de 6 cm². Se o cubo estivesse fragmentado dentro de cubos menores, tendo arestas de 0,1 cm, este deveria ter 1000 dos cubos menores e a área superficial tornar-se-ia 60 cm². Esta relação ideal é sempre improvável de ser encontrada porque partículas irregulares quebram-se dentro e partículas menores com variados tamanhos e formas são produzidas. Atualmente partículas de qualquer tamanho, se examinadas em escala molecular exibem regiões planares, mas essas também estão provavelmente incluindo distorções geométricas, deslocamentos e quebras. Isto significa que a superfície atualmente exposta das partículas é maior do que poderia ser calculado assumindo qualquer forma geométrica.^[17]

1.3.3. Tamanho e volume de poros

Tamanho de poros é expresso ou em termos do diâmetro (ou raio) da abertura, assumindo ser cilíndrico, ou de largura (ou meia-largura) da fenda. Poros com diâmetros ou fendas com largura menores que 2 nm ou 20 Å, são apresentados como microporos. Poros com diâmetros maiores de 2 nm a 50 nm (500Å) são apresentados como mesoporos. O volume de todas as quebras, fissuras, buracos, canais, etc., dentro do corpo das partículas ou dos objetos maiores é o volume total de poros. Existem duas técnicas para determinação detalhada de informações sobre volume de poros, que serão comentadas adiante.^[17]

A área específica, sA , (área acessível ou detectável da superfície do sólido por unidade de massa do material)^[12] e volume específico de poros, sV , (volume de líquido absorvido que enche o volume total de poros, por grama de adsorvente)^[12] podem ser determinados por muitos procedimentos, cada qual, com grau de confiança ou resultado diferente dos outros. Os procedimentos usados envolvem adsorção ou reação química de algumas espécies atômicas ou moleculares em fase gasosa, para determinar sA , ou condensação de tais espécies, para determinar sV .^[18,19]

Como mostrado na sessão anterior, a matriz da sílica é formada por ligações siloxano e na sua superfície estão presentes grupos silanóis livres ou isolados, vicinais ou associados e geminais (Figura 1.1).^[6] Desta maneira, tem-se que as propriedades da sílica pura dependem da estrutura de seus poros e da atividade química da sua superfície, a qual está relacionada à

concentração e distribuição dos diferentes tipos de grupos silanóis e à presença de grupos siloxanos^[7].

As partículas de sílica são também empregadas de acordo com sua estrutura de poros, que é caracterizada pelo diâmetro médio de poros, área superficial e volume de poros. Esses parâmetros podem ser determinados por métodos já bem estabelecidos como, por exemplo, fissiosorção de gases ou vapores. A área superficial pode ser medida considerando-se os poros ou somente a área superficial externa das partículas. Porém, quando se realiza a medida da área superficial com os poros pode-se considerar a importante relação: quanto maior a área superficial, menor o diâmetro dos poros.^[4,20]

Neste trabalho, será feita apenas uma descrição breve de cada técnica que foi utilizada para o desenvolvimento do mesmo, sem fazer a descrição de cada técnica existente, pois na literatura é encontrada uma variedade de técnicas e métodos, com seus respectivos usos.^[21]

Existem muitas técnicas de caracterização de sólidos e segundo Unger^[12], duas técnicas são principalmente aplicadas em análises de rotina de estrutura de poros: medidas de sorção, usando gases ou vapores como nitrogênio, argônio, benzeno, metanol e água, e medidas de intrusão de mercúrio. Adicionalmente, alguns procedimentos especiais, tem sido desenvolvidos para avaliar o volume específico, sV (usualmente em $\text{cm}^3/\text{g SiO}_2$) e a área específica, sA (usualmente em $\text{m}^2/\text{g SiO}_2$) de sílicas porosas.

1.4. Técnicas de sorção

Uma condição preliminar de medidas de sorção é a desgaseificação através de temperaturas elevadas, em ordem para acelerar a remoção de umidade e gases previamente adsorvidos. Portanto, a temperatura pode ser um parâmetro crítico importante. Para sílicas porosas, a temperatura de 140 °C-150 °C é normalmente utilizada, sendo que temperaturas acima de 150 °C causam decomposição dos silanóis adjacentes:



As sorção pode ser medidas de 3 modos: por técnicas volumétricas, gravimétricas e dinâmicas, sendo que as volumétricas são as mais comuns.^[12]

Volumétricas

Começando em baixas pressões, uma certa massa de gás é admitida para a passagem do gás adsorvente. Quando equilíbrio é alcançado, a pressão no espaço morto do aparelho volumétrico é calculada pela lei dos gases.

Quando a pressão do gás na condição de equilíbrio é próxima a pressão de condensação do gás, os poros são cheios e a massa adsorvida permite uma estimativa do volume dos poros.

A precisão desta técnica depende do volume no espaço vazio, que deveria ser determinada tão exatamente quanto possível. A massa do gás adsorvido é dada pela diferença entre a quantidade total admitida e o gás que permanece não adsorvido.^[12]

Gravimétricas

Diferentemente das técnicas volumétricas, as técnicas gravimétricas permitem a medida direta da quantidade adsorvida. A amostra porosa é suspensa a partir de uma balança e uma certa massa de gás é admitida. A partir daí, o aumento da massa é lido, podendo-se usar uma balança de mola ou uma balança analítica convencional.^[12]

Dinâmicos

Métodos dinâmicos são baseados em medidas de cromatografia gasosa. As partículas porosas são empacotadas em uma coluna, que é colocada em um cromatógrafo à gás e condicionado com uma corrente do gás de arraste à temperatura constante. Uma certa quantidade do vapor adsorvente é injetada e depois, passando através da coluna, a concentração perfil do adsorbato é monitorada pelo detector apropriado. A partir do cromatograma, o tempo de retenção (t_R) é medido e corrigido em relação a pressão, temperatura, queda de pressão através da coluna. O t_R é multiplicado pela vazão (F) e fornece o volume de retenção (V_R) do adsorvente, que é então relacionado à massa do adsorvente presente na coluna, dando V_{Rm} . E, conforme foi estabelecido por Kiselev e colaboradores, o valor V_{Rm} do adsorvente é a medida direta da área específica superficial de amostras de sílica porosa.^[12]

1.4.1. Técnica de adsorção de gás

A primeira técnica para avaliação de volume de poros condensa um gás nos poros e o volume de poros deriva a partir de quantidades de gás (convertido para volume líquido

condensado) requerida. Para avaliação da área superficial, um gás inerte limpo, primeiro adsorve na superfície gelada como uma camada monomolecular de acordo com a teoria clássica. Esta teoria também sugere que, admitindo mais gás, se forma uma camada mais espessa com uma profundidade de várias moléculas e enfim, uma camada de grossura infinita, isto é, condensação para volume líquido quando a pressão de vapor saturado é alcançada. Se deste modo, o sólido para o qual o gás está sendo admitido é poroso, de tal modo que tem área superficial interna, a condensação começará nos menores espaços de poros e progressivamente encherá os poros maiores, antes da condensação fora dos poros.^[17]

Para medir o volume e tamanho de poros, o equipamento é idêntico ao usado para determinar área superficial, mas é requerido para este que, na admissão do gás, a amostra gelada seja continuada além da primeira camada de gás adsorvida para o ponto em que a condensação fora dos poros começa. O gás continua a ser adsorvido na superfície exterior enquanto condensação está ocorrendo no núcleo central dos poros que já tem gases adsorvidos em suas paredes antes da condensação começar. Por isso, na computação dos valores deve se proceder da maneira reversa, ou seja, depois que todos os poros tenham sido cheios. Isto é porque a suposição que todos os poros estão cheios pode ser feita somente para o último incremento de gás adicionado antes da condensação fora dos poros ocorrer.^[17]

1.4.1.1. Medidas de adsorção com nitrogênio

Os poros, que são os espaços vazios internos e cavidades dão origem à porosidade de suportes e fases estacionárias. Pela definição de Unger, poros abertos são aqueles que se comunicam com a superfície da partícula, enquanto os poros fechados são inacessíveis.^[22]

As propriedades de superfície e poros influenciam diretamente as propriedades cromatográficas das fases estacionárias utilizadas em CLAE, e por isso se faz necessário que estas sejam bem conhecidas. Isso é possível através da sorção de nitrogênio a 77 K, que é baseada na interpretação quantitativa das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e das histereses de adsorção ou diferença entre estas duas isotermas experimentais.^[23]

A Figura 1.3 mostra uma isoterma de nitrogênio ideal (isso porque nem todas as isotermas de sílicas mesoporosas tem o patamar, mostrado na área da condensação capilar, tão bem definido, como pode ser visto no apêndice) para uma sílica mesoporosa. A isoterma é

tipicamente uma isoterma mesoporosa, de acordo com a classificação de Unger, ou uma isoterma do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC, que será explicada mais à frente. As três principais áreas – formação de monocamada, multicamada e condensação capilar – são indicadas na figura 1.3. [13]

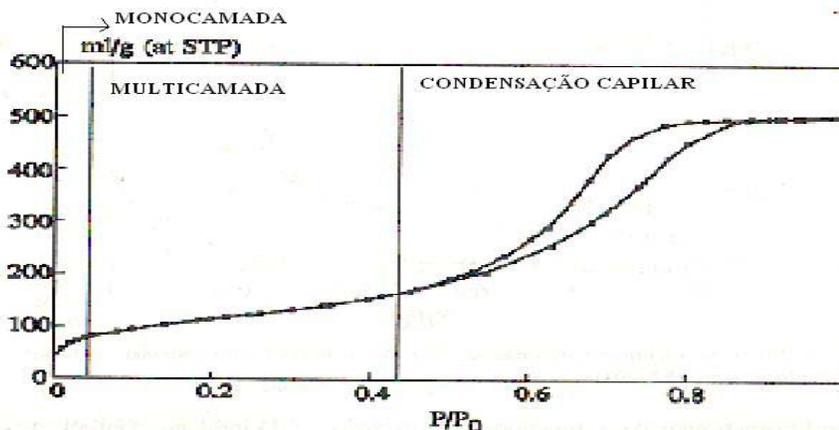


Figura 1.3. Isoterma de sorção de nitrogênio para uma sílica mesoporosa. [13]

Segundo a IUPAC, a classificação dos tamanhos de poros é a seguinte: ²⁴

1. Microporos: poros com diâmetro que não excedem 2 nm.
2. Mesoporos: poros com diâmetro entre 2 e 50 nm.
3. Macroporos: poros com diâmetro maior do que 50 nm.

As isotermas envolvem a quantidade de gás adsorvido, X_a , num adsorvente (sólido) medido como uma função da pressão parcial de equilíbrio, P , à temperatura constante. A pressão, P , é relacionada preferencialmente à P_0 , a pressão de vapor de saturação do adsorbato. A quantidade de gás adsorvido é expressa como seu volume nas condições padrões de temperatura e pressão (0 °C e 1 atm) enquanto a pressão é expressa como uma pressão relativa, P/P_0 , que é a pressão do gás, P , dividido pela pressão de vapor do adsorbato, P_0 . As medidas são feitas a temperaturas nas quais o gás, à pressão atmosférica, está no estado líquido, sendo que para o nitrogênio esta temperatura é 77 K. [13]

Existem 6 tipos de isotermas, segundo a classificação da IUPAC:

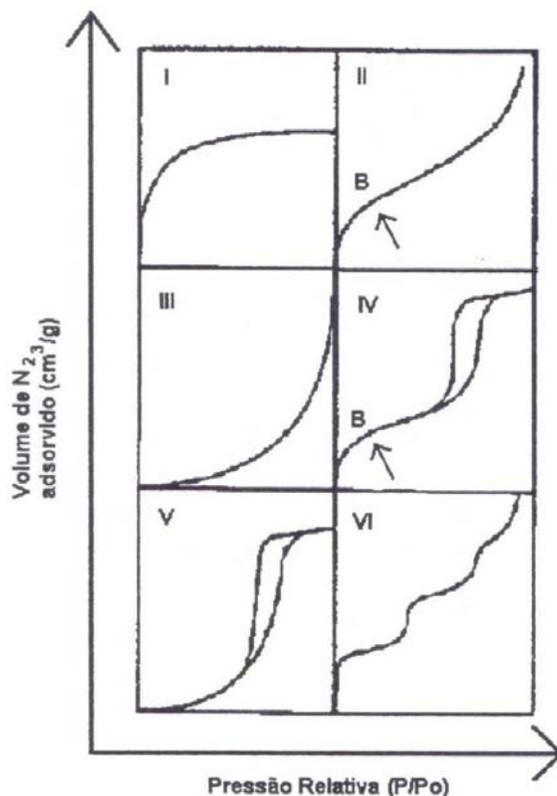


Figura 1.4. Tipos de isotermas de acordo com a classificação da IUPAC ^[18]

As isotermas do tipo I mostram um rápido aumento de gás adsorvido à medida que se aumenta a pressão, até um patamar. Essa isoterma é dada para sólidos microporosos tendo superfície externa relativamente pequena e é também obtida quando a adsorção forma apenas uma monocamada.^[25] Como o processo de adsorção coincide com o processo de dessorção, esta isoterma é considerada reversível.

Isotermas do tipo II são características de adsorbentes não porosos ou macroporosos. Se o ponto de inflexão da isoterma é bem nítido, pode-se obter no início da parte quase linear o valor do ponto B, que fornece a capacidade da monocamada (pela extrapolação deste valor na ordenada), isto é, a quantidade de adsorbato necessária para cobrir a superfície com uma monocamada completa. Neste ponto começa a formação da multicamada

Isotermas do tipo III não são comuns, mas originam-se sob condições nas quais as moléculas de gás têm maior afinidade umas pelas outras do que pela superfície do adsorbente. Nestas condições analisar a área superficial e a porosidade não têm qualquer sentido.

Isotermas do tipo IV são obtidas com adsorbentes mesoporosos. Esta isoterma, na maioria dos casos, exibe uma proeminente região na qual a pressão relativa varia pouco e o volume adsorvido aumenta bruscamente. Associado com o processo secundário de condensação capilar está o loop de histerese, que traz como resultado o preenchimento completo dos mesoporos em pressão relativa menor que 1 ($P/P_0 < 1$). Nos casos mais simples, a parte inicial da curva segue o mesmo perfil que aquele do tipo II. Quando o ponto B está bem definido possivelmente obtém-se a capacidade da monocamada. Esta isoterma serve como uma impressão digital da geometria específica da estrutura dos poros, na qual esses fenômenos ocorrem. Sua posição determina o tamanho do poro característico do material e dá indícios do volume de poro. Quanto menor sua inclinação mais homogênea é a distribuição de tamanho de poros.

Isotermas do tipo V são incomuns e podem aparecer com certos adsorbentes porosos. Elas estão relacionadas às isotermas do tipo III em que a interação adsorvente-adsorbato é fraca, mas o preenchimento dos poros também ocorre, levando o valor limite de adsorção para altos valores de P/P_0 .

Isotermas do tipo VI representam a adsorção gradual da multicamada e estão associadas à adsorção sobre superfície não porosas uniformes. Estas isotermas são uma variante do tipo II. A altura do degrau representa a formação de uma monocamada completa e para casos mais simples, permanece constante para duas ou três camadas adsorvidas.^[26, 27]

1.4.1.2. Teoria da condensação capilar

A pressão de vapor sobre uma superfície plana de um líquido é menor que a pressão de vapor sobre a correspondente superfície convexa. As paredes de um capilar umedecidas por um líquido que tem uma interface líquido-vapor côncava fará com que haja no capilar uma pressão de vapor menor do que sobre uma fase líquida ordinária. Esta diferença na pressão de vapor é dada pela equação de Kelvin, escrita sob a seguinte forma:

$$\ln P/P_0 = \frac{-2 \gamma V_m \cos \Theta}{r_k R T} \quad (1.2)$$

onde r_k (Å) é o raio do capilar, Θ o ângulo de contato entre o líquido e a parede do capilar, γ representa a tensão de superfície do nitrogênio no seu ponto de ebulição, V_m é o volume molar do nitrogênio e R é a constante universal dos gases.

A condensação capilar em mesoporos ocorre somente após uma camada de adsorbato de espessura τ formar-se nas paredes dos poros e isso faz com que ela seja considerada um processo secundário. Assim, é necessário levar em consideração a espessura da multicamada τ em qualquer cálculo de raio ou largura de grupo de mesoporos.

O fenômeno da histerese de adsorção é explicado satisfatoriamente pela teoria da condensação capilar que está usualmente associado com a condensação capilar em mesoporos e aparece na faixa de adsorção em multicamadas.^[17] A histerese significa que a curva de dessorção não coincide com a curva de adsorção. A adsorção em monocamada sobre a parede do poro em baixas pressões ocorre no ramo de adsorção da isoterma. A adsorção em multicamadas, e, eventualmente a condensação do adsorbato ocorrem com o aumento da pressão. A geometria da interface é assumida ser diferente daquela da adsorção, durante a dessorção, porque a pressão P durante a evaporação do menisco, dada pela equação de Kelvin, é diferente da pressão de saturação de vapor, P_0 . A classificação da IUPAC para isotermas de adsorção engloba quatro tipos de histerese, designados como H1, H2, H3 e H4. Estes tipos são ilustrados na Figura 1.5.

