

**Universidade Estadual de Campinas**

**Instituto de Química**

**Departamento de Físico-Química**

***Projeto, construção e desenvolvimento de um calorímetro  
adequado ao estudo da adsorção gás/sólido.***

**Mestrando- Nilton Geraldo de Oliveira Junior**

**Orientador- Prof. Dr. José de Alencar Simoni**

***Campinas-SP      Julho de 2007***

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

OL4p

Oliveira Junior, Nilton Geraldo de.  
Projeto, construção e desenvolvimento de um  
calorímetro adequado ao estudo da adsorção gás/sólido  
/ Nilton Geraldo de Oliveira Junior. -- Campinas, SP:  
[s.n], 2007.

Orientador: José de Alencar Simoni.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas,  
Instituto de Química.

1. Calorimetria. 2. Adsorção. 3. Interface gás/sólido.  
4. Isotermas. I. Simoni, José de Alencar. II. Universidade  
Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

**Título em inglês:** Project, build and development of a suitable calorimeter for gas/solid adsorption study

**Palavras-chaves em inglês:** Calorimetry, Adsorption, Gas/solid interface, Isotermas

**Área de concentração:** Físico-Química

**Titulação:** Mestre em Química na Área de Físico-Química

**Banca examinadora:** José de Alencar Simoni (orientador), Pedro Luiz Onófrío Volpe (IQ-UNICAMP), Luiz Henrique Mendes da Silva (DQ-UFV)

**Data de defesa:** 23/07/2007

## Agradecimentos

*Agradeço a meus pais pela dedicação que tiveram em sempre ser para mim uma fonte de inspiração, de porto seguro, de coragem, de amor e de libertação do espírito. A compreensão ilimitada da minha ausência, causada por uma escolha de vida pessoal e até um pouco egoísta, foi o impulso que me levou a transformar-me no que sou hoje.*

*Meus irmãos são também meus pais ao mesmo tempo, pois, escuto a voz da minha criação nas palavras deles. Nunca me sinto desprotegido quando eles estão presentes. Depois da vida, meus irmãos são para mim a maior dívida dos meus pais. Minha família está em mim e pode ser reconhecida nas minhas ações e em meus pensamentos. Todos eles contribuíram para minha vida, desde a infância até a minha tomada de consciência. Agradeço por ser sempre recebido com orgulho e reconhecimento como integrante de uma grande Família... de várias conquistas... e de incontáveis voltas dadas nos bailes da vida...*

*Agradeço Especialmente à Tahiana, que será sempre minha inspiração de vida livre e de determinação... uma vez perguntaram onde nos conhecemos... só soube dizer que foi num ponto distante no tempo, nos dias e nos caminhos... Inesquecível, inteligente, mineirinha...*

*Aos amigos é impossível agradecer nesta página. Primeiramente faço uma honrosa saudação à eterna Republica Calamidade Pública. Aos ex-alunos um eterno "Viva a CP", Aos moradores uma calorosa saudação e aos bixos: morte!*

*Um grande obrigado a todos aqueles que acreditaram em mim. Um brinde aos que me desejaram sorte no caminho. Um abraço especial para André e Nadja, que me ajudaram muito quando vim para esta cidade. Agradeço a Julio pela leitura crítica deste trabalho e pelas sugestões dadas para o texto final. Um abraço para Adolfo e Marcos, Um abraço especial para Alex(Sapo), Maurício(Calango), Mariana(Pira), Raul(Raul), João, Amanda, Elisangela, Vivian, Herique, Caio, Clorox, Amarildo, Evandro (Capoeira Primitiva) e muitos outros amigos que me ajudaram no caminho.*

*Agradeço especialmente ao Cajá, que me foi exemplo de um professor dedicado ao aprendizado do aluno e comprometido com o ensino de qualidade. Sua orientação me foi muito importante neste trabalho. Certamente este não seria possível sem a especial relação de confiança estabelecida entre o aluno e o orientador.*

## Dados pessoais

---

Nilton Geraldo de Oliveira Junior

ID.: MG-10275135

CPF: 034638816-32

Nascido em 21/05/1977 em Coronel Fabriciano-MG.

Filiação: Marinete Almeida de Oliveira e Nilton Geraldo de Oliveira

Endereço: R Maria Bicego,n. 221, b. Vila sta.Isabel, Barão Geraldo-Campinas-SP. CEP:

E-MAIL: [nilton@iqm.unicamp.br](mailto:nilton@iqm.unicamp.br), [niltonjr2005@yahoo.com.br](mailto:niltonjr2005@yahoo.com.br)

Telefone: Fixo: (31) 38232035 Celular: (19) 81847768

## Formação Acadêmica (Graduação e Pós-Graduação)

---

**UFOP** - Universidade Federal de Ouro Preto

Bacharel em Química Industrial

jan/2005

**UNICAMP** - Universidade Estadual de Campinas

Mestrado

AC. Físico-Química

03/2007

## Estágios:

---

2004-Pesquisa:

Centro de Pesquisas e Desenvolvimento, **USIMINAS**-Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais, 160 horas.

2004-Meio Ambiente:

Estação de Tratamento de Água(ETA), Estação de Tratamento Biológico(ETB) E Aterro industrial Classes I e II, **CENIBRA**- Celulose Nipo-Brasileira, 20 horas.

1999-Estágio curricular Técnico:

Laboratório de Produtos Orgânicos e Coquerias, **USIMINAS**-Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais, 360 horas.

## Experiência profissional na área técnica:

---

**Sankyu/SA**, Ipatinga, Instrumentação e Controle, cargo: Instrumentista, jun/1996 a maio/1999.

**USIMINAS**, Ipatinga, Instrumentação Analítica de Processos( medidas de pH, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, umidade, poder calorífico de gases de processo), Cargo: Assistente Técnico, maio/1999 a agosto 1999.

## RESUMO

Neste trabalho apresentam-se os aspectos do desenvolvimento de um sistema para dosagem de gás especialmente projetado para a investigação calorimétrica da adsorção de gases em sólidos. Descrevem-se a concepção e a adequação do sistema de dosagem de gás assim como a metodologia experimental adequada à utilização do referido sistema e os resultados que permitem avaliar seu desempenho. O sistema de dosagem construído consiste em uma linha de vácuo acoplada a um sensor de pressão e uma cela de adsorção dimensionada para ser inserida no calorímetro Thermométric modelo 2277. A adsorção do vapor de etanol em sílica-gel foi escolhida como “processo piloto” para os testes do desempenho do dispositivo devido à facilidade de preparação e condicionamento das substâncias e também ao grande número de dados disponíveis na literatura recente, referente às propriedades físico-químicas desse sistema. Os resultados das isotermas calorimétricas diferenciais, assim como a sistemática de condução dos experimentos nesse trabalho, é devidamente discutida comparativamente aos resultados recentes da literatura. Os resultados apontam para o fato de que o dispositivo funciona bem, dentro das expectativas químicas para o sistema piloto de adsorção utilizado.

*Palavras-chave: Calorimetria de adsorção, Isotermas de adsorção, Modelo de Langmuir, Titulação Calorimétrica, adsorção gás/sólido.*

## ABSTRACT

This work presents the development aspects of a gas dosage system specially projected for calorimetric investigation of the gases adsorption onto solids. They describe its conception and the adequacy of the system of dosage of gas as well as the experimental methodology adjusted to the use of the related system and the results that allow to evaluate its performance. The constructed dosage system consists of a line of vacuum connected to a pressure sensor and a dimensioned adsorption cell to be inserted in the Thermométric calorimeter model 2277. The adsorption of the ethanol vapor on silica-gel was chosen as “pilot process” for the tests of the device performance due to easiness of preparation and conditioning of substances and also to great number of available data in recent literature, referring to physical-chemistry properties of this system. The differential calorimetric isotherms results as well as the systematics of conduction of the experiments in this work, are duly argued comparatively to the recent results of literature. The results show that the device functions well in respect of the chemical expectations for the adsorption pilot process used.

Word-key: Calorimetry of adsorção, Isotherms of adsorption, Model of Langmuir, gas/solid adsorption.

Figura-1: Representação esquemática da adsorção de Gibbs, onde $C_i$ é a concentração do adsorvato na interface, $Z$ é o eixo normal à superfície do sólido	4
Figura-2: Simulação gráfica da Equação-10 correspondente ao modelo de Langmuir	13
Figura-3: Cinco tipos de isotermas de adsorção de acordo com a IUPAC	15
Figura-4: Adsorção de etanol e acetaldeído em um catalisador à base de óxido de zinco	23
Figura-5: Esquema do sistema de detecção térmica do calorímetro LKB 2277	24
Figura-6: Esquema do sistema de dosagem gasosa mostrando as partes principais	26
Figura-7: Esquemas dos grupos silanol e siloxano da sílica-gel	28
Figura-8: Esquema de colapso de grupos silanóis em siloxano	29
Figura-9: Representação da ligação de hidrogênio entre etanol e grupos silanóis	30
Figura-10: Registro calorimétrico para o experimento de adsorção de etanol em sílica gel não tratada, realizado segundo o procedimento-1	39
Figura-11: Isotermas quantitativa e calorimétrica para a adsorção de vapor de etanol em sílica gel à 298 K, utilizando-se o procedimento-1	42
Figura-12: Isotermas quantitativa e calorimétrica para a adsorção de vapor de etanol em sílica-gel à 298 K, utilizando-se o procedimento-1, para sílica gel aquecida a 100 °C e sob vácuo	46
Figura-13: Registro calorimétrico para o experimento de adsorção de etanol em sílica gel tratada, realizado segundo o procedimento-2	49
Figura-14: Isoterma quantitativa e isoterma calorimétrica para o procedimento-2 mostradas simultaneamente	50
Figura-15: Apresentação da regressão não linear para todos os pontos da isoterma quantitativa para o procedimento-2	52
Figura-16: Isoterma quantitativa para o procedimento-2 e isoterma obtida pela regressão não-linear somente para os pontos correspondentes à adsorção a energia constante	53
Figura-17: Registro calorimétrico do processo de adsorção e dessorção de etanol de sílica gel, utilizando-se o procedimento-3	56
Figura-18: Esquema de exemplificação da determinação matemática da área de um registro calorimétrico que tenha ultrapassado a escala de leitura do instrumento	58
Figura-19: Registro calorimétrico para uma dosagem única de etanol com controle da vazão de adição da dose	61
Figura-20: Registros de calibrações elétricas do calorímetro com energia de 600 mJ, tendo inserido no canal de medida diferentes periféricos	63
Figura-21: Esquemas de três diferentes periféricos utilizados para se testar a resposta do calorímetro a calibrações elétricas de 600 mJ, sendo A a ampola vazia, B a cela de titulação e C o dispositivo de dosagem	64
Figura-22: Registro da introdução de três doses de etanol em um dos testes na fase de desenvolvimento do periférico	67
Figura-23: Registro calorimétrico que evidencia efeitos de fechamento e abertura da válvula (A) e a influência na posição da linha base. Em B evidenciando os efeitos de abertura e C evidenciando a mudança de linha base (Figura 22 em detalhes)	68
Figura-24: Efeitos térmicos de carregamento de gás para o volume de trabalho e de abertura da válvula (A) funcionando com anéis de borracha nitrílica, para experimentos com etanol gasoso, de acordo com o procedimento-1	70
Figura-25:- Efeitos térmicos de carregamento do volume de trabalho e de abertura da válvula (A) funcionando com anel muito pequeno de viton, para experimentos com etanol gasoso, de acordo com o procedimento-1.	72
Figura-26: Registros calorimétricos de efeito branco para a válvula (A) feita em metal com um peneno anel de viton em A e com anéis de borracha nitrílica B	73