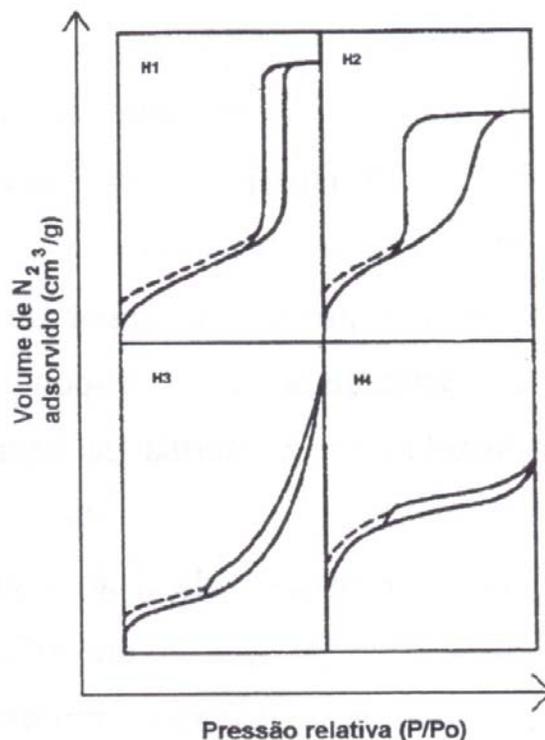


Figura 1.5. Tipos de histerese.

Dois tipos diferentes de estrutura mesoporosa são característicos dos tipos H1 e H2. Enquanto o tipo H1 é representativo de um adsorvente com uma estreita distribuição de poros relativamente uniforme, o tipo H2 está associado com uma estrutura mais complexa, no qual a distribuição do tamanho de poro e a forma não estão bem definidas. Os tipos H3 e H4 não exibem qualquer adsorção limitante em altas pressões relativas. Esta é uma evidência clara de que os adsorventes não possuem estruturas mesoporosas bem definidas e, portanto, não é aconselhável tentar obter a distribuição de tamanho de poros ou de volume total de poros a partir dessas isotermas.^[23]

Para suportes cromatográficos, a isoterma mais favorável é a do tipo IV com histerese H1.

1.4.1.3. Equações das isotermas

A determinação da área específica da superfície, do volume de poro, da distribuição do volume e tamanho do poro faz com que haja uma grande utilização das isotermas de sorção para substratos sólidos.

Foram feitas numerosas tentativas no sentido de desenvolver expressões matemáticas a partir dos mecanismos de adsorção propostos, que se adaptassem às diferentes isotermas experimentais. As duas equações de isotermas usadas com mais freqüência são aquelas devidas a Langmuir e a Brunauer, Emmet e Teller (BET).^[25] Será considerada apenas a equação de BET.

As seguintes considerações foram feitas para que se obtivesse uma isoterma o mais simples possível:

1. As condições de adsorção das demais camadas acima da primeira são iguais.
2. Em todas as camadas, exceto a primeira, a energia de adsorção é igual à energia de condensação.
3. Quando $P = P_0$, a multicamada tem espessura infinita.

Brunauer, Emmett e Teller^[18] fizeram estas considerações e foram hábeis ao simplificar o somatório das quantidades adsorvidas em todas as camadas e chegar em sua primeira e mais útil forma de equação:

$$[P/X(P-P_0)] = (1-X_m C) + [(C-1)/(X_m C) (P/P_0)] \quad (1.3)$$

onde P é a pressão parcial do gás, P_0 é a pressão de vapor de saturação do adsorbato, X é a quantidade de gás adsorvido, X_m é a quantidade de gás correspondente à monocamada de moléculas adsorvidas e C é a constante relacionada com a energia de interação entre o adsorbato (gás) e o adsorvente (sólido).

Através do método de BET.^[18] a adsorção de nitrogênio pode ser relacionada à área superficial. A área da superfície específica, sA_{BET} ($m^2 g^{-1}$), de um sólido poroso é igual a soma de suas áreas de superfície interna e externa. A área de superfície interna origina das paredes do poro. Para a maioria das amostras, mais de 97% da área de superfície específica é a área de superfície interna devido aos poros.^[27] A área de superfície pode ser calculada pela seguinte equação:

$$sA_{BET} = X_m a_m N \quad (1.4)$$

onde X_m é a quantidade de gás adsorvido quando a monocamada é completa ($mol m^{-2}$), a_m é a área ocupada por uma molécula de gás ($0,162 nm^2$ por molécula de nitrogênio) e N é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ moléculas/mol).^[28]

Para se obter a curva de distribuição de mesoporos a partir da adsorção de nitrogênio foram propostos procedimentos computacionais diferentes e têm sido desenvolvidos vários modelos para estimar a distribuição do tamanho de poro baseados nos diferentes modelos de poro (cilíndrico, garrafa, esferas compactada). Eles estão baseados na equação de Kelvin^[29] e todos estão mais ou menos relacionados ao conhecido procedimento BJH (Barret, Joyner e Hallenda). O método permite a utilização da curva de adsorção ou dessorção da isoterma. A isoterma de dessorção é preferida porque esta isoterma corresponde à mais baixa energia, portanto, um estado mais estável.^[23] Quando é usada a curva de dessorção da isoterma, a quantidade dessorvida do gás é devido à evaporação do líquido, ou dessorção de uma multicamada.^[13] A partir dos valores de volume de gás adsorvido ou dessorvido, V_a e, da pressão relativa, P/P_0 , obtidos experimentalmente, e do diâmetro de poros calculado a partir da equação de Kelvin, podem-se construir as curvas de distribuição de tamanho de poros. O modelo de BJH pode ser aplicado na faixa 0,42 até 0,995 P/P_0 , da isoterma e não se aplica aos microporos. Não se pode avaliar macroporos com suficiente precisão a partir das isotermas de nitrogênio. Isso quer dizer que a aplicação da equação de Kelvin nas isotermas de nitrogênio é experimentalmente limitada para a faixa do tamanho de mesoporos. Os cálculos envolvem

algoritmos pelo fato da condensação capilar e espessura multicamadas serem considerados na mesma faixa de P/P_0 . Podem ser encontrados maiores detalhes em vários livros.^[7,13,18]

O volume específico de poro, sV (mL g^{-1}) é a quantidade de vapor adsorvido na pressão relativa de 1, assumindo que os poros são cheios com líquido adsorvido, que preenche o volume total dos poros por grama de adsorvente.

A distribuição do volume de poro pode ser feita através de tratamentos matemáticos complexos.

1.4.2. Técnicas de adsorção de líquidos

A adsorção de líquidos, vapores e gases nas superfícies de sílica, a fim de caracterizá-la, vem sendo estudada por mais de 100 anos. As superfícies de sílicas são caracterizadas principalmente através de curvas “isotermas” nas quais a quantidade de um gás ou vapor é expresso em função da pressão relativa, sendo que há estudos que se baseiam na interpretação da curva isoterma. Os estudos mais recentes de adsorção de água para a caracterização das superfícies de sílica são baseados na interpretação da curva “isoterma”, para caracterizar estas superfícies, usando adsorção de vapor, do tipo mostrada na Figura 1.6:

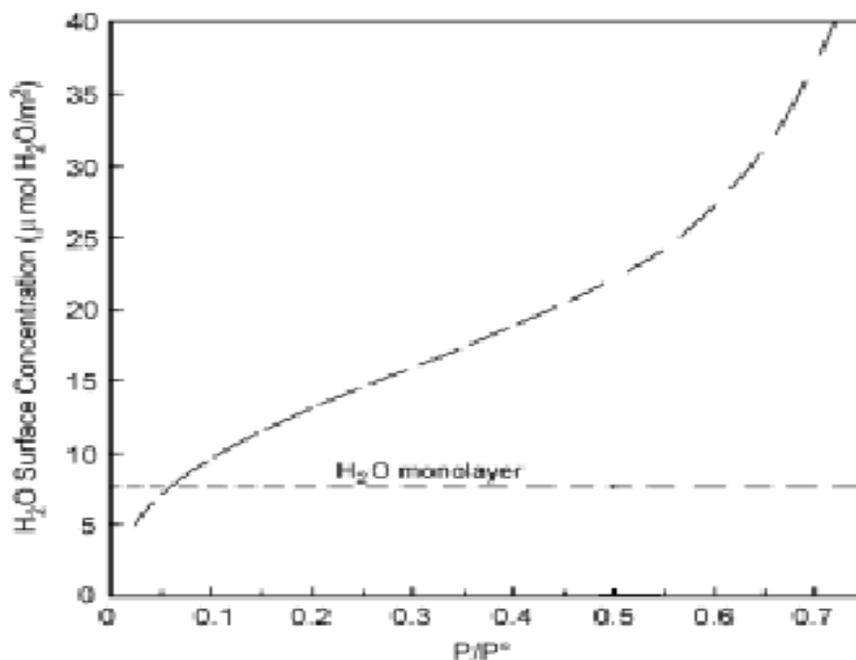


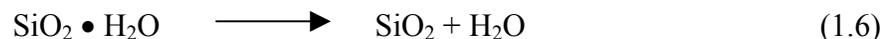
Figura 1.6. Representação da curva de adsorção isotérmica de H₂O em baixa pressão.^[9]

Essa curva é obtida determinando muitos pontos de equilíbrio que representam a quantidade de líquido (como água) adsorvido/dessorvido em função da sua pressão relativa numa câmara que contém, por exemplo, vapores de água a 25 °C ou N₂(liq) a 75K.

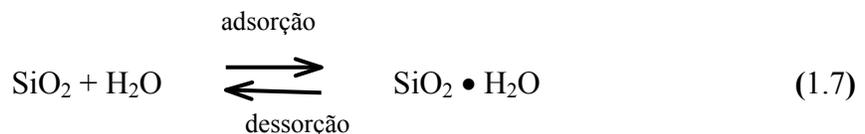
A curva é interpretada através da teoria de BET (Brunauer-Emmett-Teller)^[30] com a qual a área superficial da amostra e outras características podem ser calculadas. O tratamento BET original envolve uma extensão da teoria cinética de Langmuir de adsorção monomolecular para a formação de um número infinito de camadas adsorvidas.^[30] Cada ponto de equilíbrio envolve tanto a adsorção quanto a dessorção. No caso da adsorção/dessorção de água, seca-se inicialmente a sílica e a adsorção de água ocorre como indica a Equação 1.5:



Uma vez que há H₂O na superfície, algumas moléculas dessorvem (desprendem) e voltam para a fase gasosa, como mostra a Equação 1.6:



Quando a sílica seca é colocada num ambiente úmido temos uma baixa velocidade de dessorção (próxima a zero) e uma velocidade de adsorção inicialmente alta. O equilíbrio ocorre após um longo período de tempo, quando as velocidades de adsorção e dessorção tornam-se iguais, como mostrado na Equação 1.7:



Assim, cada ponto da curva (isoterma) envolve a obtenção do estado de equilíbrio para a pressão relativa, P/P₀, de vapor de água correspondente, onde P é a pressão da água na fase gasosa e P₀ é a pressão na qual ocorre condensação de água.

Isotermas semelhantes à da Figura 1.6 também podem ser obtidas quando o ar úmido (contendo vapor de água) ou nitrogênio úmido é colocado em contato com a superfície da sílica.

Neste caso, em vez de baixas pressões de gás, de 0 a 0,03 atm (apenas moléculas de água) a pressão de gás total pode ser muito mais alta (1 atm por exemplo) devido à pressão de outros gases (tal como O₂ e N₂) que estão presentes.

A presença de outros gases torna o processo de adsorção lento devido à lenta difusão das moléculas de água entre as partículas de sílica e dentro dos poros das partículas. A uma pressão de gás de 1 atm um único ponto da curva pode requerer horas até semanas para alcançar o equilíbrio. Por isso, para caracterizar a superfície da sílica por meio da isoterma de adsorção, são empregados, normalmente, procedimentos de baixa pressão nos quais uma corrida típica pode ser completada em menos de um dia.

Outro tipo de isoterma – a isoterma cinética – tem sido muito menos estudada e/ou utilizada nos últimos anos, mas também tem potencial para fornecer informações sobre as características das superfícies de sílica, tais como: velocidade inicial de adsorção, diferenças no processo de adsorção entre sílicas com diferentes tamanhos de poros, processo de adsorção em amostras de diferentes tamanhos e acondicionadas em frascos com diferentes diâmetros. Para a obtenção dessa isoterma com vapor de água, uma amostra de sílica seca é colocada em um ambiente (ar) de umidade relativa (RH) constante e a adsorção acontece em função do tempo.

1.5. Técnica de intrusão de mercúrio

O segundo caminho que determina informações sobre volume de poro envolve forçar mercúrio líquido para dentro dos poros e medir a quantidade penetrada nele. O mercúrio tem alta tensão interfacial e molha somente uns poucos materiais, sendo esta resistência à molhagem quantificada pelo parâmetro conhecido como ângulo de contato. Quando este ângulo é maior que 90°, uma pressão externa crescente deve ser aplicada para que o mercúrio penetre progressivamente nos poros com tamanhos decrescentes. Altas pressões são necessárias para encher poros muito pequenos.^[17]

Material de amostragem primeiramente é evacuado e então inundado em mercúrio em penetrômetro de vidro na qual sua subsequente penetração dentro dos poros pode ser rastreada por uma mudança na capacitância elétrica. O penetrômetro é instalado em uma câmara de alta pressão na qual pressão é aplicada hidraulicamente tanto para o mercúrio no penetrômetro quanto para a amostra. A capacidade do sistema registra o volume de mercúrio penetrando nos

poros e transforma em sinal a pressão em que cada elemento do volume penetrou. Os diâmetros dos poros e os respectivos volumes são calculados a partir dessa informação e a partir do ângulo de contato. Cada aparelho apresenta resultados tais como volume total de poros, área do poro, porosidade percentual, volumes de poros cumulativos como função do diâmetro de poro e incrementos de volume de poros como função do diâmetro de poro, sendo gerados gráficos a partir destes dados.^[17]

1.6. Procedimentos da literatura para determinação de volume específico de poro (sV) e porosidade

Segundo Unger, o volume específico de poros (sV) é o volume de líquido absorvido que enche o volume total de poros por grama de adsorvente.^[12]

O volume total de poros tem real significado físico^[12]. Ele pode ser facilmente medido sem qualquer hipótese. Há um alto grau de incerteza que é devido ao diâmetro médio de poros e por isso se usam simplificações, como por exemplo, para a distribuição de volume de poros, que na prática pode ser obtido somente por plotar as distribuições de sV ou sA (área específica superficial) como uma função do diâmetro de poro médio. Apesar das restrições assumidas, é muito importante conhecer os parâmetros característicos dos sólidos porosos, para permitir uma estimativa a ser feita de suas propriedades sortivas, especialmente em cromatografia.^[17]

Na literatura estudada, há uma ampla abordagem referente aos procedimentos para a determinação do volume específico de poros e, aqui, se procurará colocar uma pequena comparação entre os métodos utilizados.

1.6.1. Determinação do sV de sílicas cromatográficas de acordo com Fisher e Mottlau ($sV_{(FM)}$)^[12]

Segundo este procedimento, uma certa quantidade de amostra (0,5-1,0 g) é pesada e colocada em um pequeno erlenmeyer e titulada, a partir de uma bureta e com agitação, com água ou etanol. Pela adição de gotas do líquido, o volume dos poros é cheio de maneira gradual e o ponto final da titulação é indicado pela formação de aglomerados das partículas porosas. O volume titulado corresponde ao volume de poro total da amostra. Este método tem uma exatidão de aproximadamente $\pm 20\%$ e a repetitividade de aproximadamente $\pm 10\%$.

Este método é disponível para uma rápida avaliação do volume de poro específico total, de sílicas porosas.

Alguns problemas surgem para amostras de sílicas altamente porosas contendo macroporos e sílicas de superfície modificada por espécies contendo grupos funcionais não polares. No primeiro caso, o ponto final da titulação não pode ser determinado com muita exatidão. Para amostras modificadas, etanol deve ser usado como um titulante em vez da água, porque etanol molha a superfície apolar.

1.6.2. Determinação do sV de materiais porosos a partir da densidade aparente com relação ao hélio e mercúrio^[12]

O volume de poro específico total de um material poroso pode ser determinado por medidas da densidade aparente com respeito ao hélio e mercúrio pelo deslocamento. Para uma primeira aproximação ρ_{He} é assumido como sendo proporcional a densidade verdadeira de um sólido poroso. Hélio como um fluido de deslocamento tem o menor tamanho molecular e permanece sempre não adsorvido. Por isso, sua densidade aparente está em perfeito acordo com a densidade verdadeira de amostras porosas e, assim, todos os poros estão acessíveis. A recíproca para ρ_{He} corresponde ao volume específico de um material sólido volumoso. Ao invés de hélio, outros fluidos como benzeno e CCl_4 , que penetrarão em todos os poros exceto naqueles que são menores que o diâmetro das moléculas, podem ser usados.

Como já indicado, a recíproca do ρ_{Hg} é proporcional ao volume bruto da amostra.

ρ_{Hg} é denominado como inteiro ou densidade das partículas, porque mercúrio, um líquido não molhante, não penetra dentro dos poros menores que 15 μm a pressão atmosférica. O volume de poro específico, sV , é dado pela diferença nas densidades recíprocas:

$$sV \text{ (cm}^3\text{/g)} = 1/\rho_{Hg} - 1/\rho_{He} \quad (1.8)$$

1.6.3. Determinação do sV de acordo com Dubinin e Radushkevick ($sV_{(DR)}$)^[12]

Com base na teoria potencial Dubinin desenvolveu o conceito de enchimento do volume de microporos, levando a seguinte expressão, que é válida entre as pressões relativas de 1.10^{-5} a 0,2 :

$$\log X_a = \log (V_p^{\text{micro}}/V_m) - D (\log P_0/P)^2 \quad (1.9)$$

onde:

X_a = quantidade adsorvida

V_p^{micro} = volume específico de microporos

V_m = volume molar do líquido adsorbato

D = constante

P/P_o = pressão relativa

Um gráfico de $\log X_a$ versus $\log (P_o/P)^2$ deve dar uma linha reta, com uma inclinação D e um intercepto $\log (V_p^{\text{micro}} / V_m)$ a $(\log P_o/P)^2 = 0$. Como V_m é conhecido, o volume específico de microporo (V_p^{micro}) pode ser calculado.

Portanto essa equação provê o meio de determinar o volume específico de poro de amostras de sílica microporosas, que exibem uma isoterma do tipo Langmuir, a partir de análises feitas no aparelho ASAP.

1.6.4. Determinação do sV a partir da intrusão de mercúrio ($sV_{(Hg)}$) [12]

Dependendo da máxima pressão alcançável pelo porosímetro, o volume específico de poro de macroporos e mesoporos pode ser medido. Erros podem ocorrer devido a compressibilidade do Hg e dano das paredes dos poros devido a pressão. Apesar das incertezas, os valores de $sV_{(Hg)}$ concordam satisfatoriamente com aqueles obtidos pela regra de Gurvitsch, discutido abaixo.

1.6.5. Determinação do sV de acordo com a regra de Gurvitsch ($sV_{(G)}$) [12]

De acordo com a regra de Gurvitsch, a quantidade absorvida à pressão relativa suposta de 0.98, representa o completo enchimento dos poros com líquido absorvido, resultando em uma isoterma que mostra um curso paralelo para o eixo da pressão relativa. Então $sV_{(G)}$ é calculado como:

$$sV_{(G)} \text{ (mL/g)} = X_a V_m \quad (1.10)$$

Onde:

X_a = quantidade absorvida

V_m = volume molar do líquido absorvido

A regra implica que $sV_{(G)}$ é independente do tipo de adsorativo, e que os efeitos das peneiras moleculares são ausentes. De fato, uma concordância foi encontrada na prática também em casos com diferentes tipos de adsorventes.^[12]

1.6.6. Determinação do sV a partir da distribuição de poro ($sV_{(cum)}$)^[12]

O volume específico de poro cumulativo é obtido por somar as contribuições de volume correspondendo a distribuição do volume específico de poro como uma função do diâmetro de poro médio. É aparente que o $sV_{(cum)}$ deve corresponder ao $sV_{(DR)}$ para sílicas microporosas, para $sV_{(G)}$ para sílicas mesoporosas e para $sV_{(Hg)}$ para sílicas mesoporosas e macroporosas.

1.7. Procedimento utilizado no LabCrom para a determinação de volume específico de poro (sV)

Experimentos preliminares em LabCrom (IQ-Unicamp) mostraram que em um ambiente com 100% de umidade, os mesoporos de sílicas para CLAE enchem lentamente (muitos meses) e quantitativamente. Assim um procedimento geral, procurando-se usar a dessorção, pode ser considerado para a determinação do volume específico de poros de sílicas para CLAE (e outras).

O procedimento realizado no laboratório para a determinação de sV , consistiu de um estudo de um procedimento descrito anteriormente na literatura e de um realizado no LabCrom, chegando a um terceiro que fosse mais adequado às nossas necessidades.

O primeiro procedimento, o de Fisher-Mottlau^[31], é um procedimento volumétrico (usa uma bureta) que usa a presença ou não de aglomerados como critério para a visualização do ponto-final. O segundo procedimento, desenvolvido no LabCrom por Daniela Prates da Silva, é um procedimento gravimétrico, que reutiliza a amostra várias vezes para a determinação do ponto-final (multi-ponto-final). A detecção deste utiliza o mesmo critério de Fisher-Mottlau, que foi inicialmente feito por Innes^[32]. O terceiro procedimento, o de Dessorção, que foi o realizado para a obtenção dos resultados a serem apresentados, utiliza o mesmo procedimento gravimétrico,

com reutilizações da sílica várias vezes (multi-ponto-final), utilizando o mesmo critério de detecção do ponto final.

O primeiro procedimento, de Fisher-Mottlau, foi avaliado e percebeu-se que este consistia em uma mistura contínua com agitação magnética e sem a aquisição de multi-ponto-final. Além disso, esse procedimento tem o inconveniente de se aplicar somente a partículas com diâmetro grande, pois se as partículas fossem pequenas, nem todas estariam envolvidas na agitação e poderiam ficar aderidas na parede.

Já o procedimento de Daniela, utilizando como líquido, isopropanol ou água, permitiu que houvesse um período de evaporação a partir do frasco e então as partículas eram misturadas completamente (com agitação manual) para obter um equilíbrio com todo o excesso de líquido presente nos aglomerados. Porém, este procedimento apresenta algumas desvantagens como:

- consumo de um tempo longo (várias horas) para a determinação;
- o passo de evaporação envolve a exposição ao ar úmido do laboratório, permitindo uma adsorção dessa mistura, ao isopropanol ou à água;
- o uso de várias gotas de isopropanol (ou outro líquido), requer um tempo de evaporação maior do que poderia ser possível, caso se usasse adições de pequenas gotas;
- nenhum procedimento especial foi usado para coletar as partículas aglomeradas na superfície; poucas são visíveis, pois as outras estão sob a superfície visível, no topo das partículas.

2. OBJETIVOS

Este projeto tem por objetivo global desenvolver um procedimento relativamente rápido e confiável, de baixo custo, para a determinação das características de sílicas cromatográficas do tipo HPLC, principalmente do valor de volume específico de poros (V). Isto porque a aparelhagem que faz a análise destas características tem um custo muito alto e, além disso, a análise é bastante demorada, principalmente quando a demanda é grande, como ocorre aqui no Instituto de Química da Unicamp.

Depois de desenvolvido o método, os valores obtidos com o novo procedimento serão comparados com os valores correspondentes, obtidos a partir do procedimento convencional de adsorção de N_2 e intrusão de Hg.

O método como sistema de medição também será avaliado por meio de um método específico visando averiguar a capacidade de reprodução do procedimento em qualquer laboratório por qualquer pessoa treinada.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes

3.1.1. Solventes

- Água deionizada, sistema Milli-Q Plus, Millipore
- Etanol grau analítico, Merck
- Isopropanol para cromatografia, Merck

3.1.2. Sílicas cromatográficas

As características providenciadas pelos fabricantes das sílicas utilizadas neste trabalho encontram-se especificadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Características das sílicas utilizadas, segundo dados dos fabricantes.

Tipos de Sílica	Especificações				
	Diâmetro médio de partícula (μm)	Área superficial específica s_{ABET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poro (mL g^{-1})	Diâmetro médio de poros (nm)	Forma ^a
Polygosil 100-7 (Macherey-Nagel)	7	300	1,00	10	I
Kromasil 100-5 (Eka Nobel)	5	330	0,89	10	S
Davisil 150-10 (Alltech)	10	350	1,20	15	I
Davisil 150-200 (Alltech)	200	300	1,20	15	I
Rainin 100-5 (Varian)	5	195	0,60	10	S
Rainin 100-10 (Varian)	10	200	0,55	10	S

^a I= irregular e S = esférica

3.2. Equipamentos

- Agitador magnético, Corning, modelo PC-351
- Agitador Vórtex, Phoenix, modelo AP 56
- Balança Analítica (sensibilidade de 0,0001 g), Fisher Scientific, modelo A-250
- Estufa, Yamato, modelo ADP 21
- Medidor da área superficial, Micromeritics, modelo ASAP-2010
- Medidor de volume de poros, Micromeritics, modelo Porosizer 9320 V2.04

3.3. Procedimentos

3.3.1. Procedimento de Daniela

Inicialmente, pesou-se cada peça do conjunto separadamente: tampas e frascos de vidro. Secou-se a sílica na estufa por aproximadamente 24 horas a 140 °C, transferindo-a logo em seguida para o dessecador para resfriá-la. Após esta estar fria, transferiu-se para o frasco CL, pesando o conjunto por diferença e obtendo assim a massa de sílica seca ($m^{\circ}_{SiO_2}$). Em seguida, adicionou-se, com uma pipeta Pasteur, uma quantidade de álcool isopropílico até que a formação de aglomerados fosse visível. Logo após isso, pesou-se todo o conjunto e com isso, verificou-se a massa de álcool adicionada.

Como a quantidade de isopropanol estava em excesso, deixou-se o frasco que continha a sílica na posição vertical e aberto para que pudesse ocorrer a evaporação do álcool. Depois o frasco foi fechado, agitado, verificado se havia a presença ou não de aglomerados, e pesado. Se ainda houvesse aglomerados, o frasco era deixado novamente aberto e depois de um tempo, o procedimento de fechar, agitar, pesar e observar a presença de aglomerados era repetido. Esse procedimento foi feito até não se observar mais aglomerados na sílica, para determinar a quantidade dessorvida. Com estes dados, calculou-se o volume de poros da sílica analisada.

3.3.2. Procedimento com umidade controlada

Inicialmente, pesou-se cada peça do conjunto separadamente: tampas e frascos de cintilação líquida (CL). Secou-se a sílica na estufa por aproximadamente 24 horas a 140 °C, transferindo-a logo em seguida para o dessecador para resfriá-la. Após esta estar fria, transferiu-se para o frasco CL, pesando o conjunto por diferença e obtendo assim a massa de sílica seca

($m^{\circ}_{SiO_2}$). Em seguida, adicionou-se, com uma pipeta Pasteur, uma quantidade de água até que a formação de aglomerados fosse visível. Logo após isso, pesou-se todo o conjunto e com isso, verificou-se a massa de água adicionada.

O frasco contendo a sílica molhada foi deixado na posição vertical dentro do “aquário” (cela de acrílico - Figura 3.1) que tinha a umidade pré-determinada e pesado periodicamente durante algumas semanas, até que o patamar fosse atingido, para determinar a quantidade de água evaporada. Com estes dados, calculou-se o volume de poros da sílica analisada.

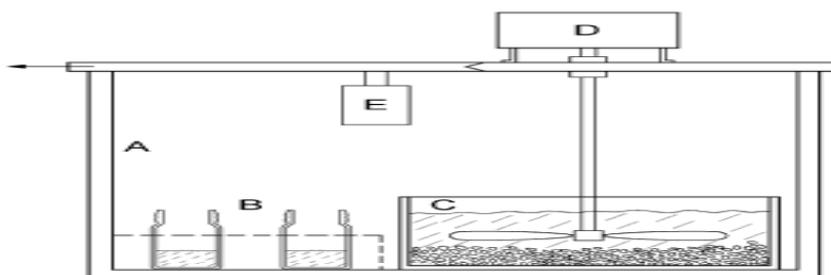


Figura 3.1. Esquema da cela de acrílico com umidade controlada (A), onde B são os frascos contendo as sílicas, C é feito de um galão de vidro que contém uma solução de NaCl para manter a umidade em 75% RH ou água pura para manter a umidade em 100% RH, D é o agitador mecânico que permite a umidade ser controlada e E é o circulador de ar.

3.3.3. Procedimento de Dessorção

Inicialmente, pesou-se cada peça do conjunto separadamente: tampas, barra de agitação e erlenmeyer de 50 mL. Secou-se a sílica na estufa por aproximadamente 24 horas à 140 °C, transferindo-a logo em seguida para o dessecador para resfriá-la. Após esta estar fria, transferiu-se para o erlenmeyer, pesando o conjunto por diferença e obtendo assim a massa de sílica seca ($m^{\circ}_{SiO_2}$). Em seguida, o conjunto foi levado até o agitador magnético e adicionou-se, gota a gota, com agitação e auxílio de uma microbureta, isopropanol (ou etanol) até que a formação de aglomerados fosse visível (em excesso para começar a corrida). A massa de álcool adicionada foi pesada. Após isso, o erlenmeyer ficou em agitação, sendo pesado periodicamente à medida que a evaporação acontecia, até que a presença de aglomerados não fosse mais observada. Isso indicava o ponto final e com este valor se determinou o volume de poros. Após

isso, adicionava-se mais álcool e a dessorção ocorria. O esquema encontra-se mostrado na figura abaixo.

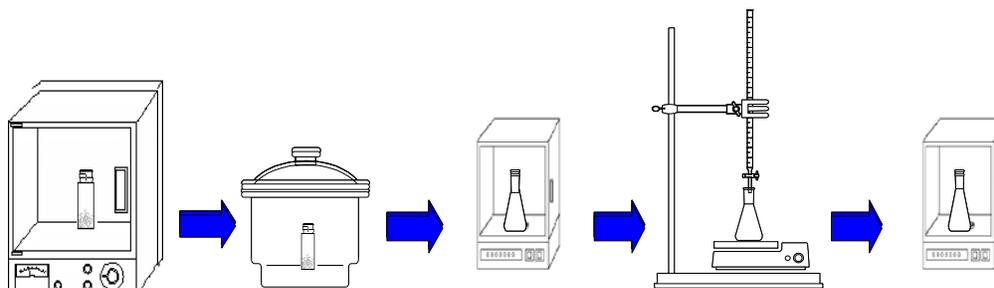


Figura 3.2. Esquema do procedimento de Dessorção.

3.3.4. Procedimento para avaliação do sistema

O procedimento 3.3.3 foi passado para 3 operadores diferentes e estas fizeram as análises de 4 sílicas diferentes, repetindo cada uma 3 vezes. As análises foram feitas em diferentes dias.

3.4. Caracterização físico-química das sílicas cromatográficas

Determinou-se a área superficial específica (sA), diâmetro de poro médio (d_{poro}) e volume de poro específico (sV) das sílicas, a partir da isoterma de adsorção de nitrogênio a 77 K obtidas em um equipamento Micromeritics (ASAP - 2010).

Determinou-se a área específica de poros (sA), diâmetro de poro médio (d_{poro}) e volume de poro específico (sV) de algumas sílicas, a partir da isoterma de intrusão de mercúrio obtidas em um equipamento Micromeritics (Poresizer – 9320 V2.04).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Determinação do valor do volume específico de poros da sílica usando o procedimento desenvolvido no LabCrom anteriormente por Daniela

Demonstração do cálculo realizado para determinar o valor do volume de poros: pega-se a menor massa que contém os aglomerados:

$$m_a - m_b = m_c \tag{1.11}$$

Onde:

m_a = massa do tubo+ SiO₂+álcool;

m_b = massa do tubo+ SiO₂;

m_c = massa do álcool.

densidade do álcool= 0,785 g/mL (25°C) para isopropanol e 0,795 g/mL para etanol

$$d=m/V \rightarrow V= m/d \tag{1.11} \quad V_{\text{ÁLCOOL}} = m_c/d \rightarrow sV = V_{\text{ÁLCOOL}}/m_{\text{SÍLICA}}$$

Todas análises seguirão o mesmo procedimento para calcular o volume de poros, supondo-se que a densidade do líquido dentro dos poros é igual à densidade fora.

O ponto-final foi detectado pela visualização da presença ou não de aglomerados. Enquanto era verificada a presença de aglomerados, a pesagem continuava. No momento em que não se verificava mais a presença de aglomerados, o valor de massa anterior, que ainda continha aglomerados, era usado para calcular o valor de sV .

As Tabelas 4.1 e 4.2 ilustram os dados obtidos com duas das sílicas, sendo que estes dados também são mostrados na Figura 4.1.

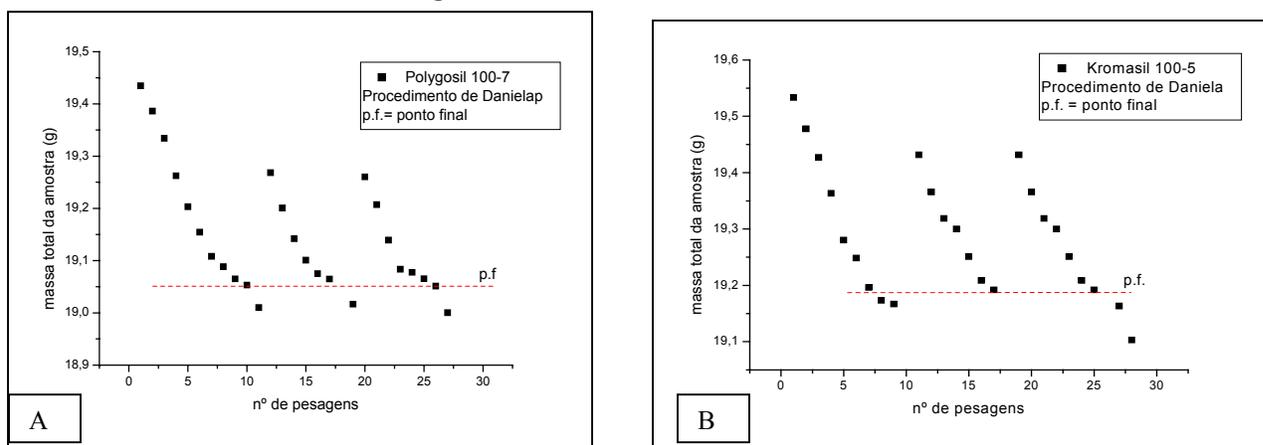


Figura 4.1. Isotermas de dessorção, utilizando o procedimento de Daniela para as sílicas: A) Polyosil 100-7 e B) Kromasil 100-5.