Tabela-1: Resultado da aferição do volume da ampola de titulante	36
Tabela-2: Resultados de volume de trabalho, valor médio e desvio médio do volume (cm <sup>3</sup> )	37
Tabela-3: Resultados do processo de adsorção de vapor de etanol em sílica gel não tratada, seguindo o procedimento-1.	42
Tabela-4- Resultados do processo de adsorção de vapor de etanol em sílica gel seguindo o Procedimento-1, com tratamento para a construção das isotermas.	42
Tabela-5: Resultados do processo de adsorção de vapor de etanol em sílica gel tratada, seguindo o Procedimento-2.	51
Tabela-6: Resultados do processo de adsorção de vapor de etanol em sílica gel seguindo o procedimento-2, com tratamento para a construção das isotermas	52
Tabela-7: Resultados dos parâmetros estatísticos de regressão e dos valores para a constante $K$ e $N_s$ para a modelagem da isoterma do procedimento-2	53
Tabela-8- Parâmetros $K$ e $N_s$ para a isoterma quantitativa do procedimento-2 obtidos por regressão não-linear.	55
Tabela-9: Dados de adsorção para o procedimento-3	58
Tabela-10: Dados para isoterma quantitativa e isoterma calorimétrica para o procedimento-3	58
Tabela-11: Valores de energia obtidos nos experimentos de calibração	64
Tabela-12: Dados de adsorção e calorimetria para o branco mostrado na figura-19	72
Tabela-13: Energias de carregamento da dose e das adições de etanol feitas no experimento em branco para a válvula (A) modificada	74

## 1 Introdução

Para processos químicos em larga escala, a adsorção é estudada como um fenômeno de transferência de massa de uma substância para uma interface<sup>1</sup>. Esta interface é o limite existente entre duas fases diferentes. Existem sistemas líquido/líquido, líquido/sólido e etc<sup>1,2,3</sup>. O sistema em que uma das fases é um gás (ou vapor) e a outra fase é um sólido é chamado de sistema *gás/sólido*. A interface deste sistema se localiza onde termina a fase do sólido e começa a fase do gás.

A adsorção pode ser entendida como o acúmulo espontâneo de átomos ou moléculas, chamadas de adsorvato, na superfície de um material sólido, chamado de adsorvente<sup>1</sup>. Considerando que o adsorvato esteja em solução<sup>4,5</sup>, como por exemplo, íons metálicos em solução aquosa<sup>6,7</sup>, a adsorção pode ser definida como uma mudança na concentração de uma dada espécie (sejam cátions, ânions, moléculas neutras e etc) na superfície do adsorvente; em comparação com o interior do solvente<sup>1,2</sup>.

O grau de adsorção depende da cinética do processo, da temperatura, da pressão ou concentração do soluto na solução, da área específica do sólido e, principalmente, dos tipos de sítios de adsorção que a sua superfície apresenta<sup>2</sup>. A tipologia dos sítios é determinada pela natureza da interação com o adsorvato. Tais interações são geralmente distribuídas em dois grupos principais: a *adsorção física* e a *adsorção química*<sup>2</sup>.

A adsorção física é sempre acompanhada da diminuição da energia livre e também da entropia do sistema, devido à perda de pelo menos um grau de liberdade pela molécula adsorvida<sup>3</sup>. Assim, a adsorção física é quase exclusivamente exotérmica<sup>1,2,3</sup>. Nesta adsorção, as interações sítio/adsorvato são comparáveis às forças de van der Waals<sup>1,3</sup>. A adsorção física é provocada pela atração eletrostática entre os íons e as cargas (ou dispersão de cargas) na superfície do material e/ou na molécula do adsorvente<sup>3</sup>. A energia típica da adsorção física tem a mesma

magnitude das energias das interações de van der Waals, salvo para o caso da adsorção em materiais que apresentam tamanho de poros muito pequenos<sup>2</sup>. Este tipo de adsorção pode ser revertido mudando-se as condições do sistema, como, por exemplo, diminuindo-se a pressão ou aumentando-se a temperatura. A energia do processo de adsorção e a energia do processo inverso, ou seja: a dessorção, têm, necessariamente, a mesma magnitude, porém de sinais contrários, para a adsorção física<sup>1,2,3,6</sup>.

A adsorção química tem a característica de ser exclusivamente em monocamada<sup>1,2,3</sup>. Neste tipo de adsorção verifica-se uma certa seletividade da superfície em relação a um determinado adsorvato e, em muitos casos, a adsorção não é totalmente reversível, apontando para a formação de ligações químicas entre a molécula do adsorvato e os sítios de adsorção da superfície.

Do ponto de vista energético, a adsorção química tem a magnitude das reações químicas comuns, como a formação de ligações de hidrogênio ou até mesmo a dissociação da molécula na estrutura do sólido<sup>2</sup>.

Porém, ainda hoje, é complicado separar a energia de adsorção física da adsorção química<sup>1,2</sup>. Para sistemas gás/sólido, experimentos de calorimetria de adsorção seguida da dessorção podem separar estas energias e quantificá-las<sup>6</sup>. A adsorção gás/sólido tem a particularidade de não ser influenciada por efeitos de solvatação das espécies, como é o caso de íons metálicos em solução aquosa<sup>5</sup>.

### 1.1 *Isotermas de adsorção*

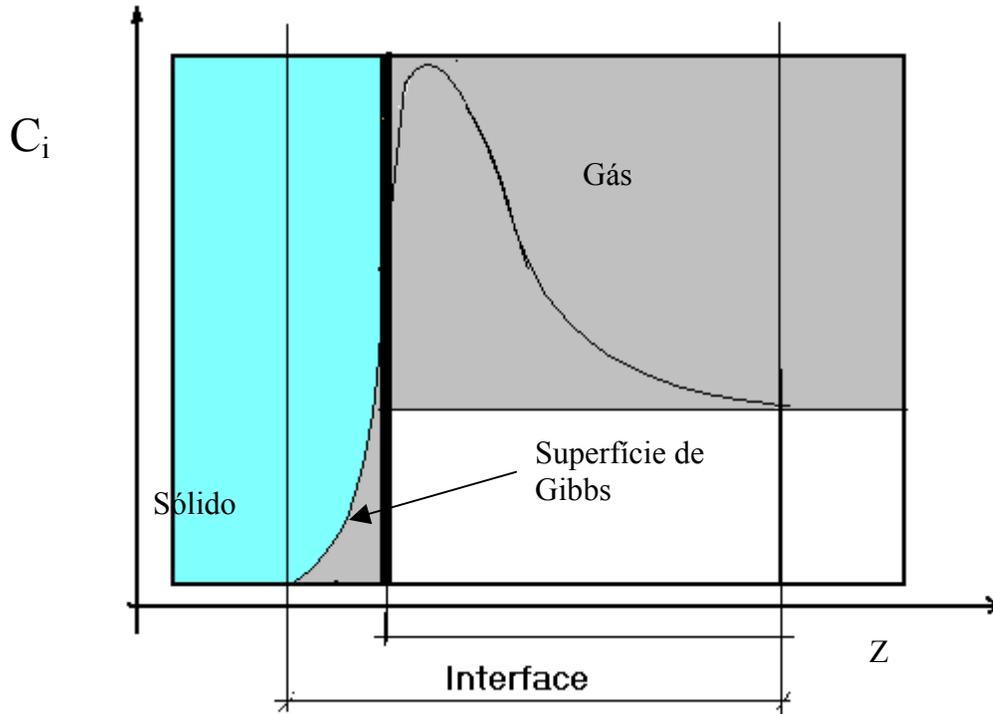
O fenômeno de adsorção em sistemas gás/sólido tem sido extensamente estudado desde 1914, ou mesmo antes<sup>3</sup>. Verifica-se uma intensa busca por modelos matemáticos que possam fornecer parâmetros da adsorção através das isotermas quantitativas<sup>3</sup>.

Estes modelos são largamente diversificados, podendo partir da abordagem simplificada do equilíbrio químico<sup>7,8</sup>, como na teoria de Langmuir<sup>9</sup>, ou de métodos mais sofisticados como os da mecânica estatística aplicados a estruturas de superfícies<sup>10</sup>. Contudo, não existe uma teoria unificada que englobe eficientemente todos os processos de adsorção, em vista da variedade de sistemas e interfaces possíveis<sup>3</sup>.

Os fenômenos da adsorção na interface gás/sólido foram estudados primeiramente por Gibbs<sup>1,2,3</sup>, Langmuir<sup>6</sup>, [Brunauer, Emmet e Teller]<sup>1</sup>, Tekin<sup>1</sup>, Freundlich<sup>11</sup>, Henry<sup>1</sup>, e seus respectivos colaboradores.

De acordo com a teoria de Gibbs, a adsorção na interface sólido/gás pode ser representada pela Figura-1. Esta figura mostra a variação da concentração do adsorvato em função da direção  $Z$  normal à superfície do sólido. Para  $Z$  igual a zero, tem-se o interior do sólido. Quando  $Z$  aumenta, caminha-se na direção do interior do gás, passando por uma região definida como interface. Dentro desta interface encontra-se a superfície de Gibbs. Na interface, a concentração  $C_i$  de substância  $i$ , também chamado de adsorvato, é maior do que sua concentração no interior do gás, como pode ser visto na Figura-1.

A posição da superfície de Gibbs é arbitrária<sup>1,3</sup> e deve ser estabelecida onde melhor representar as condições reais do sistema em estudo. Contudo, não há um consenso na literatura sobre a posição correta dessa interface<sup>1,2,3,10</sup>, o que faz com que essa limitação seja muito importante neste modelo.



**Figura-1: Representação esquemática da adsorção de Gibbs.  $C_i$  é a concentração do adsorvato na interface,  $Z$  é o eixo normal à superfície do sólido.**

A Equação-1 é usada para se calcular  $n_{ads}$  para a adsorção na interface de Gibbs<sup>12</sup>. Esta quantidade se refere à condição de equilíbrio que se estabelece entre uma quantidade adsorvida na superfície do material e a quantidade de gás na pressão de equilíbrio  $P$ .

$$n_{ads} = n_{total} - (n_{gás} + n_{sólido}) \quad \text{Equação-1}$$

Na Equação-1,  $n_{ads}$  é a quantidade adsorvida na superfície de Gibbs,  $n_{total}$  é a quantidade total de gás no sistema antes da adsorção,  $n_{gás}$  é a quantidade de moléculas na fase gasosa após atingido um equilíbrio,  $n_{sólido}$ , e a quantidade de gás que penetra na superfície do sólido (na mesma situação de equilíbrio) e geralmente é tomado como zero, mas, não é bem assim na realidade; A definição mais formal da adsorção de Gibbs é dada pela Equação-2<sup>1,2,10</sup>:

$$\Gamma = \frac{n_{ads}}{s} \quad \text{Equação-2}$$

onde  $s$  é a área superficial do sólido,  $\Gamma$  é chamado de excesso na superfície de Gibbs, que representa o excesso de moléculas próximo da superfície de Gibbs para uma dada situação de equilíbrio. A derivação termodinâmica desta equação é dada pela Equação-3<sup>1</sup>:

$$\Gamma = \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \mu} \right)_T \quad \text{Equação-3}$$

Na Equação-3,  $\gamma$  é a tensão superficial e  $\mu$  é uma função da composição do sistema.