Tabela 4.1. Valores obtidos nas análises feitas com o procedimento de Daniela para a **Sílica Polygosil (100-7)**

	Tubo 1	Tubo 2
Massa Frasco + Tampa (A)	16,4134	17,3120
Massa Sílica (B)	1,4899	0,9758
Massa A+B (C)	17,9037	18,2878
Massa C + álcool (D)	19,4346	19,3999
	19,3862	19,3449
	19,3340	19,3140
	19,2623	19,2733
	19,2030	19,1914
	19,1543	19,0807
	19,1082	19,0711
	19,0883	19,0540
	19,0649	19,0477
sV (mL/g)	0,999	0,998
	19,0530* (sem aglomerados)	19,0293* (sem aglomerados)
	19,0101	19,0091
	19,2683	19,3819
	19,2006	19,3514
	19,1420	19,2775
	19,1009	19,1470
	19,0750	19,0706
	19,0645	19,0491
sV (mL/g)	0,999	1,000
	19,0458* (sem aglomerados)	19,0291
	19,0166	
	19,2602	
	19,2070	
	19,1392	
	19,0834	
	19,0776	
	19,0652	
sV (mL/g)	0,999	
	19,0510* (sem aglomerados)	
	19,0002	
sV médio (mL/g)	0,999	0,999 ± 0,001

Tabela 4.2. Valores obtidos nas análises feitas com o procedimento de Daniela para a Sílica
Kromasil (100-5)

	TUBO 1	TUBO 2
Massa Frasco + Tampa (A)	16,8759	16,5341
Massa Sílica (B)	1,5145	1,5874
Massa A+B (C)	18,3904	18,1215
Massa C + álcool (D)	19,8321	19,5334
	19,6742	19,4778
	19,6404	19,4270
	19,5723	19,3634
	19,5561	19,2802
	19,4418	19,2485
	19,4192	19,1960
	19,3968	19,1733
	19,3826	19,1667
sV (mL/g)	0,839	0,844
	19,3716* (sem aglomerados)	19,1535* (sem aglomerados)
	19,5391	19,4314
	19,4780	19,3655
	19,4091	19,3187
	19,4581	19,3001
	19,4091	19,2509
	19,3983	19,2086
	19,3805	19,1921
sV (mL/g)	0,838	0,865
	19,3494* (sem aglomerados)	19,1396* (sem aglomerados)
	19,5344	19,3696
	19,5036	19,3395
	19,4668	19,2964
	19,4546	19,2446
	19,4431	19,2063
	19,4056	19,19
	19,3916	19,1980
sV (mL/g)	0,847	0,869
	19,3535* (sem aglomerados)	19,1830* (sem aglomerados)
	19,5460	19,1631
	19,5370	19,1029
	19,5291	
	19,5005	
	19,4840	
	19,4670	
	19,4465	
	19,4312	
	19,4200	
	19,3900	
sV (mL/g)	0,846	
sV médio (mL/g)	0,84 ± 0,005	0,86 ± 0,01

A Tabela 4.3 sumariza os valores obtidos.

Tabela 4.3. Valores médios de volume de poro obtidos para as sílicas estudadas.

Sílica	Volume de Poros (sV) (mL/g)
Polygosil (100-7)	0,999 ± 0,0008
Kromasil (100-5)	0,85 ± 0,08

Os valores obtidos (utilizando isopropanol) para estas sílicas e contidos na Tabela 4.3 mostraram-se bastante repetitíveis, pois várias análises foram feitas e os valores encontrados se mostraram bastante coerentes. Por isso, buscando-se verificar a influência da umidade, uma nova série de medidas foi feita, em ambientes com umidades diferentes (75% e 100% de umidade relativa - RH) para comprovar se este valor se modifica ou não, conforme a umidade. Neste caso, usou-se água.

4.2. Determinação do valor do volume específico de poros da sílica usando ambientes com umidades relativas controladas

Procurou-se verificar a influência da umidade nos valores encontrados de volume de poros, para as duas sílicas estudadas anteriormente. Com isso em mente, serão apresentados, nas Tabelas 4.4 e 4.5 e na Figura 4.2 os valores encontrados para essas, utilizando para isso a água.

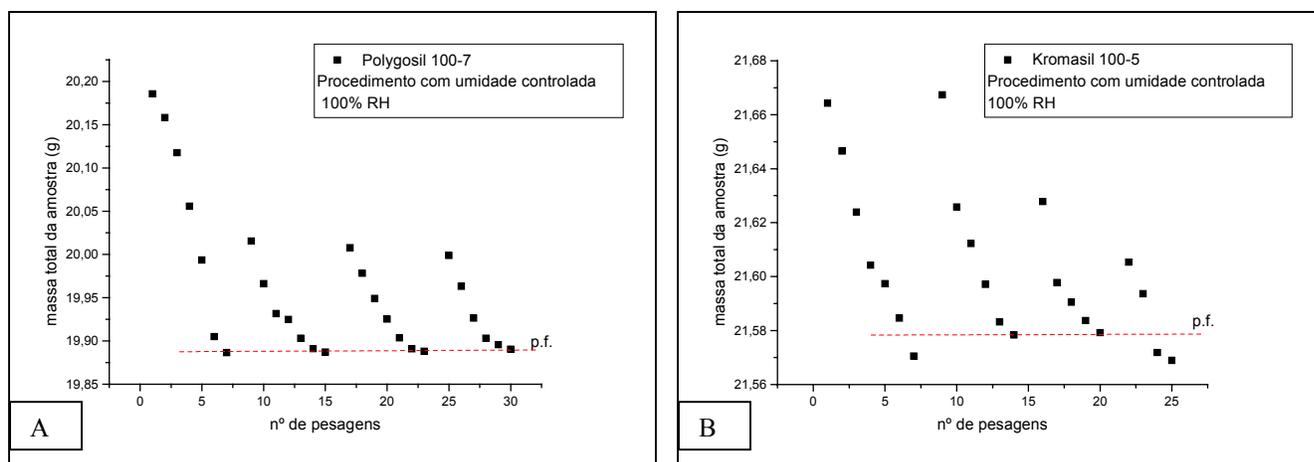


Figura 4.2. Isotermas de dessorção, utilizando o procedimento com umidade de 100% RH para as sílicas: A) Polygosil 100-7 e B) Kromasil 100-5.

Tabela 4.4. Valores obtidos com o procedimento de umidade controlada (100% RH) para a **Sílica Polygosil (100-7)**

	TUBO 1	TUBO 2
Massa Frasco + Tampa (A)	16,4530	16,4562
Massa Sílica (B)	1,9194	1,4484
Massa A+B (C)	18,3724	17,9046
Massa C + álcool (D)	20,1856	19,1481
	20,1583	19,1255
	20,1176	19,1078
	20,0558	19,0826
	19,9935	19,0741
	19,9050	19,0697
	19,8865	19,0489
sV (mL/g)	1,005	1,006
	19,8558* (sem aglomerados)	19,0179* (sem aglomerados)
	20,0156	19,1076
	19,9661	19,0867
	19,9315	19,0787
	19,9248	19,0719
	19,9031	19,0678
	19,8911	19,0589
	19,8871	19,0480
sV (mL/g)	1,005	1,006
	19,8721* (sem aglomerados)	19,0305* (sem aglomerados)
	20,0078	19,1005
	19,9782	19,0900
	19,9491	19,0839
	19,9253	19,0795
	19,9036	19,0690
	19,8910	19,0650
	19,8880	19,0475
sV (mL/g)	1,006	1,005
	19,8712* (sem aglomerados)	19,0402* (sem aglomerados)
	19,9987	19,0995
	19,9632	19,0725
	19,9264	19,0659
	19,9031	19,0611
	19,8956	19,0559
	19,8905	19,0470
sV (mL/g)	1,008	1,005
sV médio (mL/g)	1,006 ± 0,001	1,006 ± 0,0006

Tabela 4.5. Valores obtidos com o procedimento de umidade controlada (100% RH) para a **Sílica Kromasil (100-5)**

	TUBO 1	TUBO 2
Massa Frasco + Tampa (A)	16,8883	16,8850
Massa Sílica (B)	1,7475	2,8218
Massa A+B (C)	18,6358	19,7068
Massa C + álcool (D)	19,9471	21,6643
	19,9236	21,6465
	19,8921	21,6239
	19,8698	21,6042
	19,8463	21,5974
	19,8188	21,5846
	19,8022	21,5705
sV (mL/g)	0,851	0,841
	19,7963* (sem aglomerados)	21,5630* (sem aglomerados)
	19,9038	21,6674
	19,8830	21,6258
	19,8630	21,6122
	19,8476	21,5971
	19,8151	21,5832
	19,8075	21,5783
sV (mL/g)	0,854	0,845
	19,7931* (sem aglomerados)	21,5588* (sem aglomerados)
	19,8971	21,6278
	19,8735	21,5978
	19,8557	21,5905
	19,8263	21,5837
	19,8072	21,5792
sV (mL/g)	0,854	0,845
	19,9285* (sem aglomerados)	21,5646* (sem aglomerados)
	19,8822	21,6053
	19,8439	21,5936
	19,8192	21,5718
	19,8096	21,5689
sV (mL/g)	0,856	0,841
sV médio (mL/g)	0,854 ± 0,002	0,843 ± 0,002

Depois da verificação dos valores de volume de poros com a umidade de 100 %, partiu-se para a verificação destes, mudando a umidade para 75 %. Na Tabela 4.6, os valores estão apresentados.

Tabela 4.6. Valores obtidos com o procedimento de umidade controlada (75 % RH) para as **Sílica Kromasil (100-5) e Polygosil (100-7)**

	Kromasil (100-5)	Polygosil (100-7)
Massa Frasco + Tampa (A)	16,8883	16,9182
Massa Sílica (B)	1,7475	1,2590
Massa A+B (C)	18,6358	18,1772
Massa C + álcool (D)	19,9471	20,1623
	19,9236	19,6754
	19,8698	19,4528
	19,8463	19,4156
	19,8188	19,3974
	19,8022	19,3923
sV (mL/g)	0,851	0,965
	19,7963* (sem aglomerados)	19,3454* (sem aglomerados)
	19,8630	19,4401
	19,8476	19,4229
	19,8151	19,4113
	19,8075	19,3994
sV (mL/g)	0,854	0,971
	19,7931* (sem aglomerados)	19,3764* (sem aglomerados)
sV médio (mL/g)	0,868 ± 0,002	0,968 ± 0,004

Em todas as análises realizadas, nestes dois procedimentos, se procurava fazer uma nova adição do solvente escolhido na sílica que já estava sendo utilizada, no momento em que não se verificava mais a presença de aglomerados, sendo que no início um grande excesso era requerido. Isso permitiu a obtenção dos dados para calcular o sV , mas não foi possível construir a isoterma cinética, pois como a massa continuava decrescendo até chegar próximo ao valor inicial (massa de sílica seca), demandaria um tempo bastante longo. Em uma das séries, no ambiente com 75 % de RH com Kromasil, continuou-se fazendo a análise até que ela dessorvesse totalmente. Isso levou mais de um mês. A isoterma de dessorção encontra-se na Figura 4.3.

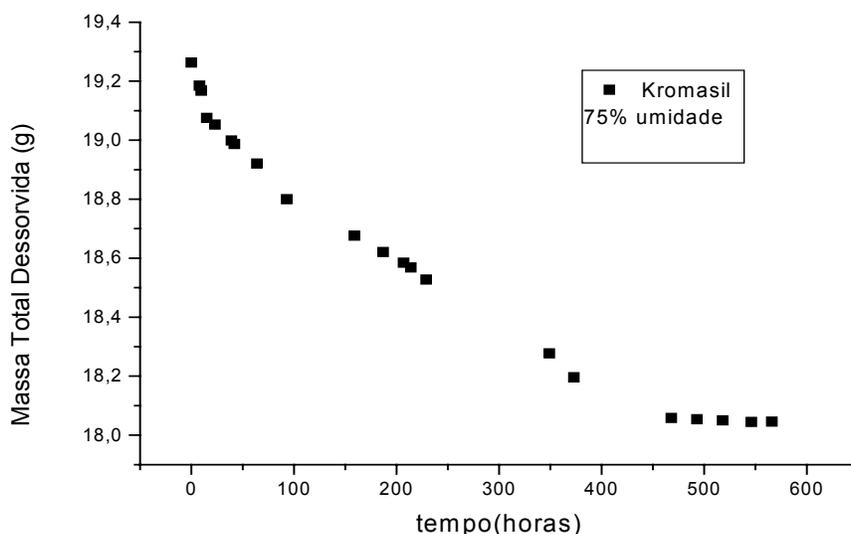


Figura 4.3. Isoterma de dessorção encontrada para a sílica Kromasil com 75 % de RH. Apresentam-se os valores obtidos para as duas sílicas, nas diferentes umidades, na Tabela 4.7.

Tabela 4.7. Valores obtidos com o procedimento de umidade controlada para as **Sílicas Kromasil (100-5) e Polygosil (100-7)** comparados com os valores fornecidos pelo ASAP

	sV (mL g ⁻¹) 100 % RH	sV (mL g ⁻¹) 75 % RH	sV (mL g ⁻¹) ASAP
Kromasil	0,855 ± 0,001	0,868 ± 0,002	0,89
Polygosil	0,993 ± 0,006	0,968 ± 0,004	1,02

Pela comparação destes valores com os valores obtidos pelo aparelho ASAP, verifica-se que o ambiente de 100 % RH apresentou melhores valores com a Sílica Polygosil e o ambiente de 75 % RH foi melhor com a Sílica Kromasil.

Na seqüência dos trabalhos, procurou-se fazer determinações no ambiente com 100 % de umidade relativa com sílicas de diâmetro de poro maiores. Esta análise se mostrou bastante lenta (cerca de um mês). Os valores encontrados são apresentados na Tabela 4.8. As isotermas cinéticas obtidas para as respectivas sílicas são mostradas na Figura 4.4.

Usando os ambientes com umidade controlada verifica-se que os valores encontrados de volume de poros estão condizentes com os valores encontrados pela técnica de dessorção com nitrogênio. Mas isso não era esperado, pois um procedimento de evaporação (dessorção) é

fundamentalmente fraco em ambiente de 100 % RH, pois se esperaria que a taxa de adsorção e a de dessorção fossem praticamente iguais e com isso não deveria ocorrer a dessorção. Isto talvez não ocorreu, porque no momento em que se abre o dessecador, o ar úmido do ambiente entra no dessecador e com a utilização de um medidor de umidade, verificou-se que o ambiente estava com a umidade em 95 % RH. Com isso ocorreu a dessorção mostrada na Figura 4.4. e na Tabela 4.8.

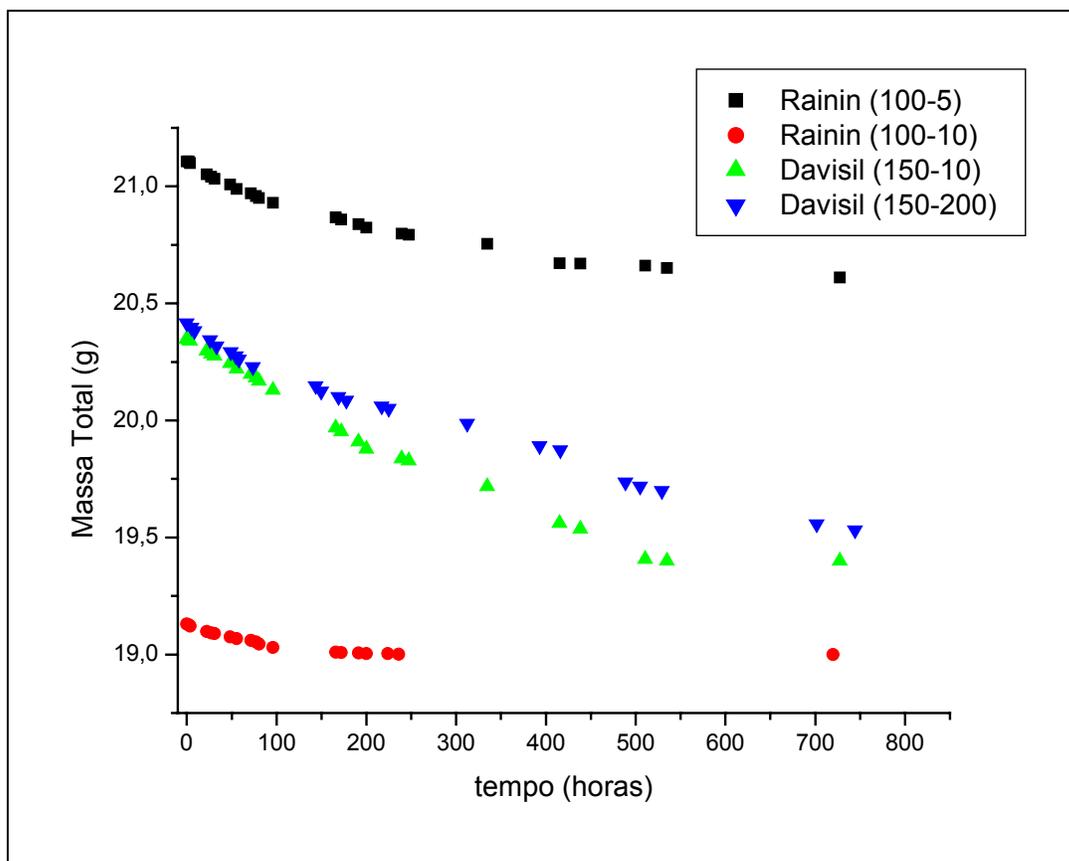


Figura 4.4. Isotermas de dessorção obtidas para as sílicas maiores em 95% RH.