## 1.2 Experimentos de adsorção em sistemas gás/sólido

Experimentos de adsorção são geralmente conduzidos isotermicamente<sup>1,2,3</sup>. Nestes experimentos, procura-se promover a gradual cobertura da superfície do material, passo a passo, introduzindo-se pequenas doses de gás para dentro do volume onde se encontra a amostra. Para cada dose introduzida, uma certa quantidade de moléculas do gás,  $n_{ads}$ , adsorve na superfície do material, e uma pressão final de equilíbrio é atingida.

Em geral, o procedimento experimental adotado na maioria dos estudos de adsorção consiste em se introduzir pequenas doses conhecidas de gás para dentro da cela de reação, onde se encontra a amostra<sup>9</sup>. Experimentos de dosagens em série podem promover a cobertura gradual da superfície, aumentando a quantidade adsorvida na superfície do material e atingindo uma nova condição de equilíbrio para cada passo da cobertura do material<sup>9,12</sup>.

O que se procura é medir a fração de superfície coberta em função da pressão de equilíbrio do gás para cada dose introduzida na cela de reação<sup>12</sup>. Os gráficos da fração de superfície coberta versus a pressão de equilíbrio fornecem um meio de se estudar a adsorção.

Estes gráficos são chamados de isotermas quantitativas de adsorção e mostram a relação de equilíbrio existente entre as várias pressões de equilíbrio com as respectivas quantidades adsorvidas na superfície do material.

A cobertura da superfície corresponde à mudança gradual da quantidade de moléculas adsorvidas no material e é dado por  $\Sigma n_{ads}$ . Assim, para o primeiro ponto da isoterma tem-se a quantidade adsorvida na primeira dose em função da pressão de equilíbrio atingida. O segundo ponto da isoterma é a soma da quantidade adsorvida na primeira dose mais a quantidade adsorvida na segunda dose. Assim,

numa isoterma quantitativa segue-se o  $\Sigma n_{ads}$  como quantidade adsorvida, e não simplesmente  $n_{ads}$ , que se refere a uma condição de equilíbrio em particular. A grandeza  $\Sigma n_{ads}$  pode ser normalizada pela massa de amostra e, neste caso, esta quantidade é dada em quantidade adsorvida por grama do adsorvente.

### 1.3 Modelos de adsorção

A modelagem matemática das isotermas quantitativas é uma ferramenta muito útil no estudo da adsorção, desde que o modelo utilizado represente teoricamente alguma propriedade do sistema estudado. Para melhor explicitar essa modelagem, apresentam-se alguns modelos aplicáveis ao estudo de adsorção gás/sólido:

O modelo de Langmuir<sup>9</sup>, publicado em 1918, mostra os resultados de estudos de adsorção de água, gás carbônico, nitrogênio e outros gases na superfície de vidros, mica e platina. Neste trabalho Langmuir desenvolveu um importante modelo matemático que permite uma interpretação mais profunda do equilíbrio de adsorção.

Este modelo fornece uma constante de equilíbrio,  $K$ , para o processo, e um parâmetro limite  $N^s$ , que indica a quantidade máxima de sítios de adsorção que o material apresenta. Esta grandeza informa a capacidade máxima de adsorção na superfície do material estudado.

É importante observar que  $N^s$  pode ser obtido pela regressão dos dados experimentais para o modelo de Langmuir<sup>9</sup> e que este experimento não precisa necessariamente cobrir totalmente a superfície do material. No caso de um experimento que cubra totalmente a superfície da amostra, um  $N^s$  empírico seria gerado. O modelo extrapola o experimento feito com a cobertura parcial da superfície e gera um  $N^s$  calculado ou modelado<sup>11</sup>.

Fisicamente, o modelo deduzido por Langmuir só considera a formação da primeira camada de moléculas na superfície do sólido<sup>1,2,3</sup>, chamada simplesmente de monocamada<sup>9</sup>. Nesta monocamada todas as moléculas adsorvidas estão em contato com a superfície do sólido nos sítios de adsorção. Qualquer outra adsorção que não seja estritamente nos sítios de adsorção é considerada fora da monocamada e, a partir daí, o modelo não pode mais ser aplicado aos dados do experimento.

Nos experimentos de adsorção, quando a dose de gás é introduzida na cela de reação, o adsorvato se liga ao sítio de adsorção e forma um novo componente no sistema chamado de complexo<sup>3,9</sup>. O complexo é uma terceira espécie que começa a existir com o início da adsorção e sua concentração é máxima (para aquela dose introduzida em particular) quando o processo atinge o equilíbrio.

A estequiometria desta reação é tomada como 1 para 1<sup>1,3,9</sup>, ou seja: há somente uma molécula do adsorvato para cada sítio de adsorção nos complexos formados. Assim, o modelo não considera a adsorção além de  $N^s$ , não considera a formação de camadas múltiplas além da monocamada e também não considera a formação de agrupamentos<sup>9</sup> (ou clusters<sup>14</sup>) de moléculas de adsorvato em torno de um (ou mais) sítios de adsorção na superfície do material. Com efeito, o modelo de Langmuir, apesar de ter muita importância e utilidade, é limitado ao estudo de adsorção em monocamada.

Outra restrição do modelo de Langmuir é que os sítios de adsorção devem necessariamente apresentar a mesma energia de adsorção (ou potencial químico) em toda extensão da adsorção<sup>1,2,3,15</sup>. Esta energia de adsorção também deve ter a mesma magnitude, mesmo que outras moléculas de adsorvato se encontrem em posições adjacentes, desconsiderando a existência das energias de interações laterais entre as moléculas de adsorvato<sup>14</sup>.

Vale a pena reforçar que quando estas condições citadas não são bem observadas, ou seja: caso haja a formação de camadas múltiplas além da primeira, como no caso de uma condensação do gás na interface, o valor de  $N^s$  fornecido pelo modelo de Langmuir tende para o infinito, indicando o absurdo físico da existência de infinitos sítios de adsorção na superfície de um dado material sólido.

Pode-se deduzir a equação de Langmuir por vários caminhos, todos resultando na mesma expressão algébrica. Um caminho simples é partir da expressão para a constante de equilíbrio,  $K$ , e substituir as atividades pelas

concentrações (ou frações em mol) das espécies no equilíbrio<sup>12</sup>. A definição geral do equilíbrio químico é dada pela Equação-4<sup>1</sup>:

$$K = \frac{a_{\text{produtos}}}{a_{\text{regentes}}} \quad \text{Equação-4}$$

onde “a” representa a atividade da espécie no equilíbrio.

A representação do fenômeno de adsorção gás/sólido por uma equação química é dada pela Equação-5:



A expressão da constante de equilíbrio para este caso é dada pela Equação-6:

$$K = \frac{[complexo]}{[sítios_{\text{vazios}}][adsorvato_{\text{gás}}]} \quad \text{Equação -6}$$

onde a superfície não ocupada, ou os sítios vazios, é representado por  $[sítios_{\text{vazios}}]$ , o gás é representado por  $[adsorvato_{\text{gás}}]$  e o Complexo é representado por  $[complexo]$ . Os termos entre  $[ ]$  indicam as respectivas concentrações em mol no equilíbrio. Considerando-se que a baixas pressões, ou no caso de substâncias muito diluídas, as atividades podem ser substituídas pelas concentrações em mol ou por uma de suas funções, como a pressão de equilíbrio de um gás. Para maior clareza, os termos relativos às grandezas padrão deixaram de ser apresentados nas equações. Uma troca de variáveis na equação-6, que elimina a variável  $[sítios_{\text{vazios}}]$ , leva em conta as frações de superfície livre e ocupada, que são definidas como::

$\theta = n_{ads}/N^s$ , como a fração de sítios ocupados e,

$\theta_0 = n_0/N^s$ , como a fração de sítios desocupados, onde  $n_0$  representa a quantidade de sítios desocupados.

É importante observar que estas grandezas se referem a uma dada condição isolada de equilíbrio entre uma quantidade de gás (a uma pressão de equilíbrio) e a quantidade adsorvida  $n_{ads}$ . Assim, a grandeza  $\theta$  se refere a uma dose de gás em particular e não a um experimento de adsorção completo. Nos experimentos de adsorção são medidos vários valores de  $\theta$  em função da pressão de equilíbrio  $P^0$ .

A Equação-7 indica que a soma da fração de sítios desocupados com a fração de sítios ocupados é igual ao total de sítios que a superfície apresenta.

$$\theta + \theta_0 = \frac{n_{ads} + n_0}{N^s} = \frac{N^s}{N^s} = 1 \quad \text{Equação-7}$$

Assim, para o sistema gás/sólido pode-se escrever:

$$K = \frac{\theta}{P\theta_0} = \frac{\theta}{P(1-\theta)} \quad \text{Equação-8}$$

Na Equação-8 observa-se que  $\theta_0$  foi substituído por  $1-\theta$  através da Equação-7 e que, assim, retira-se  $\theta_0$  da expressão. Deste modo, a Equação-8 passa a ser independente da fração de sítios desocupados. Outro ponto a observar é que a quantidade máxima de sítios,  $N^s$ , e a quantidade adsorvida em uma determinada dose,  $n_{ads}$ , aparecem implícitas em  $\theta$ .

A expressão que relaciona a constante de equilíbrio  $K$  em função de  $\theta$ , pode ser revertida para ser explícita em  $\theta$ , uma forma da equação que tem maior aplicação prática. Assim a equação-8 resulta na equação-9:

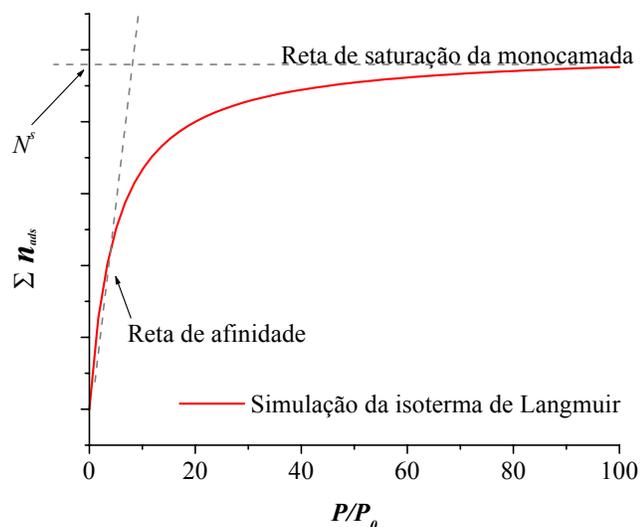
$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad \text{Equação-9}$$

Substituindo-se  $\theta$  por  $n_{ads}/N^s$  na equação-9 obtém-se a expressão de Langmuir para a adsorção:

$$n_{ads} = \frac{N^s KP}{1 + KP} \quad \text{Equação-10}$$

A Equação-10 é matematicamente idêntica ao modelo publicado por Langmuir em 1918<sup>9</sup>. Os gráficos de  $\Sigma n_{ads}$  versus  $P/P_0$  são chamados isotermas de Langmuir<sup>1-3,9-10</sup>, ou simplesmente isotermas, onde  $P/P_0$  é obtido dividindo-se a pressão de equilíbrio  $P$  por  $P_0$ , que é a pressão de vapor do adsorvato na temperatura do experimento<sup>6</sup>. A Figura-2 mostra uma simulação feita no programa Origin da isoterma de Langmuir apresentada na Equação-10.

A isoterma de Langmuir é caracterizada por uma reta de afinidade<sup>9,11</sup>, refletida pela constante de equilíbrio  $K$ , e uma reta de saturação que indica o máximo da adsorção sobre a superfície do material  $N^s$ . Ajustando os dados experimentais à Equação-10 pode-se avaliar a constante de equilíbrio  $K$  e o valor de  $N^s$  obtidos como parâmetros do modelo de Langmuir<sup>1-3,9</sup>.



**Figura-2: Simulação gráfica da Equação-10 correspondente ao modelo de Langmuir.**

O ajuste por regressão linear é muito utilizado, pois, felizmente, a Equação-10, que está mostrada na sua forma não-linear<sup>11</sup>, pode ser modificada para uma forma linear<sup>1-3,12</sup>. Atualmente as ferramentas de ajustes não-lineares estão disponíveis e simplificadas pelo uso de computadores. A regressão não-linear não melhora o experimento em si, mas, melhora a forma matemática de tratamento dos dados obtidos<sup>11</sup>.

A isoterma de Henry<sup>1</sup> segue uma abordagem diferente da isoterma de Langmuir apresentada anteriormente. A adsorção para uma determinada condição de equilíbrio é dada pela Equação-11.

$$n_{ads} = K \frac{f}{f^s} c \quad \text{Equação-11}$$

Na Equação-11,  $c$  é uma função da concentração da espécie em uma das fases,  $n_{ads}$  é igual à concentração de adsorvato na superfície do material, como

antes, e  $K$  é uma constante de equilíbrio (função de 'T' somente). As grandezas  $f$  e  $f^s$  são os coeficientes de atividade do gás e do adsorvato na superfície do sólido, respectivamente.

Como geralmente as atividades dependem da concentração das substâncias no sistema, esta isoterma quase sempre é não-linear. Esta isoterma é mais bem aplicável em estudos de superfícies altamente homogêneas. Neste caso, é possível calcular  $f$  com boa aproximação. Conhecendo-se os valores de  $f$  podem-se deduzir outras equações para a adsorção, mas, ainda assim, o tratamento matemático é bem complicado sendo ainda mais complexo para sistema heterogêneos.

A isoterma de Freundlich<sup>1-3,11</sup> não segue uma abordagem teórica entre o modelo e a forma da isoterma. A adsorção é dada pela Equação-12,

$$n_{ads} = k P^n \quad \text{Equação-12}$$

A Equação-12 tem seu uso muito difundido pela sua concordância com os dados experimentais, porém, seus parâmetros  $k$  e  $n$  não têm significado físico<sup>1</sup>. A Equação-12 apenas segue de perto os pontos de alguns tipos comuns de isotermas, mas não fornece nenhuma informação adicional sobre a adsorção<sup>1,3,11</sup>.

Em 1938, Brunauer, Emmet e Teller<sup>1-3</sup> desenvolveram um modelo matemático para as isotermas de adsorção em múltiplas camadas, conhecidas como isotermas BET<sup>13</sup>. Este modelo é uma generalização do modelo de Langmuir para os casos aonde os processos de adsorção vão além da monocamada, incluindo a condensação do adsorvato e a formação de camadas múltiplas além da monocamada<sup>12</sup>. Porém, é restrito ao estudo de adsorção física<sup>3</sup>. A definição matemática da equação BET é dada pela Equação-13<sup>1,12</sup>:

$$\theta = \frac{C \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left[1 + (C-1) \frac{P}{P_0}\right]}$$

Equação-13

Onde  $C$  é dado pela Equação-14:

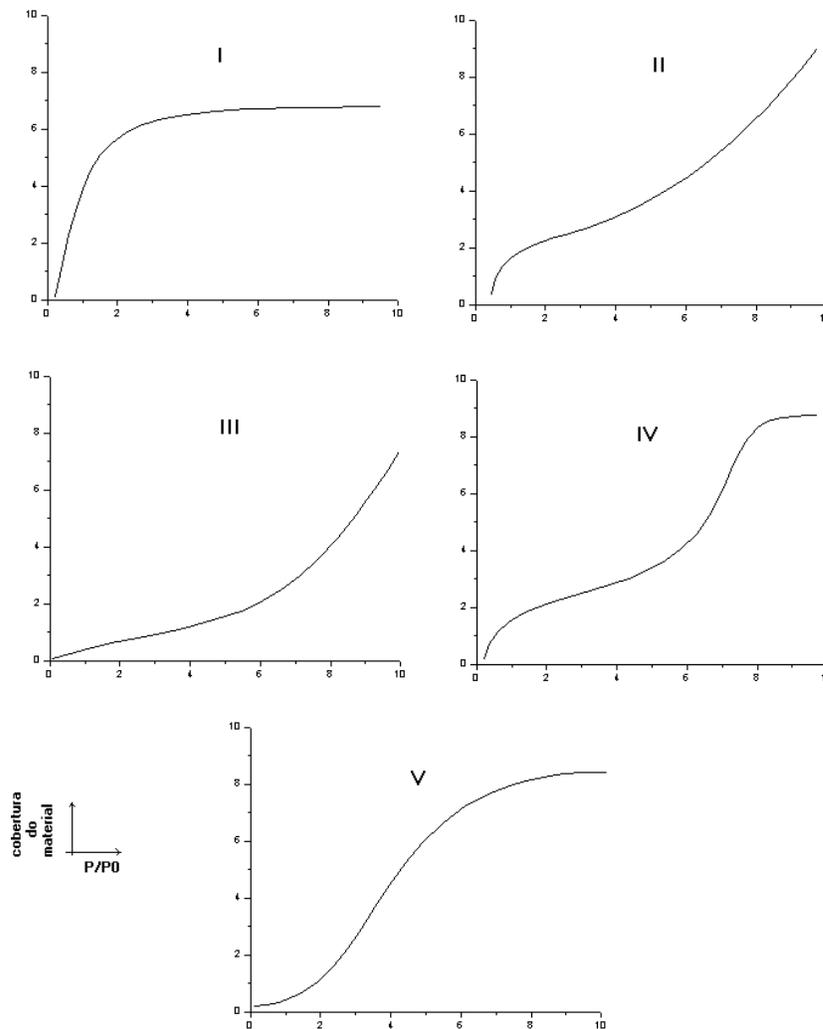
$$C = g_0 e^{\left(\frac{-(M_a - M_{cond.})}{RT}\right)}$$

Equação-14

Na Equação-14,  $M_a$  é a entalpia de adsorção na monocamada e  $M_{cond.}$  é a entalpia de condensação do adsorvato<sup>1</sup>,  $g_0$  é chamado fator de entropia<sup>1</sup>. A Equação-13 é uma extensão da equação de Langmuir para a adsorção em camadas múltiplas. Várias modificações ainda mais profundas foram feitas nesta equação e ela é extensamente aplicada ao estudo e quantificação de área superficial e distribuição de tamanho de poros de materiais sólidos<sup>1,22</sup>.

Todos os modelos de adsorção brevemente apresentados apresentam as isotermas através da modelagem das quantidades de adsorvidas na superfície do material com a pressão de equilíbrio  $P$  para cada ponto da isoterma.

De acordo com a classificação recomendada pela IUPAC<sup>13</sup>, as isotermas quantitativas podem ser agrupadas em cinco classes, conforme Figura-3.



**Figura-3: Cinco tipos de isothermas de adsorção de acordo com a IUPAC**

As isothermas do tipo I estão relacionadas com a adsorção em monocamadas e seu perfil acompanha o perfil da isoterma de Langmuir, apresentada anteriormente<sup>1-3,13</sup>.

As isothermas do tipo II estão relacionadas com a adsorção em sistemas onde ocorre predominantemente a adsorção física<sup>1</sup>. Pode haver alguma adsorção química no início da isoterma, mas depois, a adsorção física toma lugar, podendo chegar à condensação do adsorvato em filmes finos na superfície do material, caracterizando adsorção em camadas múltiplas<sup>5</sup>. O ciclo de absorção de nitrogênio e subsequente

dessorção em materiais não porosos apresenta uma isoterma idêntica à isoterma do tipo II.

Isotermas do tipo III são muito incomuns e estão relacionadas ao fenômeno de adsorção em pressões muito baixas, onde a magnitude da energia de adsorção é muito mais elevada do que a energia de condensação do gás<sup>1</sup>.

Isotermas do tipo IV e V estão relacionadas com as isotermas do tipo II e III respectivamente<sup>1</sup>, e refletem a formação de uma camada adsorvida no início da isoterma. Depois, voltam a existir novas adsorções em pressões mais elevadas.

A condensação na superfície do sólido é o efeito mais comum quando o experimento de adsorção se aproxima de 100% da pressão relativa do adsorvato<sup>1-3,12</sup>. A esta pressão, as moléculas adsorvidas na monocamada são recobertas por mais moléculas de adsorvato, originando mais de uma camada adsorvida na interface<sup>1-3</sup>. Nesta camada múltipla, as moléculas estão tão próximas que facilita muito as interações laterais<sup>14</sup> adsorvato/adsorvato. Quanto mais interações laterais, mais o comportamento da camada múltipla se aproxima do comportamento de um líquido<sup>1</sup>. No extremo, a adsorção é a simples passagem de adsorvato da fase gasosa para a fase líquida<sup>1-3</sup> e neste caso não há mais adsorção na superfície do material.

A condensação capilar<sup>1-3,14</sup> é a condensação do adsorvato dentro dos capilares, ou seja, nas paredes dos poros do adsorvente. No início, ainda a baixas pressões relativas, a adsorção ocorre na superfície do adsorvente e também dentro dos capilares<sup>1</sup>. Em seguida, a ordem de adsorção muda com o tamanho e a forma dos capilares<sup>3</sup>.

A interação entre adsorvato/adsorvente é reforçada nos capilares, ou poros, pela alta reatividade da superfície recurvada no interior do capilar e pela facilidade de formação de mais de uma interação para cada molécula adsorvida neste local<sup>1</sup>. Desta forma, a uma certa condição de equilíbrio, o mecanismo de adsorção dentro

dos capilares pode ser favorecido em relação à adsorção na superfície do material, mudando o perfil da isoterma neste ponto de equilíbrio.

Como apresentado anteriormente, a obtenção da isoterma de adsorção possibilita determinação de parâmetros importantes como a constante de equilíbrio do processo e a capacidade máxima de adsorção de um sólido em relação a um determinado adsorvato, desde que o modelo permita. Também é possível determinar parâmetros energéticos como a variação de energia livre e a variação de entalpia se duas ou mais isotermas forem realizadas em diferentes temperaturas, por aplicação da segunda lei da termodinâmica.

#### 1.4 Calorimetria de adsorção

Os estudos de adsorção por métodos calorimétricos visam a obtenção das isotermas calorimétricas diferenciais<sup>16-19</sup>, além da obtenção das isotermas quantitativas apresentadas anteriormente<sup>1-3</sup>. Nas isotermas calorimétricas a quantidade adsorvida para cada dose introduzida na cela de reação é medida ao mesmo tempo da evolução da energia de adsorção<sup>12,18</sup>, possibilitando determinar a variação de energia de adsorção por quantidade de material adsorvido, definido como  $q_{dif}$ <sup>19</sup>, em função da pressão de equilíbrio,  $P$ .