Tabela 4.8. Resultados obtidos de sV para as sílicas maiores em ambientes com 100 % RH

Tempo (min.)	Rainin 100-5	Rainin 100-10	Davisil 150-10	Davisil 150-200
0	21,107	19,13	20,3485	20,4162
125	21,1065	19,1277	20,3447	--
225	21,0997	19,1207	20,3396	--
300	--	--	--	20,3968
510	--	--	--	20,3823
1335	21,0518	19,0984	20,2966	--
1555	--	--	--	20,3432
1635	21,041	19,0918	20,2843	--
1845	21,0331	19,0889	20,2756	--
1990	--	--	--	20,3183
2890	21,0078	19,0748	20,243	--
2935	--	--	--	20,293
3290	--	--	--	20,2751
3325	20,9896	19,0671	20,22	--
3495	--	--	--	20,2605
4270	20,9706	19,0597	20,1967	--
4425	--	--	--	20,2287
4625	20,9592	19,0534	20,1826	--
4830	20,9498	19,0439	20,1679	--
5760	20,9302	19,0299	20,1295	--
8615	--	--	--	20,1473
8975	--	--	--	20,1243
9950	20,8676	19,0095	19,9678	--
10140	--	--	--	20,1009
10310	20,859	19,0078	19,9522	--
10665	--	--	--	20,0855
11475	20,8381	19,0073	19,909	--
12000	20,8231	19,0035	19,8789	--
13020	--	--	--	20,0609
13440	--	19,0034	--	--
13500	--	--	--	20,0514
14160	--	19,0006	--	--
14355	20,7982	--	19,8365	--
14835	20,7939	--	19,828	--
18740	--	--	--	19,9868
20075	20,7542	--	19,717	--
23580	--	--	--	19,8911
24915	20,672	--	19,5602	--
24960	--	--	--	19,8744
26295	20,6695	--	19,5361	--
29310	--	--	--	19,7362
30300	--	--	--	19,7193
30645	20,6617	--	19,4064	--
31740	--	--	--	19,6997
32085	20,6509	--	19,3994	--
42100	--	--	--	19,5579
43200	--	19	--	--
43650	20,6103	--	19,3992	--
44655	--	--	--	19,532
Volume de Poros (cm^3g^{-1})	<u>0,656</u>	<u>0,503</u>	<u>1,116</u>	<u>1,096</u>

Concluída esta nova etapa, com a utilização das sílicas com diâmetros maiores, a Tabela 4.9 apresenta os valores obtidos.

Tabela 4.9. Valores de volume específico de poros obtidos pelo ASAP e pelo procedimento com umidade controlada para as sílicas com diâmetros maiores estudadas.

	sV (mL g⁻¹) ASAP	sV (mL g⁻¹) RH controlado
Rainin (100-5)	0,55	0,65
Rainin (100-10)	0,50	0,50
Davisil (150-10)	1,14	1,12
Davisil (150-200)	1,02	1,10

Usando os ambientes com umidade controlada verifica-se que há uma grande variação nos valores encontrados de volume de poros. Com a sílica Polygosil, os resultados são melhores do que os obtidos com a Kromasil, que apresentou todos os valores abaixo de 0,88 cm³/g. Como o procedimento não estava apresentando a repetibilidade desejada, ter-se-ia que investigar um outro procedimento. Observou-se também que os valores obtidos pelo aparelho ASAP-2010, são condizentes com os fornecidos pelos fabricantes.

4.3. Determinação do valor do volume de poros da sílica usando o procedimento de Dessorção

A parte experimental do procedimento não foi realizada da mesma forma como descrita por Fisher e Mottlau ^[31], devido à dificuldade de conseguir montar um aparato como o utilizado por estes pesquisadores. Além disso, pode-se citar como inconveniente o fato de neste procedimento se usar volumetria, que acarreta mais erros do que a gravimetria. A utilização da gravimetria é uma vantagem, pois os erros ficam minimizados.

Iniciou-se o teste de Dessorção com as sílicas Kromasil e Polygosil e não se conseguiu nenhum resultado. Chegou-se à conclusão de que, como especificado no artigo ^[31], este procedimento não pode ser aplicado a partículas finas. Partiu-se então em busca de outras sílicas,

verificando assim, a melhor faixa aplicável para a determinação do volume de poros, usando este método.

Os valores obtidos com este procedimento, para duas sílicas Rainin, utilizando dois solventes diferentes, etanol e isopropanol, são apresentados nas Tabelas 4.10 e 4.11 e na Figura 4.5.

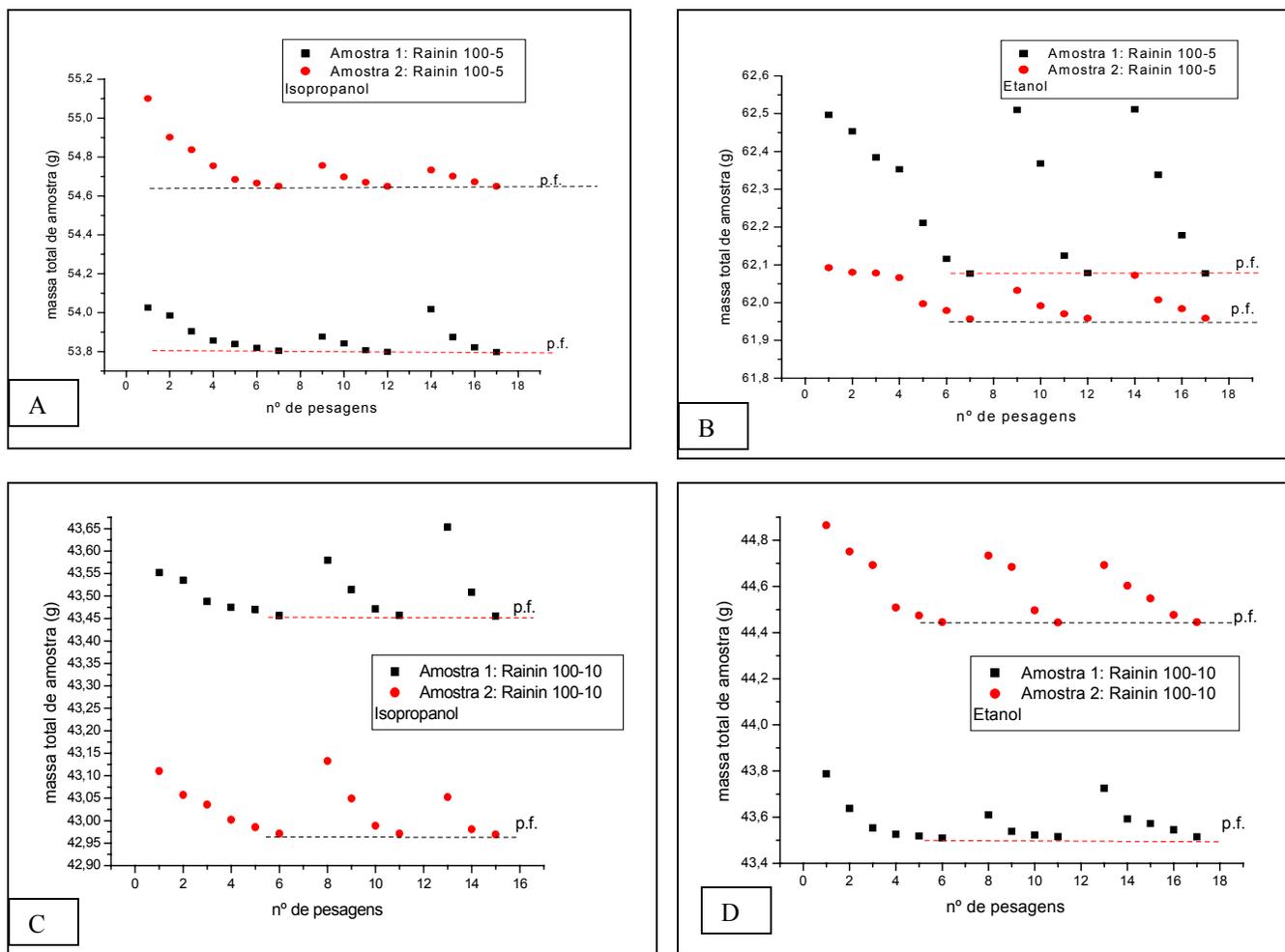


Figura 4.5. Isothermas de dessorção para as sílicas Rainin 100-5 (A e B) e Rainin 100-10 (C e D). A e C com isopropanol e B e D com etanol.

Tabela 4.10. Valores obtidos com o procedimento de Dessorção, utilizando isopropanol e etanol, para a sílica **Rainin (100-5)**.

	Isopropanol	Isopropanol	Etanol	Etanol
Massa FRASCO (F)	41,1541	34,3420	49,2998	49,2965
Massa TAMPA (T)	4,7900	4,3346	4,8863	4,8865
Massa PEIXE (P)	5,6548	4,0695	4,4742	4,4745
Massa F+T+P	51,5989	42,7461	58,6603	58,6575
Massa SÍLICA	1,5425	1,3358	2,3809	2,3015
Massa TOTAL	53,1414	44,0819	61,0412	60,959
Massa TOTAL+ÁLCOOL	54,0261	45,1011	62,4971	62,0923
	53,9853	44,9016	62,4535	62,0805
	53,9039	44,8369	62,3843	69,0786
	53,8564	44,7548	62,3529	62,0659
	53,8389	44,6851	62,2112	61,9969
	53,8192	44,6661	62,1162	61,9793
	53,8047	44,6500	62,0769	61,9567
sV (mL/g)	0,548	0,542	0,551	0,549
(sem aglomerados)	53,8047*	53,6453*	61,7447*	61,8793*
+ álcool	53,8764	44,7559	62,5102	62,0324
	53,8421	44,6971	62,3679	61,9915
	53,8070	44,6699	62,1245	61,9703
	53,7981	44,6495	62,0783	61,9589
sV (mL/g)	0,542	0,542	0,551	0,550
(sem aglomerados)	53,7365*	44,6447*	61,9879*	61,8997*
+ álcool	54,0173	44,7325	62,5114	62,0723
	53,8736	44,7011	62,3381	62,0072
	53,8217	44,6719	62,1781	61,9839
	53,7972	44,6489	62,0774	61,9585
sV (mL/g)	0,542	0,541	0,551	0,550
(sem aglomerados)	53,7215*	53,7215*	61,9572*	61,8993*
sV médio (mL/g)	0,544 ± 0,003	0,542 ± 0,0006	0,551	0,549 ± 0,0006

Tabela 4.11. Valores obtidos com o procedimento de Dessorção, utilizando isopropanol e etanol, para a sílica **Rainin (100-10)**.

	Isopropanol	Isopropanol	Etanol	Etanol
Massa FRASCO	34,3427	34,9390	31,0627	31,0679
Massa TAMPA	4,3350	4,4090	4,8034	4,8035
Massa PEIXE	3,1686	7,7000	4,4882	4,4880
Massa F+T+p	41,8472	47,0480	40,3543	40,3590
Massa SÍLICA	1,1524	1,3752	2,2630	2,2052
Massa TOTAL	42,9987	48,4232	42,6173	42,5646
Massa TOTAL+ETANOL	43,5524	49,1105	43,7877	43,8650
	43,5352	49,0572	43,6377	43,7511
	43,4879	49,0359	43,5531	43,6924
	43,4751	49,0021	43,5262	43,5086
	43,4696	48,9853	43,5187	43,4736
	43,4564	48,9711	43,5093	43,4452
sV (mL/g)	0,5060	0,508	0,505	0,505
(sem aglomerados)	43,4170*	48,9589*	43,4868*	43,4306*
+ álcool	43,5799	49,1327	43,6098	43,7340
	43,5146	49,0493	43,5384	43,6841
	43,4713	48,9887	43,5226	43,4967
	43,4570	48,9709	43,5160	43,4439
sV (mL/g)	0,5060	0,507	0,503	0,505
(sem aglomerados)	43,3986*	48,9603*	43,4830*	43,4298*
+ álcool			43,7254	43,6924
			43,5922	43,6032
	43,6533	49,0522	43,5724	43,5473
	43,5084	48,9811	43,5454	43,4767
	43,4550	48,9692	43,5147	43,4446
sV (mL/g)	0,5044	0,506	0,502	0,505
(sem aglomerados)	43,4119*	48,9583*	43,4903*	43,4315*
sV médio (mL/g)	0,506 ± 0,009	0,507 ± 0,001	0,503 ± 0,002	0,505

A pequena diferença entre os resultados obtidos a partir dos dois álcoois deve ser devido a incertezas nas suas densidades, pois não houve qualquer controle ou medidas da temperatura, apenas considerando a temperatura ambiente do laboratório.

Duas outras sílicas também foram estudadas e seus valores encontram-se nas Tabelas 4.12 e 4.13 e na Figura 4.6.

Tabela 4.12. Valores obtidos com o procedimento de Dessorção, utilizando isopropanol e etanol, para a sílica **Davisil (150-10)**.

	Isopropanol	Etanol
Massa FRASCO	34,3424	49,2964
Massa TAMPA	4,7982	4,8061
Massa PEIXE	5,6580	4,4850
Massa F+T+p	44,7886	58,5875
Massa SÍLICA	1,4803	1,3940
Massa TOTAL	46,2689	59,9815
Massa TOTAL+ÁLCOOL	48,1244	61,6857
	47,9320	61,3643
	47,7529	61,2660
	47,6117	61,2258
	47,5589	61,2039
sV (mL/g)	1,1101	1,111
(sem aglomerados)	47,4576*	61,1920*
+ álcool	47,8962	62,0878
	47,8268	61,9182
	47,6853	61,3062
	47,6029	61,2585
	47,5742	61,2337
	47,5578	61,2058
sV (mL/g)	1,1091	1,111
(sem aglomerados)	47,4915*	61,1043*
+ álcool	48,0013	
	47,8732	
	47,8014	
	47,7337	
	47,6476	
	47,5929	
	47,5593	
sV (mL/g)	1,1105	
(sem aglomerados)	47,5267*	
sV médio (mL/g)	1,110 ± 0,0007	1,111

Tabela 4.13. Valores obtidos com o procedimento de Dessorção, utilizando isopropanol e etanol, para a sílica **Davisil (150-200)**

	Isopropanol	Etanol
Massa FRASCO	34,9931	31,0664
Massa TAMPA	4,9489	5,0417
Massa PEIXE	4,0700	4,4668
Massa F+T+p	44,0120	40,5749
Massa SÍLICA	1,6291	1,6953
Massa TOTAL	45,6411	42,2702
Massa TOTAL+ETANOL	47,2870	43,9029
	47,2244	43,8356
	47,1732	43,7902
	47,1131	43,7678
	47,0785	43,7564
sV (mL/g)	1,1240	1,1097
(sem aglomerados)	46,9680*	43,7374*
	47,6935	43,8476
	47,2324	43,8028
	47,1343	43,7712
	47,0809	43,7579
sV (mL/g)	1,1259	1,1108
(sem aglomerados)	43,0348*	43,7245*
+ álcool	47,2250	43,8427
	47,1592	43,7869
	47,1033	43,7609
	47,0791	43,7570
sV (mL/g)	1,1245	1,1101
(sem aglomerados)	47,0410*	43,7359*
+ álcool	47,2513	
	47,1759	
	47,1422	
	47,1096	
	47,0779	
sV (mL/g)	1,1235	
sV médio (mL/g)	1,125 ± 0,001	1,110 ± 0,0006

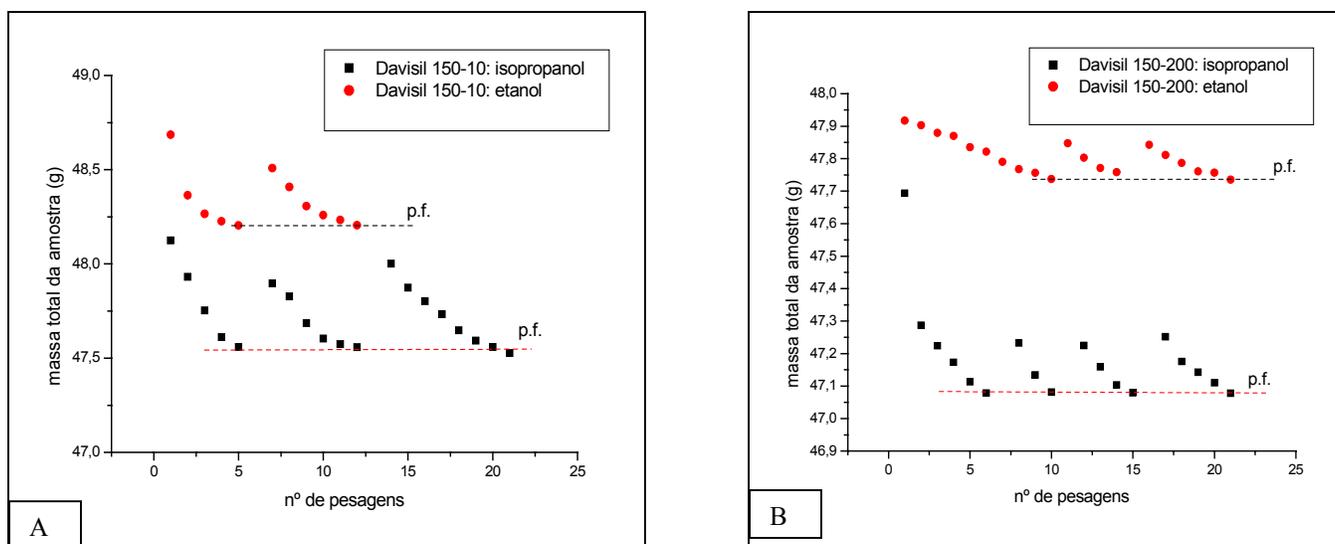


Figura 4.6. Isotermas de dessorção para as sílicas Davisil 150-10 (A) e Davisil 150-200 (B).

Os valores apresentados na Tabela 4.14 mostram que os valores de volume de poros, obtidos pela técnica desenvolvida, tanto com o etanol quanto com o isopropanol, são bem equivalentes aos obtidos pela isoterma de nitrogênio (fornecida pelo aparelho ASAP 2010). Pode-se então dizer que este método analítico determina valores de volume de poros com uma boa exatidão, para ambos os líquidos.

Tabela 4.14. Valores de volume específico de poros obtidos pelo ASAP e pelo procedimento de Dessorção para as sílicas estudadas

Líquido	sV (mL g ⁻¹) Dessorção		sV (mL g ⁻¹) ASAP
	Etanol	Isopropanol	
Rainin (100-5)	0,55 ± 0,0008	0,543 ± 0,004	0,55
Rainin (100-10)	0,50 ± 0,001	0,506 ± 0,001	0,50
Davisil (150-10)	1,111	1,110 ± 0,0007	1,13
Davisil (150-200)	1,110 ± 0,0006	1,125 ± 0,001	1,02

4.4. Determinação dos valores de sV, utilizando o Procedimento MSE

Nesta etapa, procurou-se fazer uso de uma ferramenta muito utilizada em indústrias, que permite avaliar a capacidade de uma técnica, para medir uma característica específica, que é

chamada de MSE, Avaliação de Sistemas de Medição (Measurement Systems Evaluation).

A MSE identifica se um sistema de medição é suficientemente sensível para distinguir entre a variação da medição e variação do produto.

A variação da medida depende de alguns componentes-chaves, tais como a estabilidade (consistência da medida ao longo do tempo), discriminação (precisão do sistema de medição e sua capacidade de distinguir entre valores medidos) e efeitos de tendência (dependem dos valores de medição das variáveis do processo, que incluem operadores, máquinas e instalações). A exatidão e precisão também são componentes da variação da medida.

A seguir serão apresentados os valores encontrados de sV, para as 3 diferentes operadoras que realizaram a determinação utilizando as mesmas amostras de sílica em épocas diferentes. Os resultados encontrados estão mostrados na Tabela 4.15 e serão usados para avaliar o procedimento de análise, verificando sua exatidão e precisão para constatar a viabilidade do procedimento. A Tabela 4.16 faz a comparação dos valores encontrados pelas operadoras com o valor do ASAP, neste caso considerado o valor padrão.

Tabela 4.15. Valores de volume específico de poros obtidos pelo procedimento MSE para as sílicas estudadas.

	Rainin (100-10)	Rainin (100-5)	Davisil (150-10)	Davisil (150-200)
Operador 1	0,492 ± 0,0020	0,5573 ± 0,0029	1,0436 ± 0,0084	1,1262 ± 0,0047
	0,5022 ± 0,013	0,5500 ± 0,0067	1,000 ± 0,0019	1,1275 ± 0,0047
	0,5003 ± 0,00099	0,5497 ± 0,0035	1,0304 ± 0,0057	1,1138 ± 0,0059
Média	0,498 ± 0,005	0,552 ± 0,004	1,025 ± 0,0252	1,123 ± 0,008
Operador 2	0,5034 ± 0,0016	0,5508 ± 0,00066	1,0128 ± 0,0032	1,0979 ± 0,0048
	0,5030 ± 0,0021	0,5480 ± 0,00080	1,0030 ± 0,0035	1,0957 ± 0,00061
	0,5010 ± 0,0020	0,5490 ± 0,00020	0,9222 ± 0,0036	1,0992 ± 0,00057
Média	0,503 ± 0,001	0,549 ± 0,001	0,979 ± 0,05	1,098 ± 0,002
Operador 3	0,4867 ± 0,0097	0,5497 ± 0,0068	0,9852 ± 0,0075	1,0338 ± 0,0059
	0,4831 ± 0,0076	0,5490 ± 0,0057	0,9674 ± 0,0041	1,0336 ± 0,0063
	0,4842 ± 0,0084	0,5500 ± 0,0016	0,9762 ± 0,0059	1,0341 ± 0,0079
Média	0,485 ± 0,002	0,549 ± 0,0005	0,976 ± 0,009	1,034 ± 0,0003

Tabela 4.16. Comparação dos valores de volume específico de poros obtidos pelo ASAP (considerado padrão) e pelo procedimento MSE para as sílicas estudadas.

	sV (mL g ⁻¹) ASAP	sV (mL g ⁻¹) MSE		
Rainin (100-5)	0,55	0,55	0,55	0,55
Rainin (100-10)	0,50	0,50	0,50	0,48
Davisil (150-10)	1,13	1,02	0,98	0,98
Davisil (150-200)	1,02	1,12	1,10	1,03

Na Figura 4.7 é apresentado o gráfico, mostrando os valores médios de sV encontrados pelas 3 operadoras. Verifica-se uma tendência do operador, pois o perfil do gráfico é praticamente igual, mas houve um pequeno deslocamento do 3º operador. Isto pode ser em função de uma pequena diferença na maneira em que o ensaio foi executado.

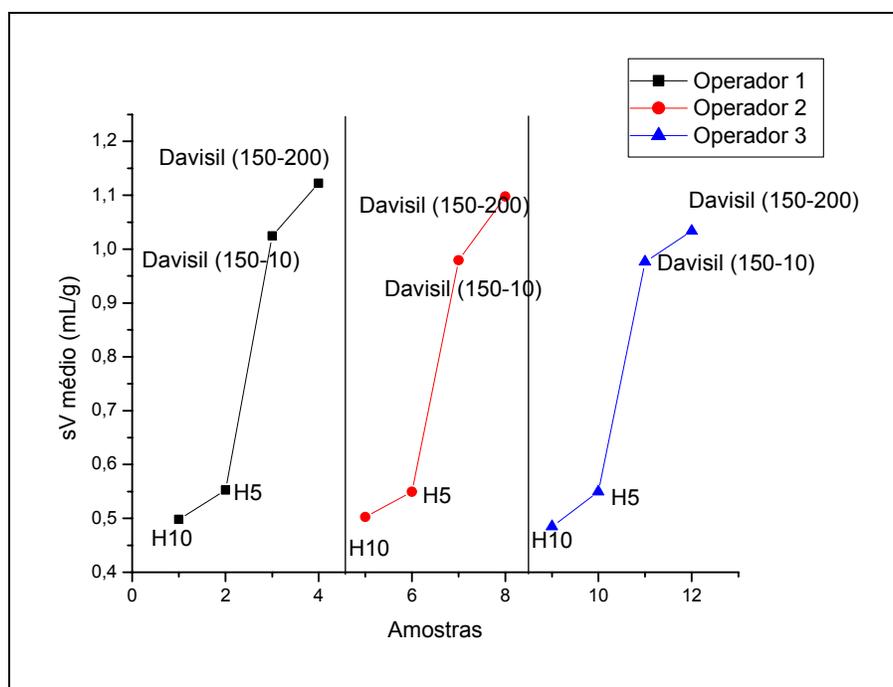


Figura 4.7. Valores médios de sV encontrados pelos 3 operadores diferentes, para as diferentes sílicas estudadas.

Pelo gráfico apresentado na Figura 4.7 e pelos dados da Tabela 4.16, vê-se que para as sílicas Rainin (100-10) e Rainin (100-5) há uma grande precisão entre as três operadoras e entre os valores encontrados anteriormente. Já para as sílicas irregulares, Davisil (150-10) e Davisil

(150-200), verificam-se uma diferença significativa entre os valores com o passar do tempo e as diversas análises. Possivelmente isto pode ser explicado pelo fato de que com o passar do tempo, a sílica vai sendo atritada pelo agitador magnético repetidas vezes e isso pode fazer com que as partículas se quebrem, diminuindo com isso o valor do volume de poros. Para a verificação destes resultados tão incoerentes, uma nova amostra de sílica foi utilizada para uma análise comparativa e os valores encontrados foram similares aos obtidos no início do experimento. Por este motivo, não se deve utilizar a mesma amostra de sílica para se fazer a análise repetidas vezes.

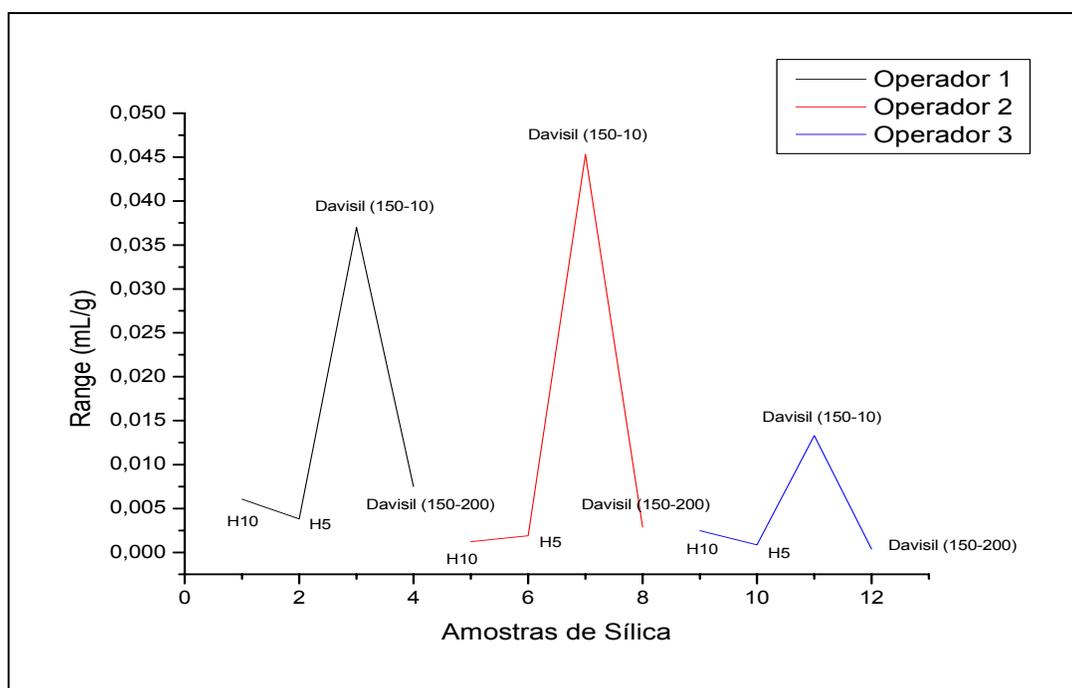


Figura 4.8. Intervalo de valores dos sV médios encontrados pelos 3 operadores diferentes, para as diferentes sílicas estudadas.

Estes valores apresentados mostram que a sílica Davisil (150-10) possui uma certa instabilidade com relação à consistência da medida ao longo do tempo, pois os valores apresentados durante as repetições mostraram-se diferentes. Este comportamento pode ser também visualizado na Figura 4.8, que mostra o intervalo de valores obtidos entre as medições, para cada uma das sílicas e para cada operador. Nesta Figura, o comportamento das sílicas Rainin H10 (100-10) e Rainin H5 (100-5) é verificado e percebe-se que a diferença entre as medidas é mínima. Já para as sílicas Davisil (150-10) e Davisil (150-200) as diferenças entre as

medidas foram bem mais significativas. A Tabela 4.17 mostra os valores percentuais de variações entre as repetições.

Tabela 4.17. Valores percentuais de variação entre repetições e valores t (Teste de Student).

	Operador 1	Teste t	Operador 2	Teste t	Operador 3	Teste t
Rainin (100-5)	1,21 %	0,005	0,24 %	0,005	0,51 %	0,008
Rainin (100-10)	0,69 %	0,003	0,36 %	0,02	0,15 %	0,07
Davisil (150-10)	3,61 %	0,08	4,63 %	0,05	1,36 %	0,3
Davisil (150-200)	0,67 %	0,3	0,26 %	0,9	0,03 %	1,00

Os valores apresentados na Tabela 4.17 comprovam que este procedimento pode ser utilizado de forma bem confiável, pois o erro máximo que o ASAP fornece é de 10% (o melhor fica na faixa de 2%). A sílica Davisil (150-10), foi a que apresentou os maiores valores percentuais, mas isso pode ser explicado devido à inconsistência dos valores ao longo do tempo.

Para verificar a real precisão do procedimento analítico, procurou-se comparar os valores obtidos pelo procedimento com os valores obtidos pelo aparelho considerado padrão e utilizou-se para isso o teste t de Student ^[33], que utiliza o número de graus de liberdade em termos estatísticos, ou seja, o número de valores independentes necessários para determinar a quantidade estatística.

O teste t é usado para análises em que o número de amostras é pequeno, sendo o objetivo comparar a média de uma série de resultados com um valor de referência e exprimir o nível de confiança associado ao significado da comparação. O valor encontrado é relacionado a um conjunto de tabelas de valores de t , nas quais se expressa a probabilidade P do valor t estar dentro de certos limites. Como o valor calculado de t foi menor do que 1,88, em todos os casos, não houve diferença significativa entre os resultados e não se verificou a existência de erros sistemáticos no procedimento de laboratório, porque as tabelas indicam probabilidade maior do que 1 em 10 de se obter o resultado correto.^[33]

4.5. Determinação do valor do volume de poros da sílica usando o porosímetro de mercúrio

As sílicas estudadas também foram analisadas através da técnica de intrusão de mercúrio, que é uma técnica que fornece ótimos resultados para sólidos macroporosos, para que os valores

encontrados fossem comparados com os anteriormente obtidos. Os valores obtidos encontram-se na Tabela 4.18, juntamente com os valores determinados pelo ASAP.

Tabela 4.18. Valores de volume específico de poros obtidos pelo ASAP e pela intrusão de Hg para as sílicas estudadas

	sV (mL g ⁻¹) ASAP	sV (mL g ⁻¹) Intrusão Hg
Rainin (100-5)	0,55	0,52
Rainin (100-10)	0,50	-
Davisil (150-10)	1,13	1,02
Davisil (150-200)	1,02	1,41

Com relação aos valores obtidos pela técnica de intrusão de mercúrio, nota-se diferenças nos valores, para as sílicas estudadas. Isto pode ser explicado, pois em sílicas com tamanho de poro grande (Davisil 150-200), o efeito compressivo da intrusão de mercúrio pode ser minimizado porque a intrusão pode tomar lugar dentro dos poros em pressões mais baixas. Volumes de poros de alguns materiais medidos por intrusão de mercúrio, podem ser maiores do que aqueles determinados por sorção de nitrogênio porque uma fração significativa dos poros está situada do lado de fora do limite da medida de sorção de nitrogênio. Portanto as distribuições de tamanho de poro medidas por intrusão de mercúrio podem ser mais satisfatórias do que os resultados obtidos pela sorção de nitrogênio. ^[16]

Já, quando o tamanho de poros das sílicas é pequeno, a compressão da estrutura causada pela intrusão de mercúrio diminui o tamanho de poro de tal modo que está situada do lado de fora do limite da análise de intrusão de mercúrio. O volume de poro medido representa somente a região de compressão da curva e, como consequência, o volume total de poro medido é menor do que aquele medido por sorção de nitrogênio. Por este fato, para materiais desse tamanho, aconselha-se o uso do método da sorção de nitrogênio ou do método aqui proposto. ^[16]

Com isso em mente, procura-se mostrar claramente a importância do uso das três técnicas, se é desejado um bom entendimento da estrutura do sólido poroso. Mesmo quando as distribuições de tamanho de poro por intrusão de mercúrio são possíveis de duplicar, elas podem não representar a real estrutura de poro do sólido que está sendo estudado. Como dito anteriormente, a intrusão de mercúrio tem melhor aplicação para sólidos macroporosos, com

tamanho de poro grande, que não é o caso estudado aqui, pois todas as sílicas são classificadas como mesoporosas.

4.6. Comparação dos resultados de porosimetria de mercúrio e adsorção de gás ^[16]

Os valores de sV obtido pela técnica de intrusão de mercúrio e apresentados na Tabela 4.18, foram calculados através da relação $V = D A / 4$, onde **V** (volume específico), **D** (diâmetro de poro) e **A** (área superficial). Mas, se o método demonstrado por Scott ^[34] e utilizado por Unger^[12] for o usado, uma linha base deve ser tracejada na isoterma Pressão X Volume (vide Apêndice: A9-A12) e com isso, obtém-se a mudança de volume, que é igual ao volume de poro, fornecendo um resultado diferente. Nas medidas realizadas, esse valor não foi calculado corretamente, pois o limite de pressão utilizado nas análises, foi muito limitado e com isso, não foi possível calcular o sV através da isoterma.

As isotermas obtidas tanto pela técnica de intrusão de mercúrio, quanto pela técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio, para as diferentes sílicas estudadas, são apresentadas no Apêndice.

Como o porosímetro de mercúrio e o aparelho de adsorção de gás medem as mesmas propriedades, se espera que os valores para as distribuições de tamanho de poro sejam similares. Muitos estudos mostram que, em muitos casos, uma certa concordância é obtida, mas em muitos outros casos, há desapontamento, pois nenhuma coincidência é alcançada. Estudos detalhados dos dados freqüentemente revelam as razões para as diferenças e indicam que a raiz da causa é a distinta interação física diferente dos dois métodos. As amostras variam grandemente, devido os efeitos destas interações diferentes. Algumas das razões consideradas para as diferenças serão tratadas aqui, mas considerações completas não podem ser dadas porque as amostras apresentam inúmeras variedades.

Porosímetro de mercúrio envolve uma larga variação de medidas com diâmetros de poro a partir de quase 1 mm descendo até 3 nm, podendo ser medidos em uma análise simples. Já as medidas com adsorção de gás, são de 0,5 até 300 nm. O porosímetro de mercúrio pode falhar completamente para descobrir que um material é poroso. De modo inverso, a amostra que contém poros maiores de 300 nm e tem o volume de poro medido com porosímetro de mercúrio deveria mostrar um excesso na distância total da medida feita com adsorção de gás. Algumas paredes de poros grandes contribuem pouco para medidas de área superficial relativa ao volume

que eles representam, e é possível que a área superficial pode concordar bem com aquela da adsorção gasosa, apesar da discordância no volume de poros. Assim, na melhor das hipóteses, isto é válido somente para comparar as duas técnicas, com porções sobrepostas de suas faixas, ou seja de 3 a 300 nm.