No experimento de calorimetria mede-se o efeito térmico  $Q_{int}$ <sup>19</sup> que é a energia envolvida em um determinado evento de adsorção no vaso calorimétrico<sup>19</sup>. Esta energia dividida pela quantidade de material adsorvido,  $n_{ads}$ , resulta em um valor de energia por mol de substância adsorvida,  $q_{dif}$ , denominado de energia (calor) diferencial de adsorção<sup>15,19</sup>.

Em essência, o que se procura na calorimetria de adsorção é a variação da energia de adsorção, definida como  $q_{dif}$  em função da pressão de equilíbrio  $P$ , ou, de uma outra variável como a fração de superfície recoberta  $\theta$ <sup>2,13,15-19</sup>.

Quando o experimento envolve a adição de pequenas doses consecutivas de gás contra uma amostra sólida, a representação gráfica  $q_{dif}$  versus  $P/P_0$  é a isoterma calorimétrica diferencial<sup>16-18</sup>.

O valor de  $q_{dif}$  representa verdadeiramente a energia de adsorção ou entalpia de adsorção  $\Delta_{ads}H$ <sup>2,15,16-19</sup> para a interação pois, considera-se que, do valor de  $Q_{int}$ , tenham sido descontados todos os efeitos térmicos dos processos que ocorrem paralelamente ao efeito estudado.

Outro ponto a se destacar é que os valores de  $q_{dif}$  permitem fazer especulações sobre como está ocorrendo o processo, porém eles não podem ser considerados uma ferramenta que, sozinha, garanta essa leitura<sup>16-19</sup>.

É importante citar os métodos da segunda lei da termodinâmica como uma possível ferramenta para estudos de entalpias de adsorção<sup>20</sup>, mas, os dados termodinâmicos obtidos por este método têm incertezas muito altas, o que leva à derivação de valores de entalpia com uma precisão não muito boa<sup>2</sup>.

Por outro lado, pode-se medir a energia dos processos de adsorção diretamente pelo uso de um calorímetro enquanto que a quantidade de soluto adsorvido é determinada simultaneamente à essa medida, como é apresentado neste trabalho.

O estudo energético dos processos de adsorção pela calorimetria<sup>14-19</sup> podem revelar muito mais detalhes do processo de adsorção que as isotermas quantitativas simples, além de não precisar de modelos matemáticos para a interpretação dos resultados experimentais, já que se trata de uma medida direta da energia<sup>2,16</sup>.

É importante lembrar que um dos pilares do modelo de Langmuir é a garantia de que todos os sítios de adsorção tenham a mesma força<sup>1-3,6,9</sup>. Todavia, quando se fala em variação da energia de adsorção em função da fração de superfície recoberta, subentende-se que a superfície é heterogênea em relação ao adsorvato e, infelizmente, o modelo de Langmuir falha ao tentar modelar a adsorção, salvo casos onde essa energia é constante, o que, raramente se vê na literatura<sup>1,2,6, 14,17,18</sup>.

As isotermas calorimétricas são extremamente úteis para se discutir aspectos dos mecanismos de adsorção<sup>2,3,6,15</sup>, para a determinação de quantidade e tipos de sítios<sup>2,12,14</sup>, para se verificar a possibilidade do sólido em questão apresentar características de uso como catalisador<sup>21,22</sup>, e muito mais.

Para se estudar calorimetricamente qualquer sistema químico, físico ou biológico, a calorimetria de adsorção pode ser realizada de diversas formas ou conduzida nos mais diversos tipos de calorímetros<sup>2,16,23</sup>. Para isto, podem-se utilizar

procedimentos em batelada<sup>23</sup> ou em fluxo<sup>16,23,24</sup>, processos que simulam situações em que se podem verificar adsorções reversíveis ou irreversíveis<sup>6,25</sup>.

Os calorímetros isotérmicos (condução de calor e de compensação térmica) são os preferidos, entretanto é possível usarem-se calorímetros quase-adiabáticos. A preferência pelos isotérmicos se justifica na medida em que os processos de adsorção geralmente são lentos, o que impossibilita o uso dos quase-adiabáticos.

Os experimentos em batelada costumam ser realizados como processos convencionais de titulação. Para o caso de adsorções sólido/solução, o adsorvente está suspenso em um solvente apropriado e o adsorvato está em solução, geralmente o mesmo solvente contido na cela calorimétrica onde se encontra o adsorvente suspenso. A solução do adsorvato, de concentração conhecida e contida em uma bureta, é adicionada em doses conhecidas. O efeito térmico de cada dose do experimento é registrado, porém, geralmente, esses processos não permitem a determinação direta da quantidade de soluto adsorvida, ou devido ao pequeno volume do sistema reacional (microcalorímetros) ou devido a perturbações que podem comprometer a qualidade dos dados experimentais e nesses casos, um experimento à parte deve ser realizado para se conhecer as quantidades adsorvidas na titulação calorimétrica.

Para adsorções gás/sólido em batelada, pequenas doses de gás são permitidas interagir com o adsorvente, contido no vaso calorimétrico e essas doses são quantificadas por medidas volumétricas ou mássicas<sup>17</sup>. A calorimetria de adsorção gás/sólido permite medir a energia simultaneamente à medida da quantidade de gás dosada contra a amostra. Isto é claramente uma vantagem comparada aos estudos de adsorção em sistemas líquido/sólido.

Os estudos por batelada também podem envolver imersões do adsorvente em soluções contendo o adsorvato, e isso é mais comum quando se deseja estudar energias de imersão, geralmente envolvendo apenas um líquido puro. Outras vezes

a técnica de batelada pode ser feita por uma única adição do adsorvato (soluto em solução ou gás) de uma só vez. Nesses dois casos, somente um valor total de energia de adsorção é obtido.

A adsorção também pode ser conduzida na forma de fluxo<sup>25</sup>. Nessa técnica, o soluto encontra-se empacotado num determinado compartimento dentro da cela calorimétrica; inicialmente um fluido (líquido ou gasoso) inerte passa por esse sólido, numa vazão conhecida e controlada. Após estabilização térmica nesse processo, o fluido, na mesma vazão anterior, tem sua composição alterada para conter o adsorvato numa concentração de interesse. O adsorvato passa a ser adsorvido pelo adsorvente e um sinal térmico oriundo dessa interação é registrado. Após certo tempo nessa condição, a adsorção atinge o equilíbrio e o sinal térmico começa a voltar para o valor inicial antes da entrada do adsorvato. Um novo aumento na concentração desse adsorvato no fluido levará a um processo semelhante ao anterior e assim sucessivamente. Medidas da energia térmica em cada uma dessas alterações, associadas ao acompanhamento da concentração do adsorvato em função do tempo, permitem a determinação das energias de interação por mol de adsorvato.

Ambos os processos, batelada e fluxo apresentam dificuldades experimentais e, geralmente, as correções do “efeito do branco” são sempre necessárias.

Um outro aspecto muito relevante para a calorimetria em geral e, especificamente, muito importante nos estudos de adsorção, é a inércia química que os materiais do calorímetro devem apresentar.

Qualquer que seja o sistema estudado: sólido/solução, gás/sólido, deve-se considerar a possível interação e adsorção do adsorvato com as paredes do sistema de medida, a qual tem dupla influência na qualidade dos resultados experimentais. Isto se justifica porque representam fontes de incerteza:

- Na determinação da quantidade de material adsorvido e,

- Na determinação do efeito térmico.

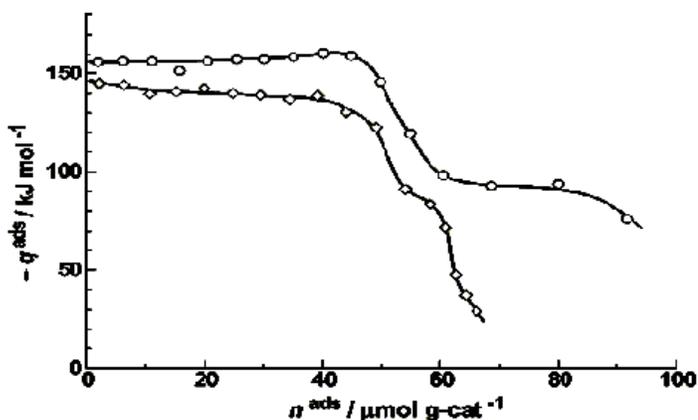
Como essas duas quantidades estão de lados opostos da determinação da energia de adsorção por mol de adsorvato, o resultado fica duplamente comprometido. Dessa forma, a escolha dos materiais do sistema de medida e das condições de trabalho são extremamente importantes na calorimetria de adsorção. Não se descartam, aí, os possíveis fenômenos de condensação, quando se trata de sistemas gás/sólido.

Um outro aspecto relevante da calorimetria de adsorção é a “pureza” da superfície do adsorvente e a “pureza” do adsorvato. Isso não é nenhuma novidade no que diz respeito a qualquer procedimento químico, no entanto, reveste-se de grande importância nesse caso, já que, contaminantes em qualquer um dos reagentes podem preferencialmente interagir entre si. Dessa forma, é muito freqüente o fato do adsorvente e do adsorvato (gás) serem tratados adequadamente no próprio dispositivo de medida calorimétrica.

Uma outra característica importante a se destacar na calorimetria de adsorção é a quantidade de reagentes (adsorvente e adsorvato). Mais que 95% dos estudos da literatura, para esses sistemas, envolvem quantidades pequenas de material, podendo variar entre 10 e 100 mg de adsorvente. Esse aspecto é relevante, já que a possibilidade de se terem amostras não homogêneas de um mesmo adsorvente, em experimentos em duplicatas, é uma realidade bem provável. Essa característica deve ser objeto de freqüente consideração, tanto de iniciantes na técnica quanto de críticos experimentados.

Uma isoterma calorimétrica diferencial pode ser vista na Figura-4<sup>27</sup>. As curvas calorimétricas mostram  $q_{dif}$  em função de  $\Sigma n_{ads}$  para a adsorção de etanol e acetaldeído em um catalisador à base de óxido de zinco. As curvas calorimétricas somente apresentam patamares de energia quando a interação adsorvato/adsorvente é homogênea durante a cobertura gradual da superfície do material<sup>1-3,17-19</sup>, ou seja:

qualquer variação na inclinação desta reta horizontal, seja para mais ou para menos, indica uma mudança na energia dos sítios de adsorção no decorrer da cobertura do material. No intervalo de cobertura correspondente à adsorção até  $0,45 \mu\text{mol g}^{-1}$  a energia é constante e o modelo de Langmuir se aplica<sup>2,3,9</sup>.



**Figura-4: Adsorção de etanol e acetaldeído em um catalisador à base de óxido de zinco.**

Quando há a condensação de vapor na superfície do material<sup>1,5</sup>, a isoterma calorimétrica tende para o valor da entalpia de condensação do adsorvato puro (fase líquida). Este é um aspecto da isoterma diferencial largamente reportado na literatura<sup>1-3,17,18,21-26</sup> e é esperado sempre que a adsorção é feita para pressões elevadas.

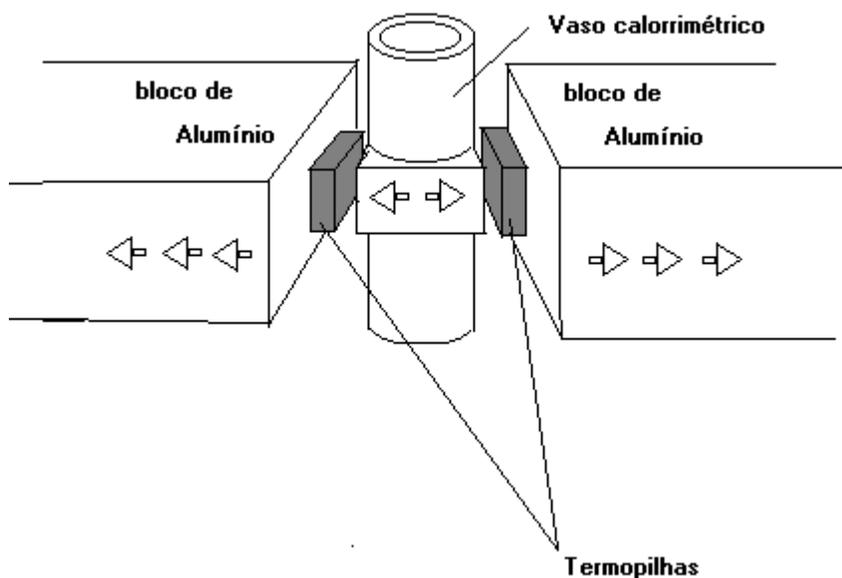
#### 1.4.1 O calorímetro LKB 2277

Este equipamento foi desenvolvido inicialmente para se monitorar processos biológicos, tanto que foi denominado de Monitor de Atividade Biológica-BAM.

Embora muitas aplicações realizadas nessa área tenham sido divulgadas para mostrar as potencialidades do instrumento, não houve um sucesso de venda e o fabricante se viu obrigado a trocar sua denominação para Thermal Activity Monitor (TAM). Por ironia do destino, após essa mudança, muitos pesquisadores passaram a usar esse instrumento para estudar processos bioquímicos e também biológicos.

Esse calorímetro pode ser classificado, em relação ao sistema de medida como de condução de calor. Em essência, a cela de reação é inserida em um compartimento de medida, denominado canal. Esse canal pode comportar celas de 2, 4 ou 20 mL, quando opera em sistema de batelada ou pode funcionar com os reagentes em fluxo.

O canal de medida é mantido a uma temperatura constante ( $\pm 10^{-4}$  K) por um banho de água. Externamente a esse canal de medida, construído em metal, encontram-se termopilhas, que fazem um excelente contato térmico internamente com o canal de medida em uma das faces e com o banho termostaticado na outra face (Figura-5).



**Figura-5: Esquema do sistema de detecção térmica do calorímetro LKB**

2277.

Quando nenhum evento térmico está ocorrendo no interior do vaso calorimétrico ou no dispositivo de fluxo pertencente ao canal, não há diferença de temperatura entre o interior do canal, em contato com uma das faces da termopilha e o banho termostatizado em contato com a outra face da termopilha. Conseqüentemente não há fluxo calor pela termopilha e o sinal elétrico oriundo desse sistema é igual a zero.

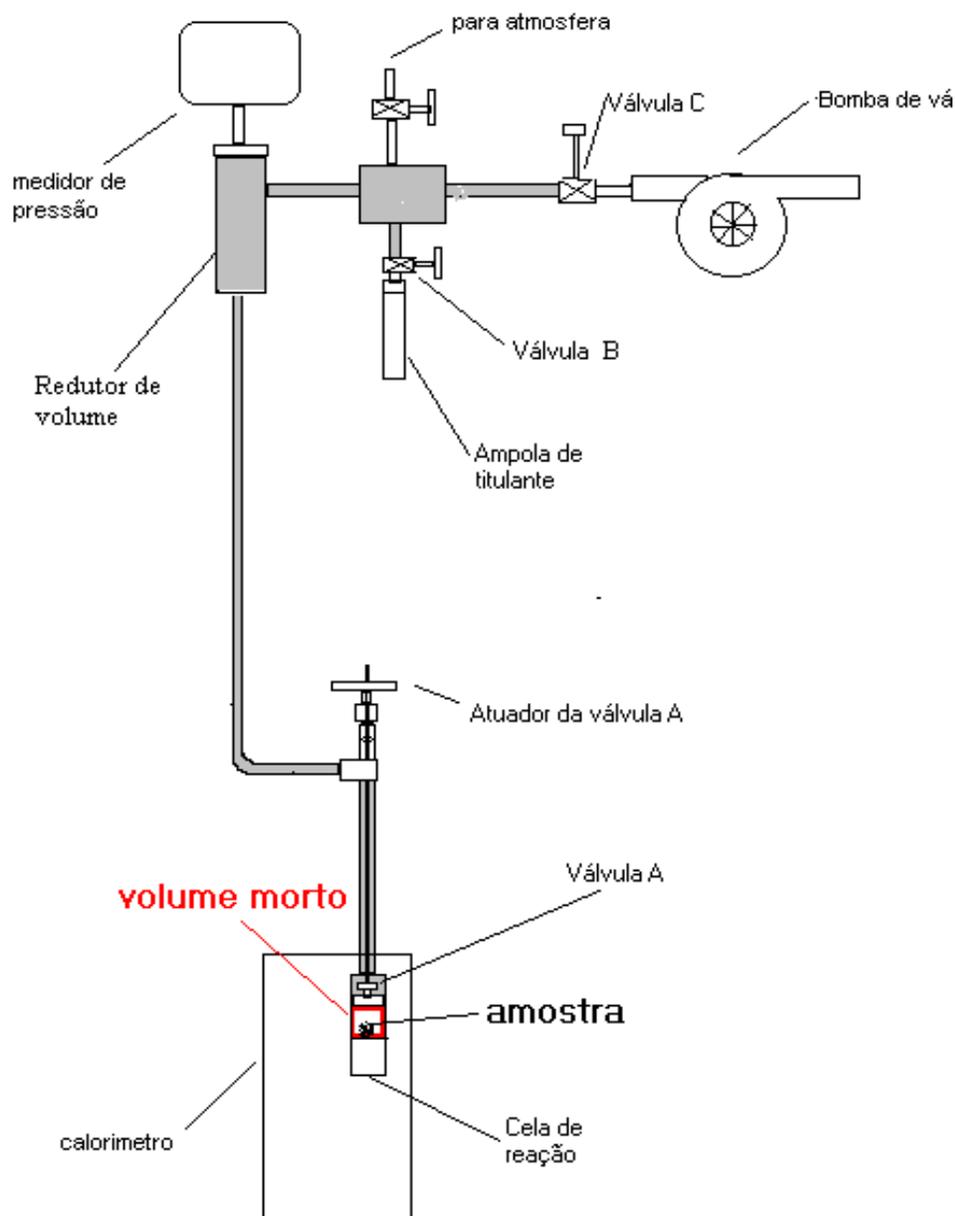
Quando algum evento térmico passa a ocorrer no interior do canal de medida, a energia envolvida no mesmo se traduz em uma diferença de temperatura entre o interior do canal de medida (uma das faces da termopilha) e o banho (outra face da termopilha), isso gera um fluxo de calor entre essas duas faces, originando um sinal elétrico na termopilha que é registrado pelo sistema. O sinal elétrico gerado permanece diferente de zero enquanto houver uma diferença de temperatura entre as duas faces das termopilhas. Esse sinal elétrico, que é uma diferença de potencial que aparece entre as duas faces das termopilhas, traduz-se como um registro de potência em função do tempo.

A integração dessa curva gerada, potência em função do tempo, é proporcional à energia do processo que ocorreu no interior do canal de medida. O valor da energia é calculado comparando-se o valor dessa área com a área de um evento térmico de energia conhecida, geralmente uma calibração elétrica.

Dessa forma, como para qualquer calorímetro, a exatidão da medida de energia depende diretamente da qualidade da calibração elétrica, que por sua vez deve ser periodicamente confrontada com uma calibração química padrão. O calorímetro LKB 2277 tem uma alta sensibilidade e pode registrar eventos térmicos com potências na ordem de nanowatts.

#### *1.4.2 Descrição do sistema de dosagem de gás*

A Figura-6 mostra um desenho esquemático do conjunto completo



***Figura-6: Esquema do sistema de dosagem gasosa mostrando as partes principais.***

O sistema para dosagem de gás compõe-se basicamente de uma linha de vácuo equipada com um sensor de pressão e uma cela de reação em aço inox. Um conjunto de válvulas, livres de óleos e graxas, permite o intercâmbio entre as partes da linha de vácuo, bem como o carregamento adequado das doses de gás a serem

introduzidas na cela de reação. O conjunto todo, com exceção do sensor de pressão e da bomba de vácuo, foi concebido e construído nas oficinas do IQ-UNICAMP.

O sensor de pressão utiliza uma célula de capacitância que converte a deformação de uma membrana capacitiva em tensão de 0 a 10 Volts, proporcionalmente à pressão aplicada na membrana. Este sensor mede a pressão em mmHg e opera na faixa de 0 a 1000 mmHg. É fabricado pela BOC-Edwards High Vacuum International, modelo Barocel-600AB-código do fabricante: W6D021811.

De acordo com o fabricante a resolução deste instrumento é de 0,01% do fundo de escala, que é de 1000 mmHg. Assim, considerou-se uma incerteza de  $\pm 0,1$  mmHg na medida da pressão inicial e da pressão final. Como a quantidade adsorvida se reflete pela diferença na pressão inicial e final, ou  $\Delta P$ , a soma das incertezas em  $\Delta P$  é de  $\pm 0,2$  mmHg. Esta incerteza deve-se exclusivamente à resolução do sensor utilizado. Considerando o volume de trabalho de  $37,3 \text{ cm}^3$  e a temperatura  $298,15 \text{ K}$ , para cada medida de  $n_{ads}$ , a incerteza é de  $\pm 0,39 \text{ } \mu\text{mol}$ . Todas as outras incertezas experimentais são bem menores do que esta.

É importante observar que para grandes variações de pressão esta incerteza não é tão significativa, mas, quando  $\Delta P$  for  $\leq 0,2$  mmHg a medida pode perder o seu significado.

A bomba de vácuo é utilizada e permite um vácuo de até  $7,5 \times 10^{-4}$  mmHg, pesa cerca de 21,6 kg e é alimentada por uma tensão de 220 V/60 Hz.

A linha de vácuo é construída em vidro de borosilicato, associada a um cilindro redutor de volume, confeccionado em latão. O redutor de volume controla o tamanho do volume de trabalho e, conseqüentemente, o tamanho das doses de gás. Esta peça pode ser substituída por cilindros de volumes diferentes.