Quando a pressão aumenta, o mercúrio enche primeiramente os poros maiores, passando depois para os poros menores, sendo necessária alta pressão. Um “pescoço estreito” colocado entre uma cavidade larga e a fonte de mercúrio causará um volume atrás do “pescoço” para registrar a porosidade tendo o diâmetro do “pescoço”. O porosímetro de mercúrio tem a característica de relatar “o volume falso atrás dos poros abertos de um dado tamanho”. Adsorção de gás, no “braço” da adsorção (na isoterma) funciona contrariamente. Os poros menores são os primeiros a serem cheios, não havendo nenhum efeito de bloqueio causado pelo “pescoço”, e os poros maiores são os últimos a serem cheios. Conseqüentemente, uma interpretação exata do raio interno dos poros e do volume de poros é possível sem associação alguma do volume com o diâmetro do canal direto, pelo qual o acesso é atingido. O “braço” da dessorção (na isoterma) para a adsorção gasosa funciona mais como o porosímetro de mercúrio; a remoção do gás adsorvido depende do tamanho do “pescoço”. A pressão de gás pode falhar para aquele em que o líquido no “pescoço” evapora antes do gás condensado, que está atrás do “pescoço”, sair, assumindo dimensões de vazios, além de serem maiores que o “pescoço”. Claramente, quando poros de formas irregulares estão envolvidos, pode ser difícil separar estes efeitos, mas quando poros de seção cruzada constante estão envolvidos, há uma concordância excelente entre as técnicas.

Material orgânico ou outras substâncias compressíveis contendo poros fechados podem produzir dados no porosímetro de mercúrio que falsamente mostram a presença de poros de tamanho pequeno ou médio de volume significativo. A compressão do material ou o colapso dos vazios internos abaixo da pressão aplicada é responsável e pode variar consideravelmente com as propriedades mecânicas da amostra.

Enquanto existem muitas diferenças no porosímetro de mercúrio e adsorção gasosa, existem também muitas similaridades. Ambas técnicas confiam nos balanços entre forças de tensão superficial, forças de capilaridade e pressão. Qualquer tentativa de comparar resultados deve levar em conta princípios básicos das duas técnicas, para não se fazerem comparações inválidas. Quando todos os fatores são levados em consideração, concordâncias gerais entre

volume total de poros e área superficial são consistentemente possíveis, acima do limite compartilhado.

4.7. Determinação do valor do volume de poros da sílica usando relações teóricas

Após a obtenção de todos estes dados, partiu-se para a obtenção destes valores, através de cálculos matemáticos.

Conforme a literatura nos mostra ^[12], tendo o valor de dois parâmetros de caracterização das sílicas estudadas, facilmente chega-se ao valor do terceiro parâmetro, que no nosso caso é o volume de poros, através da relação:

$$sV = dp \ sA/4$$

Isso foi feito, para verificar um projeto paralelo que está sendo feito no laboratório, por outras alunas, que usam um método de adsorção de água para determinar a área superficial.^[9]

Das sílicas estudadas por elas, quatro também foram estudadas neste trabalho. A Tabela 4.19 lista os valores encontrados por elas, para estas sílicas, o diâmetro do poro e, conseqüentemente, o valor calculado do volume específico. Com isso, pode-se verificar se há compatibilidade destes valores.

Observando estes valores, verifica-se uma grande concordância entre os valores encontrados pela técnica de dessorção que está sendo desenvolvida e pelo cálculo, apesar deste utilizar como um dos parâmetros o valor do tamanho (diâmetro) nominal de poros, fornecido pelo fabricante, mostrando assim, que se podem usar as duas maneiras para obter o valor do volume de poros.

Alternativamente valores de tamanho de poro podem ser obtidos a partir de valores determinados de sA e sV . Por esse motivo, é melhor calcular o tamanho para as diferentes sílicas e comparar com o valor nominal (valor fornecido pelo fabricante), conforme pode ser observado na Tabela 4.20.

Tabela 4.19. Valores de sV calculados a partir da técnica de determinação de área superficial, desenvolvida no LabCrom

Sílica	Tamanho nominal de Poro (nm)^a	Área Superficial via massa específica (m²/gSiO₂)^b	Volume de Poros calculado (cm³/g)	sV (mL g⁻¹) Dessorção	sV (mL g⁻¹) ASAP
Kromasil (100-5)	10	314	0,79	0,86	0,89
Rainin (100-5)	10	200	0,50	0,54	0,55
Davisil (150-10)	15	293	1,10	1,12	1,13
Davisil (150-200)	15	256	0,96	1,11	1,02

^a dados do fabricante

^b dados do LabCrom^[9]

Tabela 4.20. Valores encontrados para tamanho de poro (d_{poro}) a partir da técnica de determinação de área superficial e de volume, desenvolvida no LabCrom.

Sílica	sA determinada (m²/gSiO₂)^a	sV dessorção (cm³/g)^b	d_{poro} calculado (nm)	d_{poro} nominal (nm)^c
Kromasil (100-5)	314	0,86	10,9	10
Rainin (100-5)	200	0,54	10,8	10
Davisil (150-10)	293	1,12	15,3	15
Davisil (150-200)	256	1,11	17,3	15

^a dados do LabCrom^[9]

^b dados desse trabalho

^c dados do fabricante

5. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados no capítulo anterior mostram que esta técnica para a determinação de volume específico de poros, através da dessorção de líquidos, tem um grande potencial para determinações rápidas a serem feitas em laboratórios que não possuam nem o aparelho ASAP (adsorção/dessorção de nitrogênio) nem o Porosizer (intrusão de mercúrio).

Muitas vezes, não se fazem essas determinações, pois o custo envolvido é grande, seja na compra dos aparelhos utilizados para estas análises, seja no envio de amostras para serem analisadas em laboratórios credenciados. Há também custos envolvendo o aparelho que fica ligado direto, sem interrupções e o treinamento do operador. Por isso, esse novo procedimento, mostra ser bastante viável para análises rápidas em laboratórios que não tem outros meios de fazer a análise.

Como demonstrado, o procedimento desenvolvido deve ser utilizado com partículas com tamanho a partir de aproximadamente 5 μm , fornecendo resultados bastante satisfatórios. É um procedimento rápido, que pode ser repetido várias vezes durante o dia, para a verificação da repetitividade da análise.

O uso de líquidos voláteis neste procedimento traz como vantagem a sua rápida evaporação. Enquanto na análise que utiliza o aparelho ASAP, se gasta 24 horas para secar a amostra antes da análise e outras 24 horas para a análise ser realizada, ou seja 2 dias, para apenas uma amostra de sílica, este procedimento é bem mais rápido, sendo que em torno de meio dia, faz-se 3 repetições. Os testes feitos tanto com isopropanol, quanto com etanol mostram que este método pode ser feito de forma bastante confiável, seja com um ou outro líquido, dependendo da disponibilidade destes no laboratório.

Outra vantagem que pode ser citada, é que este novo procedimento utiliza a determinação gravimétrica da massa requerida para encher os poros, que fornece resultados bem mais precisos e exatos de que a volumétrica, que acarreta muitos erros. Isto porque, independente da amostra ter uma quantidade pequena ou grande, o desvio é bem menor, pois os erros são provenientes apenas do valor da massa, diferentemente do método volumétrico que pode ter erros no volume, na bureta, na leitura do menisco, etc...

Todos os novos procedimentos apresentados utilizam a reciclagem, ou seja, várias determinações com a mesma amostra, apresentando com isso, um valor mais exato. Além disso,

a utilização de diferentes solventes, não mostrou mudança significativa nos valores, estando dentro do erro esperado (menor que 2%).

Pode-se dizer que este novo procedimento, comparado com os outros dois métodos de análise de volume de poros, intrusão de mercúrio e adsorção/dessorção de nitrogênio, apresentou resultados bem coerentes, sendo que sua repetitividade e exatidão são bem melhores que a da adsorção/dessorção de nitrogênio.

Os resultados obtidos com a determinação feita por outros operadores, trouxeram muitos aspectos interessantes. Percebeu-se que é possível que outras pessoas façam a análise e consigam resultados bem precisos sem a presença de erros sistemáticos, o que foi verificado pela aplicação do teste t. Também se verificou que as sílicas irregulares depois de um tempo, ou seja, depois de repetidas análises não apresentam resultados consistentes com os obtidos inicialmente, talvez pelo fato de ocorrer quebra das partículas com o passar do tempo e com a agitação. Mas em análises de rotina, isso talvez não acarrete problemas, pois normalmente, a amostra é analisada assim que chega o lote e não repetidas vezes durante um tempo tão longo como foi usada neste trabalho.

Cuidados especiais devem ser tomados com sílicas irregulares devendo lembrar que o erro obtido para estas ficou entre 3-4%, maior que o erro do ASAP. Mas para as sílicas regulares, verificou-se que este erro é menor que os 2% do ASAP. No entanto, para casos em que não seja necessária uma precisão menor que 2%, o método pode ser utilizado.

Por isso, pode-se dizer que seguindo corretamente o procedimento desenvolvido neste trabalho, podem-se substituir as análises de intrusão de mercúrio e adsorção/dessorção de nitrogênio por este método, obtendo-se resultados bastante confiáveis.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CLAESSENS, H.A.; van STRATEN, M.A.; Review on the chemical and thermal stability of stationary phases for reversed-phase liquid chromatography, *J. Chromatogr. A*, 1060 (2004) 23.
- [2] ETTRE, L. S. Chromatography: the separation technique of the 20th Century. *Chromatographia* 51 (2000) 7-17.
- [3] COLLINS, C.H., BRAGA, G.L., BONATO, P.S. *Introdução a Métodos Cromatográficos*, 4^o ed., Editora da UNICAMP, Campinas, 1995.
- [4] POOLE, C.F.; POOLE, S.K.; *Chromatography Today*, Elsevier, New York, 1991.
- [5] NEUE, U.D.; *HPLC Columns, Theory, Technology and Practice*, Wiley, New York, 1997.
- [6] SNYDER, L.R., KIRKLAND, J.J., GLAJCH, J.L., *Practical HPLC Method Development*, 2^o ed., Wiley, New York, 1997.
- [7] ZHURAVLEV, L.T.; The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev Model, *Colloids Surf. A: Physiochem. Eng Aspects*, 173 (2000) 1-38.
- [8] NAWROCKI, J.; The silanol group and its role in liquid chromatography, *J. Chromatogr. A*, 779 (1997) 29-71.
- [9] COLLINS, K. E., CAMARGO, V. R., DIMIRAS, A.B., MENEZES, D.T.C., SILVA, P.A., COLLINS, C.H., Physisorbed water layer formation on fully hydroxylated mesoporous silicas, *J. Colloid Int. Sci.*, 291 (2005) 353-360.
- [10] KIRKLAND, J.J., van STRATEN, M.A., CLAESSENS, H.A., High pH mobile phase effects on silica-based reversed-phase high-performance liquid chromatographic columns., *J. Chromatogr. A*, 691 (1995) 3-19.
- [11] KIRKLAND, J.J., Stability of silica-based, monofunctional C₁₈ bonded-phase column packing for HPLC at high pH., *J. Chromatogr. Sci.*, 34 (1996) 309-313.
- [12] UNGER, K.K., *Porous Silica*, Elsevier, Amsterdam, 1979.
- [13] VANSANT, E.F., van der VOORT, P., VRANKEN, K.C., *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*. Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [14] NAWROCKI, J.; Silica surface controversies, strong adsorption sites, their blockage and removal. Part II, *Chromatographia*, 31 (1991) 193-205.

- [15] UNGER, K.K., LORK, K.D., PFLEIDERER, B., ALBERT, K., BAYER, E., Impact of acid/hydrothermal treatment on pore structural and chromatographic properties of porous silica. *J. Chromatogr.* **556** (1991) 395-406.
- [16] BERGNA, H.E., *The Colloid Chemistry of Silica*, American Chemical Society, Washington, DC, **1994**.
- [17] WEBB, P.A., ORR, C., *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, **1997**.
- [18] GREGG, S.J., SING, K.S.W., *Adsorption, Surface area and Porosity*, Academic Press, London, **1982**.
- [19] ILLER, R.K., *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, **1979**.
- [20] SZABÓ, Z., OHMACHT, R., HUCK, C.W., STÖGGL, W.M.; BONN, G.K.; Influence of the pore structure on the properties of silica based reversed phase packings for LC., *J. Sep. Sci.*, **28** (2005) 313.
- [21] ADAMSON, A.W., GAST, A.P., *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, New York, **2001**.
- [22] UNGER, K.K., Survey of types of chromatographic packings and stationary phases and their role in separations processes, in: UNGER, K.K. (Editor). *Packings and Stationary Phases in Chromatographic Techniques*, Marcel Dekker, New York, **1990**.
- [23] GUAN-SAJONZ, H., GUIOCHON, G., DAVIS, E., GULAKOWSKI, K., SMITH, D.W., Study of the physico-chemical properties of some packing materials. III. Pore size and surface area distribution. *J. Chromatogr. A.* **773** (1997) 33-51.
- [24] SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A., ROUQUÉROL, J., SIEMIENIEWSKA, T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 603-619.
- [25] OSCIK, J., *Adsorption*. Wiley, New York, **1982**.
- [26] ALVES, M., *Parâmetros texturais de pós analisados por técnicas de adsorção de gases*. Exame de Qualificação Geral de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, **1999**.
- [27] SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A., ROUQUÉROL, J., SIEMIENIEWSKA, T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* **54** (1982) 2201-2218.

- [28] BERTHOD, A., Silica: Backbone material of liquid chromatographic column packings, *J. Chromatogr.*, **549** (1991) 1-28.
- [29] BARRET, E.P., JOYNER, L.G., HALENDA, P.P., The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms., *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 373-380.
- [30] ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K., *Adsorption by Powders and Porous Solids – Principles, Methodology and Applications*, London, Academic Press, **1999**.
- [31] FISHER, N.E., MOTT LAU, A.Y., Measurement of pore volume by a titration technique, *Anal. Chem.*, **34**, (1962), 714-715.
- [32] INNES, W.B., Total porosity and particle density of fluid catalysts by liquid titration, *Anal. Chem.*, **28**, (1956), 332-334.
- [33] MENDHAM, J., DENNEY, K.C., BARNES, J.D., THOMAS, M.J.K., *Vogel: Análise Química Quantitativa*, LTC, São Paulo, **2002**.
- [34] SCOTT, R.P.W., *Silica gel and bonded phases – their production, properties and use in LC*, Wiley, New York, **1993**.

7. APÊNDICE

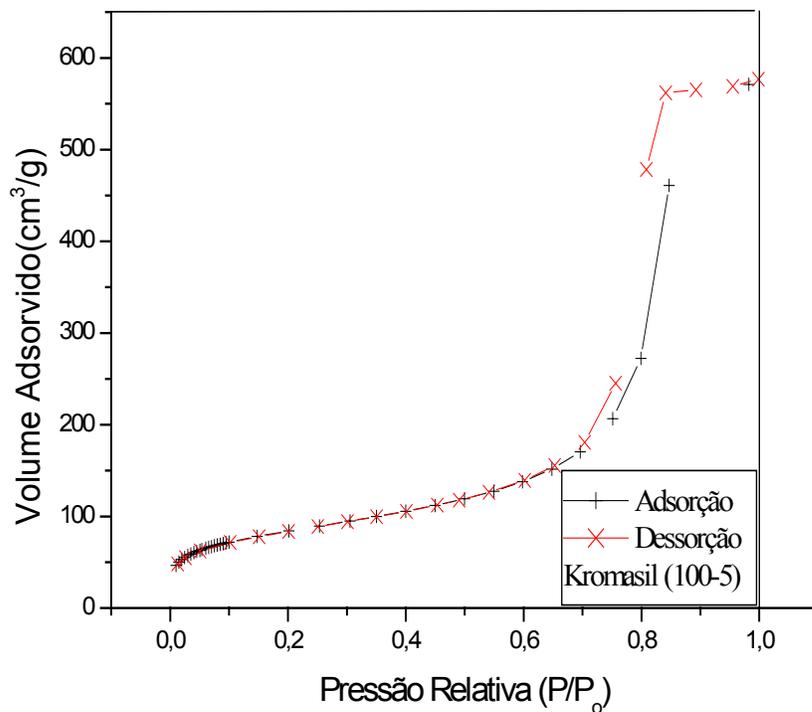


Figura A1. Isoterma de Dessorção/ Adsorção Kromasil (100-5).

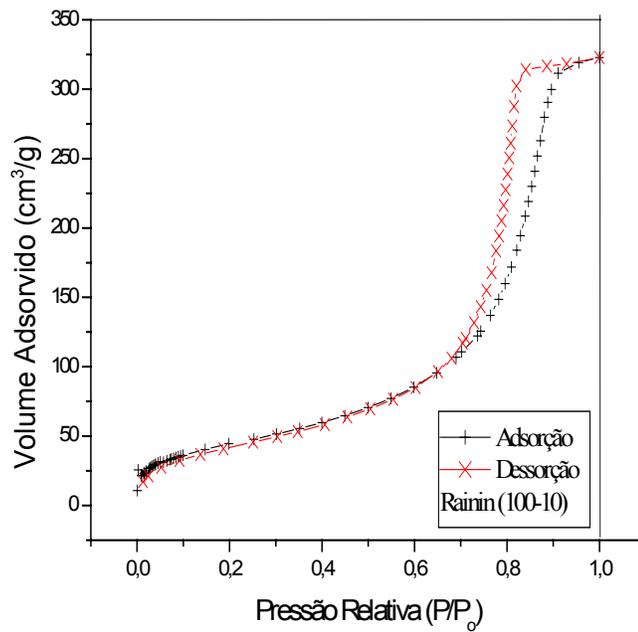


Figura A2. Isotherma de Dessorção/ Adsorção Rainin (100-10).