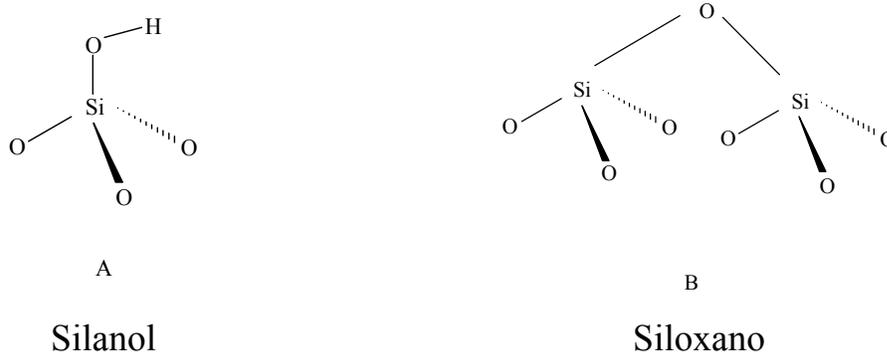
A cela de reação é uma ampola feita em aço inox e é dimensionada para ser inserida no canal de medida do calorímetro LKB 2277, onde a medida

calorimétrica é realizada. Um tubo também em inox faz a conexão entre a parte redutora de volume e a cela de reação.

## 2 Experimental

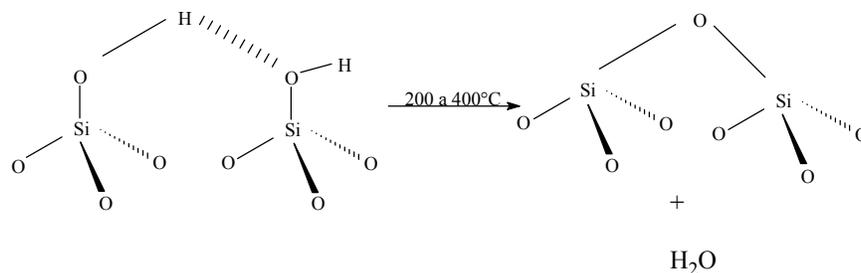
### 2.1 Caracterização do sistema gás/sólido utilizado como sistema piloto

Para todos os testes apresentados neste trabalho, o sistema gás/sólido utilizado foi o etanol/sílica-gel. A sílica-gel tem uma fórmula geral representada por  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , é um polímero inorgânico, amorfo, com ligações Si-O-Si (siloxano) no seu interior, e ligações Si-OH (silanol) na sua superfície<sup>20-22</sup>, sendo estes os dois tipos de sítios de adsorção que ela apresenta<sup>28,29</sup>. Se for aquecida acima de 400 °C, quase todos os grupos silanóis se decompõem por condensação e a sílica perde grande parte de sua capacidade adsortiva<sup>28</sup>. As estruturas são representadas na Figura-7, lembrando que estão representados apenas fragmentos da sílica-gel.



*Figura-7: Esquemas dos grupos silanol e siloxano da sílica-gel*

O esquema mostrado na Figura-8 representa a condensação de dois grupos silanóis adjacentes na estrutura da sílica-gel, na formação de um siloxano. A temperatura dessa reação varia entre 200 e 400°C<sup>29</sup>.

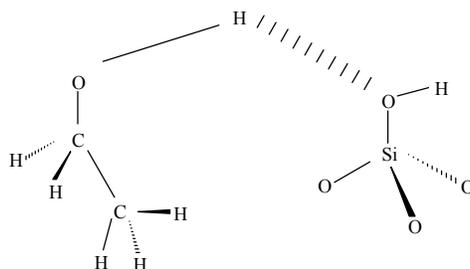


*Figura-8: Esquema de condensação de grupos silanóis na superfície da sílica-gel.*

Mesmo ocorrendo o processo de colapso dos grupos silanóis em um aquecimento, uma pequena quantidade de grupos silanóis sempre restará na superfície da sílica<sup>28</sup>.

O etanol é um álcool volátil cuja pressão de vapor é de cerca de 55 mmHg, a 24,5°C. A sua energia de condensação padrão,  $\Delta_g^1 H^\ominus$  é de -42,3 kJ mol<sup>-1</sup>. Para o sistema etanol/sílica-gel, as únicas interações químicas possíveis, à temperatura ambiente, são ligações de hidrogênio entre o silanol e siloxano e a hidroxila do etanol<sup>22</sup>.

A Figura-9 representa a ligação de hidrogênio entre hidroxila do etanol e o grupo silanol na estrutura da sílica-gel. Há também a possibilidade da formação de ligação de hidrogênio entre a hidroxila do álcool e o grupo siloxano, mas essa não está representada. Desta forma a sílica-gel apresenta basicamente dois tipos de sítios de adsorção: os grupos silanóis e siloxanos.



***Figura-9: Representação da ligação de hidrogênio entre etanol e grupos silanóis.***

A adsorção de vapor de etanol em sílica-gel foi escolhida como sistema piloto para a adequação e desenvolvimento experimental do novo instrumento. A escolha deste sistema foi baseada não somente nas propriedades químicas intrínsecas do etanol e da sílica-gel, mas, também, pela facilidade de manuseio, preparo e acondicionamento e estudos realizados.

## *2.2 Operações básicas do sistema de dosagem de gás*

Antes do início do experimento de adsorção é preciso se desgaseificar a superfície da amostra para que ela esteja o mais livre possível de outras substâncias

antes do contato com o adsorvato<sup>12,13</sup>. Esta não é uma ativação da superfície da sílica-gel mas sim um procedimento que prepara o sistema de dosagem do adsorvato (etanol) e evita a contaminação da própria superfície do adsorvente (sílica-gel) para o experimento de adsorção.

A ativação da sílica-gel consistiu em aquecê-la a 100 °C, sob vácuo, durante 3 h. A parte inferior da cela de reação, abaixo do redutor de volume, contendo uma massa conhecida de sílica-gel, está no interior de um balão de fundo redondo, conectado a um “top” e à linha de vácuo. A parte inferior do balão, onde reside a amostra, é imersa em um banho de areia mantido à temperatura de 100 °C.

A cela de reação contendo a sílica-gel já tratada é conectada à linha de dosagem sob fluxo de nitrogênio. A amostra é isolada do ambiente pela válvula (A), e mantida sob atmosfera de nitrogênio até a desgaseificação inicial do sistema. Para esta desgaseificação seguem-se os seguintes passos:

1. Insere-se o conjunto formado pelas partes que estão abaixo do redutor de volume (Figura-6) no canal do calorímetro e acopla-se o mesmo ao resto do sistema de dosagem através do redutor de volume.
2. Faz-se vácuo em todo o interior do sistema de dosagem linha de vácuo com a válvula (C) totalmente aberta, submetendo todo o sistema, menos o adsorvato a uma pressão de cerca de 10 Pa, durante 15 minutos. Depois desse tempo, abre-se a válvula (A) durante mais 15 minutos.
3. Fecham-se as válvulas (A) e (C). Nesse ponto a amostra sólida se encontra com a sua superfície desgaseificada e confinada na cela de reação, sob vácuo, permanecendo isolada do resto do sistema.

4. Para fazer uma boa ambientação do sistema de dosagem pré-adsorvendo etanol nas partes internas, abre-se lentamente a válvula (B), permitindo que o vapor de etanol preencha todo o volume de trabalho, até que a pressão se estabilize.
5. Após este passo, a válvula (B) é fechada. É importante perceber que a amostra continua isolada pela válvula (A) e nada sofre com esta operação de ambientação.
6. Em seguida, abre-se a válvula (C), retirando-se todo o vapor de etanol do sistema de dosagem
7. Esta operação de preenchimento (ou *carregamento*) e posterior retirada de vapor de etanol do volume de trabalho é repetida outras 3 vezes, ambientando o volume que irá conter a dose de etanol.
8. A bomba de vácuo é desligada. No fim da 3ª operação de carregamento da primeira dose de gás, a amostra se encontra confinada na cela de reação, sob vácuo, e totalmente isolada de uma dose bem definida (P,V,T conhecidos) de gás pela válvula (A).

Após esse procedimento inicial, obrigatório para qualquer um dos procedimentos seguintes, a forma de controle das doses de vapor pode ser adequada de acordo com o que se deseja. Estes oito passos são repetidos para qualquer tipo

de experimento de dosagem que se faça. É possível desenvolver a adsorção de variadas formas diferentes, como será visto mais adiante.

### 2.3 Medida do volume de trabalho e cálculos de $n_{ads}$

O volume total do sistema de dosagem, que é para onde as doses iniciais de gás são carregadas, é chamado de *volume de trabalho*. Este volume limita o interior onde se processa a adsorção. (Figura-6). O tamanho do volume de trabalho reflete diretamente na quantidade de gás injetado (doses).

No início do projeto, o volume de trabalho era de aproximadamente  $100 \text{ cm}^3$ . Esse volume foi reduzido para  $26,8 \pm 0,3 \text{ cm}^3$  e mantido, pois foi adequado aos objetivos do projeto.

Nessa condição, o volume de trabalho pode conter aproximadamente  $2 \mu\text{mol}$  de gás para cada unidade de pressão (em mmHg), estando o sistema a  $297,6 \text{ K}$ . Considerando-se um comportamento ideal do gás, para uma pressão de  $10 \text{ mmHg}$ , há, aproximadamente  $20 \mu\text{mol}$  de etanol contida no volume de trabalho (dose).

Para se determinar o volume de trabalho foram feitos experimentos de expansão de ar, de um recipiente de volume conhecido (ampola de titulante, Figura-6) para dentro do volume de trabalho<sup>12</sup>.

O volume da ampola de titulante foi aferido por pesagens com água. A Tabela-1 mostra os resultados obtidos.

---

Tabela-1: Resultado da aferição do volume da ampola de titulante

---

Medida do volume/ $\text{cm}^3$	Volume médio/ $\text{cm}^3$	Desvio médio/ $\text{cm}^3$
---------------------------------	-----------------------------	-----------------------------

---

10,8	10,8	10,6	10,8	10,6	10,7	±0,1
------	------	------	------	------	------	------

Para a expansão do ar e determinação do volume de trabalho, seguem-se os passos seguintes:

1. Com a válvula (A) fechada, o ar é introduzido para dentro da ampola de titulante e do volume de trabalho até à pressão atmosférica. Para isto abre-se o sistema para a atmosfera, mede-se a pressão,  $P_{inicial}$  e fecha-se a válvula (B).
2. Abre-se a válvula (C) e liga-se a bomba de vácuo, diminuindo-se a pressão no volume de trabalho. Depois de estabilizada a pressão, fecha-se a válvula (C), desliga-se a bomba e mede-se a pressão,  $P_{vácuo}$  que nesse caso, devido a sensibilidade do sensor é igual a zero mmHg .
3. Em seguida, abre-se a válvula (B) e o ar da ampola de titulante se expande para dentro do volume de trabalho, quando se mede a pressão do sistema como um todo,  $P_{final}$ .

A Equação-15 permite calcular o valor do volume de trabalho:

$$(V_{trabalho} + V_{ampola}) x P_{final} = V_{ampola} x P_{inicial} \quad \text{Equação-15}$$

onde  $V_{trabalho}$  é o volume que se quer conhecer,  $P_{final}$  é a pressão final após a expansão do ar,  $V_{ampola}$  é o volume da ampola de titulante,  $P_{inicial}$  é a pressão (atmosférica) do ar dentro da ampola de titulante.

A Tabela-2 mostra os resultados obtidos para três determinações.

Tabela-2: Resultados de volume de trabalho, valor médio e desvio médio do volume (cm<sup>3</sup>)

volumes			V <sub>médio</sub>	desvio
26,7	26,9	26,8	26,8	±0,1

Para a determinação do volume morto (Figura-6), um procedimento análogo ao descrito é realizado. Nesse caso, porém, a válvula (A) permanece aberta durante todo o processo. Para essas determinações usa-se uma equação semelhante à Equação-15, somente que agora o volume morto deve ser inserido do lado esquerdo dessa equação. Resultados dessa determinação indicaram um volume morto de 0,4 cm<sup>3</sup>.