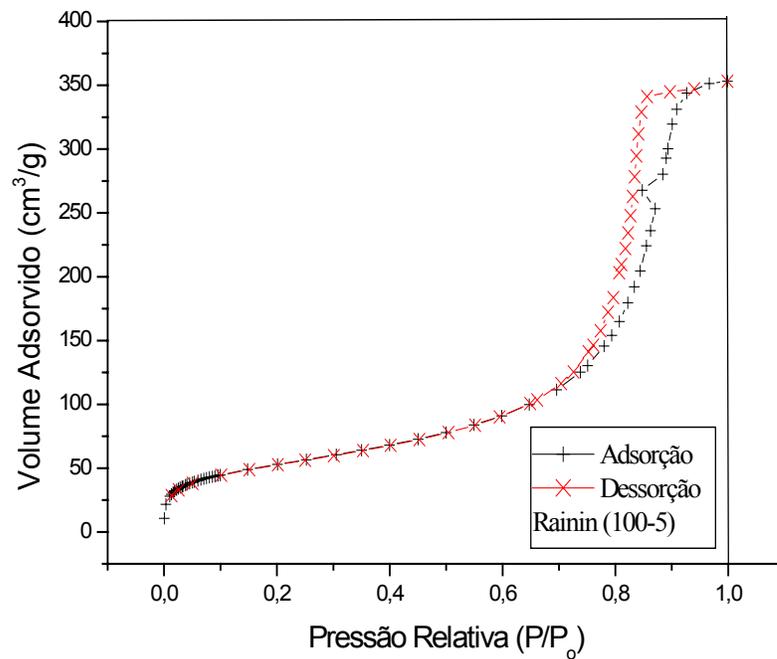


Figura A3. Isotherma de Dessorção/ Adsorção Rainin (100-5).

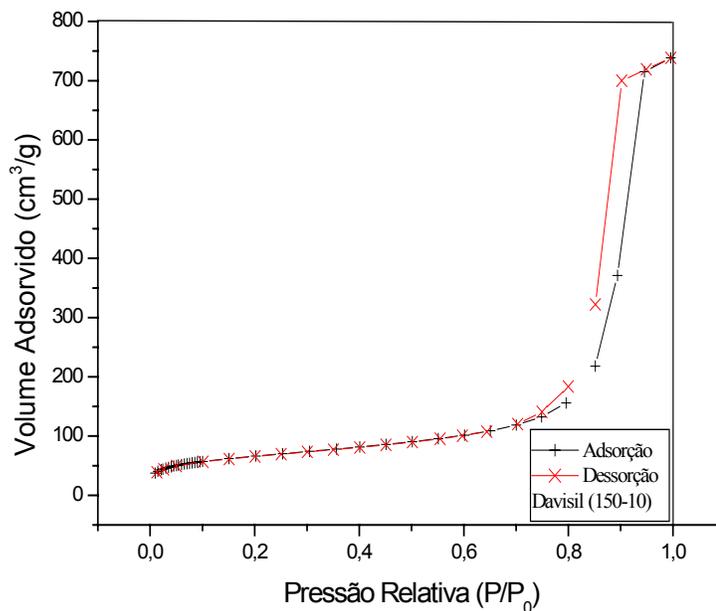


Figura A4. Isoterma de Dessorção/ Adsorção Davisil (150-10).

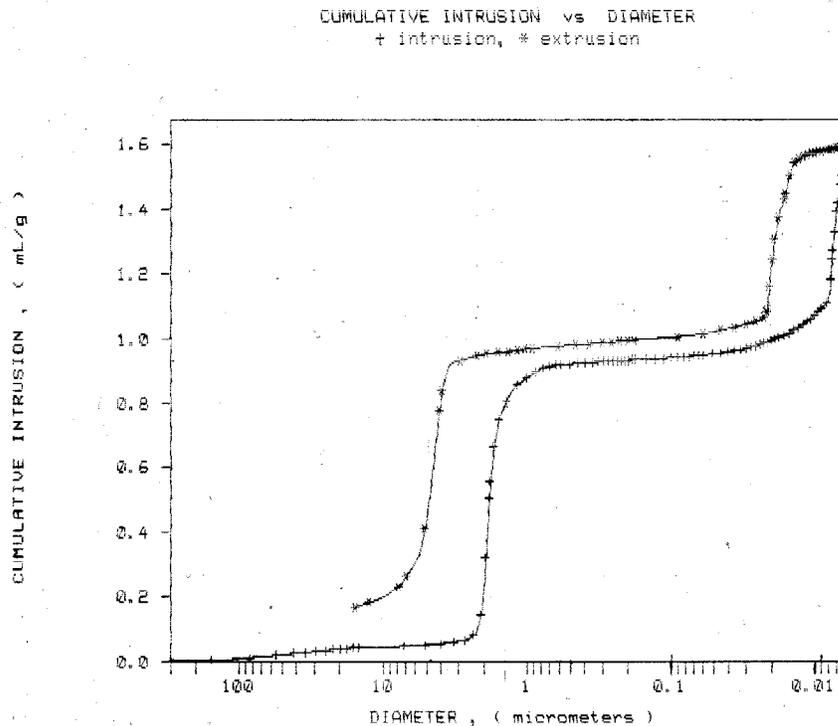


Figura A5. Isoterma obtida na análise por intrusão de mercúrio (dXV) - Kromasil (100-5).

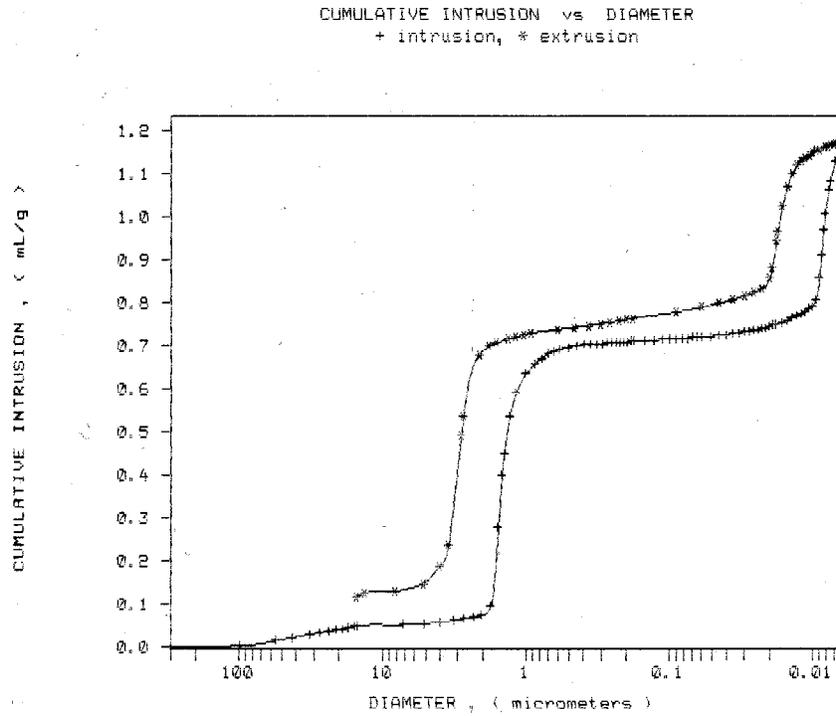


Figura A6. Isoterma obtida na análise por intrusão de mercúrio (*dXV*) - Rainin (100-5).

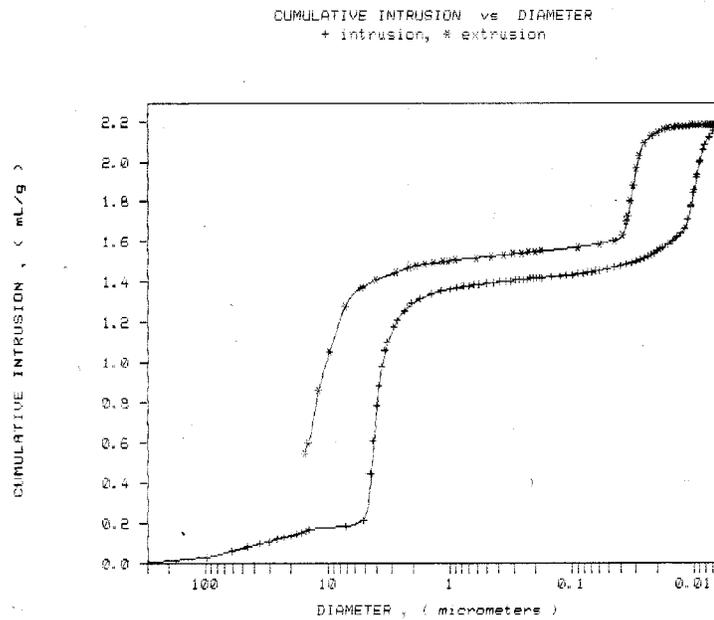


Figura A7. Isoterma obtida na análise por intrusão de mercúrio (*dXV*) - Davisil (150-10).

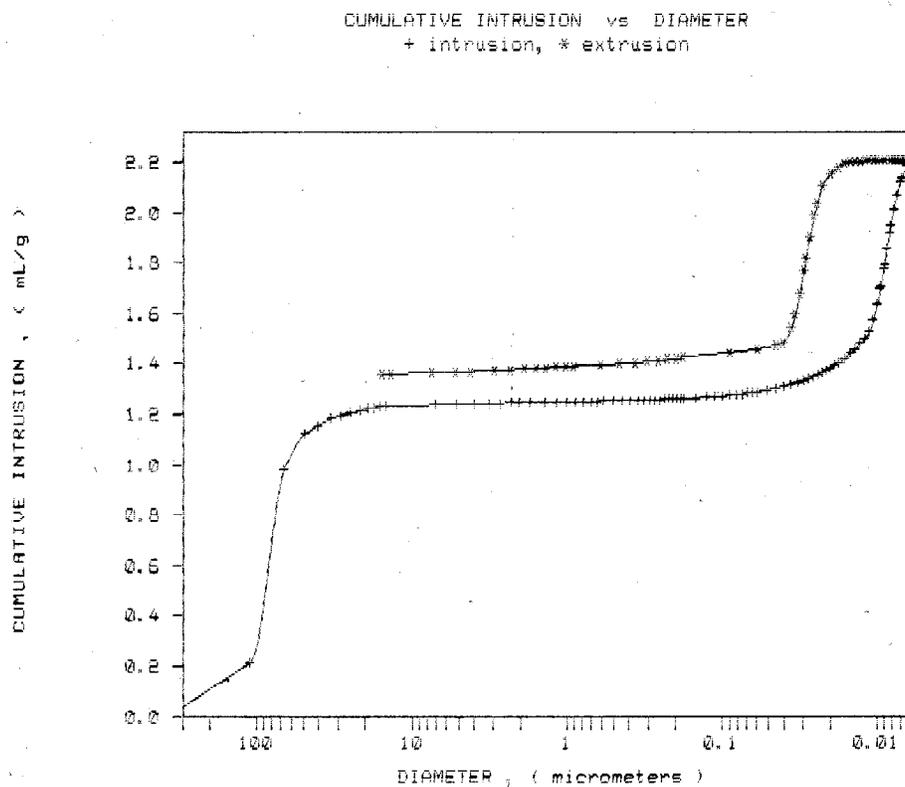


Figura A8. Isoterma obtida na análise de intrusão por mercúrio (d_{XV}) - Davisil (150-200).

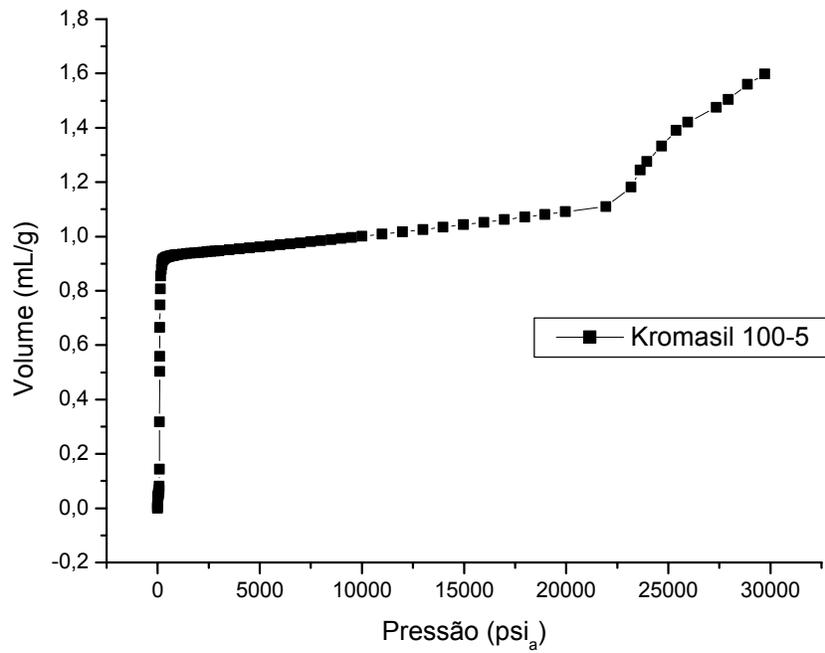


Figura A9. Isoterma obtida na análise por intrusão de mercúrio (P X V) - Kromasil (100-5).

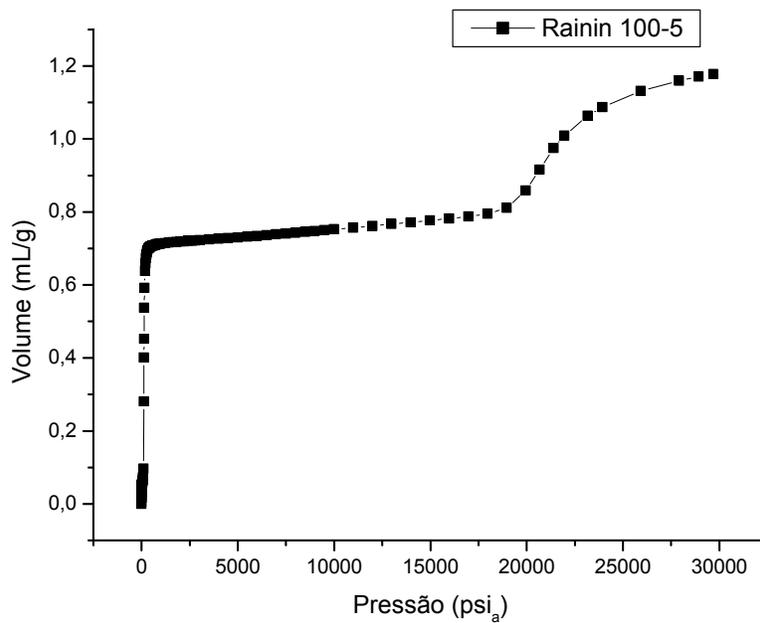


Figura A10. Isoterma obtida na análise por intrusão de mercúrio (P X V) - Rainin (100-5).

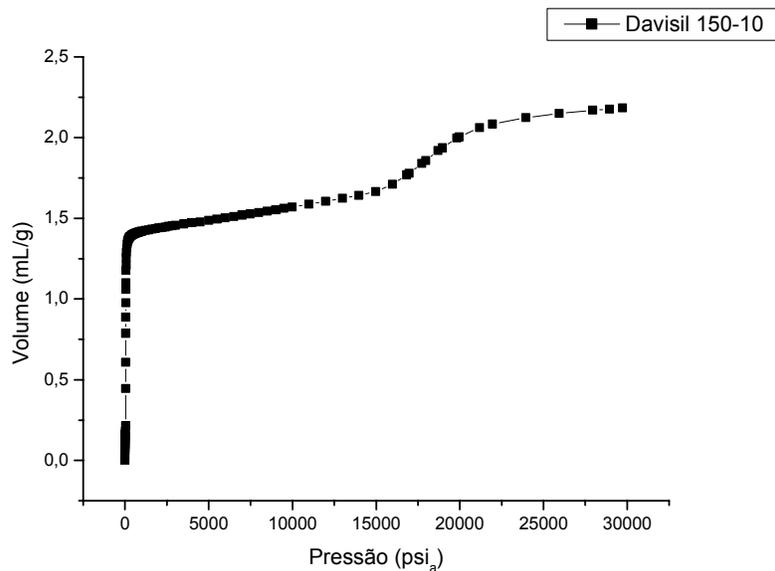


Figura A11. Isoterma obtida na análise por intrusão de mercúrio (P X V) - Davisil (150-10).

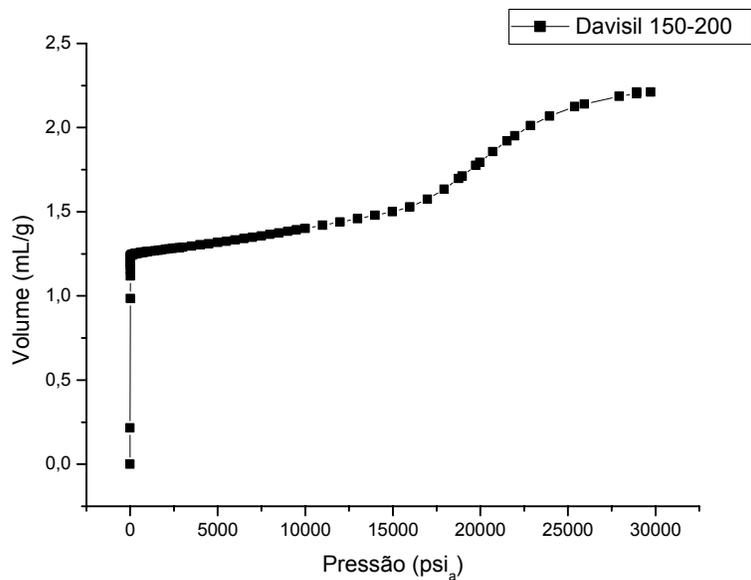


Figura A12. Isoterma obtida na análise por intrusão de mercúrio (P X V) - Davisil (150-200).