Para se calcular a quantidade adsorvida em cada dose introduzida na cela de reação, utiliza-se a Equação-16. Esta equação reflete a diferença entre a quantidade inicial da dose e a quantidade final depois de atingido o equilíbrio de adsorção<sup>12</sup>.

$$n_{ads} = \left( \frac{P_i V_{trabalho}}{RT} - \frac{P_f (V_{trabalho} + V_{morto})}{RT} \right) \quad \text{Equação-16}$$

Nesta equação  $P_i$  é a pressão inicial da dose,  $P_f$  é a pressão final no equilíbrio.

A Equação-17 permite determinar  $N_{ads}$  definido como a quantidade total adsorvida referente a várias doses introduzidas na cela de reação.

$$N_{ads} = \sum n_{ads} \quad \text{Equação-17}$$

No real limite de formação de uma monocamada  $N_{ads}=N^s$ . Isto mostra que se o experimento é conduzido exatamente até à cobertura da monocamada não é necessário um modelo matemático para se calcular  $N^s$ .

### **3 Resultados e discussão**

Os resultados experimentais desse trabalho, incluindo-se aí o próprio desenvolvimento do sistema de dosagem, são apresentados dentro de cada procedimento descrito nos tópicos seguintes.

### 3.1 Resultados do procedimento-1

Neste procedimento definiu-se que a pressão inicial da primeira dose seria de 5 mmHg, que corresponde a  $\sim 10 \mu\text{mol}$  de etanol. Para as doses seguintes, a pressão inicial foi aumentada de 5 em 5 mmHg. Desta forma, para cada dose introduzida na cela de reação, a quantidade inicial de etanol adicionada é aumentada de  $10 \mu\text{mol}$  em relação à dose anterior. Este regime experimental introduz as doses de etanol com as pressões iniciais no intervalo de 5 a 55 mmHg, que corresponde à faixa de 9 a 100% da pressão de vapor do etanol a 298 K.

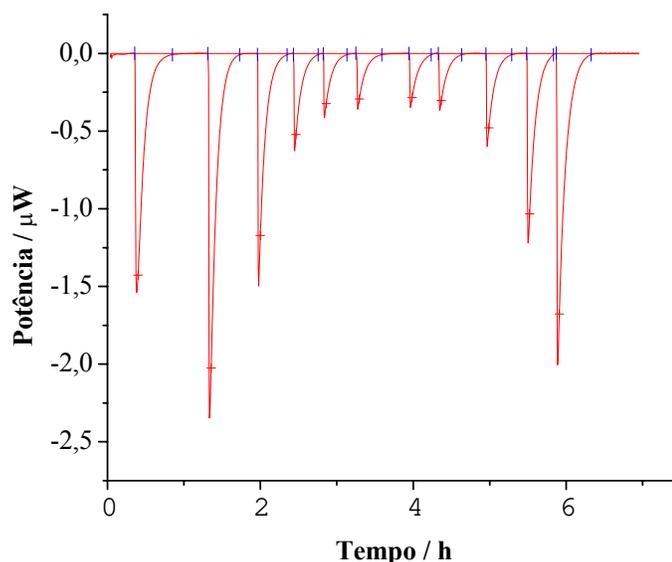
O procedimento operacional consiste nos seguintes passos:

1. Após a última operação de ambientação da linha de dosagem (*item 2.2*) abre-se a válvula (B) lentamente até que a pressão do volume de trabalho atinja aproximadamente 5 mmHg em etanol ( $P_i$ ).
2. Fecha-se a válvula (B) e espera-se a estabilização do calorímetro.
3. Abre-se lentamente a válvula (A) até o fim. A amostra é, então, deixada em contato direto com uma dose conhecida de gás e a adsorção se inicia imediatamente. A evolução do calor é, então, simultaneamente registrada pelo calorímetro. O efeito térmico dura cerca de 20 a 30 minutos. Quando o sinal do calorímetro retorna à linha base, mede-se pressão final de equilíbrio,  $P_f$ .

4. Fecha-se a válvula (A), assim, a introdução da primeira dose do procedimento-1 é concluída.
5. À primeira dose seguem-se a segunda, a terceira etc... Para carregar cada dose subsequente, repetem-se os passos 1, 2, 3 e 4.

O processo foi repetido até à pressão de 55 mmHg. A Figura-10 mostra o registro calorimétrico obtido após adição de onze doses de etanol contra a sílica-gel seguindo o procedimento-1. O único tratamento dado à sílica gel, nesse caso, foi a sua desgaseificação inicial durante 15 minutos, à temperatura ambiente e pressão de cerca de  $7,5 \times 10^{-4}$  mmHg. A massa de sílica utilizada nesse experimento foi de 24,31 mg.

Na Figura-10 observam-se onze picos referente a cada uma das onze doses de etanol introduzidas na cela de reação contendo a amostra de sílica-gel. A que se notar que na primeira dose a amostra de sílica-gel encontrava-se numa pressão muito baixa, estimada em  $7,5 \times 10^{-4}$  mmHg, a qual, para efeito de cálculo e considerando-se a sensibilidade do sensor de pressão é tomada como nula.



**Figura-10: Registro calorimétrico para o experimento de adsorção de etanol em sílica gel não tratada, realizado segundo o procedimento-1.**

A partir da segunda dose, uma pressão residual permanece na cela de reação, a qual deve ser levada em conta na determinação da quantidade de etanol adsorvida em cada passo do processo.

A Tabela-3 mostra os resultados obtidos nesse experimento, onde  $P_i$  e  $P_f$  são, respectivamente as pressões inicial e final para cada dose introduzida,  $n_a$  a quantidade inicial de etanol no volume de trabalho,  $n_b$  é a quantidade de etanol confinada no volume morto da cela de reação,  $n_i$  é a quantidade inicial total de etanol ( $n_i = n_a + n_b$ ),  $n_f$  é a quantidade de etanol no volume de trabalho no final de cada dose,  $n_{ads}$  indica a quantidade de etanol adsorvido em cada dose, sendo calculado pela Equação-16 e  $\Sigma n_{ads}$  representa o somatório da quantidade de etanol adsorvido até determinada dose por grama de sílica, calculado pela equação-17.

Tabela-3: Resultados do processo de adsorção de vapor de etanol em sílica gel não tratada, seguindo o procedimento-1.

$P_i/$ mmHg	$P_f/$ mmHg	$n_a/$ $10^{-4}$ mol	$n_b/$ $10^{-7}$ mol	$n_i/$ $10^{-4}$ mol	$n_f/$ $10^{-5}$ mol	$n_{ads}/$ $10^{-5}$ mol	$\Sigma n_{ads}/$ $10^{-3}$ mol g <sup>-1</sup>
5,7	0,7	0,076	-	0,076	0,095	0,665	0,27
10,6	2,6	0,141	0,13	0,141	0,351	1,060	0,71
15,6	9,9	0,208	0,51	0,208	1,34	0,745	1,02
20,3	17,2	0,270	1,97	0,272	2,33	0,398	1,18
25,6	23,1	0,341	3,42	0,344	3,12	0,321	1,31
30,7	28,2	0,409	4,59	0,413	3,81	0,323	1,45
35,5	32,8	0,473	5,61	0,478	4,43	0,350	1,59
40,3	37,2	0,537	6,52	0,543	5,03	0,404	1,76
45,4	41,3	0,600	7,39	0,612	5,58	0,538	1,98
50,4	45,8	0,671	8,21	0,679	6,19	0,604	2,23
55,0	50,0	0,733	9,10	0,742	6,76	0,658	2,50

É importante observar que, apesar de haver um aumento na disponibilidade de etanol, conforme se procedem as dosagens, as quantidades adsorvidas,  $n_{ads}$ , a cada dose, não aumentam proporcionalmente.

As isotermas quantitativas e as isotermas calorimétricas diferenciais foram construídas a partir dos dados experimentais listados na Tabela-4, e são mostrados simultaneamente na Figura-11.

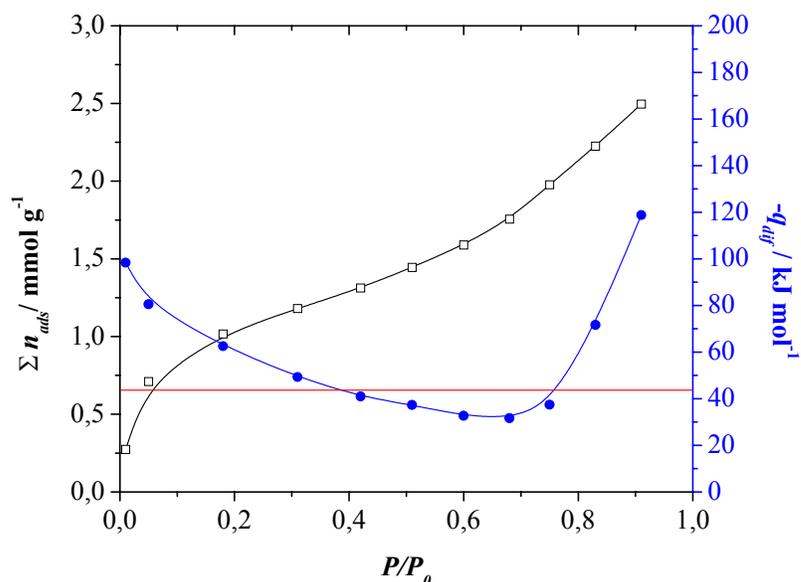
Tabela-4- Resultados do processo de adsorção de vapor de etanol em sílica gel seguindo o Procedimento-1, com tratamento para a construção das isotermas.

$P_f/P_0$	incerteza %	$n_{ads} / 10^{-5} \text{ mol}$	$\Sigma n_{ads} / 10^{-5} \text{ mol}$	$\Sigma n_{ads} / 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$	$Q_{int} / \text{ J}$	$-q_{dif} / \text{ kJ mol}^{-1}$
0,01	4,0	0,66	0,66	0,273	0,65391	98,4
0,05	2,5	1,06	1,73	0,710	0,85475	80,5
0,18	3,5	0,74	2,47	1,020	0,46568	62,5
0,31	6,5	0,39	2,87	1,180	0,19644	49,3
0,42	8,0	0,32	3,19	1,310	0,13145	40,9
0,51	8,0	0,32	3,51	1,450	0,12044	37,3
0,60	7,4	0,35	3,86	1,590	0,11454	32,6
0,68	6,5	0,40	4,27	1,760	0,12788	31,6
0,75	4,9	0,53	4,81	1,980	0,20136	37,4
0,83	4,3	0,60	5,41	2,230	0,43245	71,6
0,91	4,0	0,65	6,07	2,500	0,78104	118

Na coluna  $P_f/P_0$ , pressão relativa de equilíbrio,  $P_0$  é a pressão de vapor do etanol e vale 55,1 mmHg, medido nas condições experimentais. A coluna da incerteza relativa à medida na variação de pressão é obtida dividindo-se a incerteza absoluta ( $\pm 0,2$  mmHg) das duas medidas de pressão,  $P_f$  e  $P_i$ , pela diferença  $P_i - P_f$  e multiplicada por 100. Os valores  $Q_{int}$  representam as energias envolvidas em cada dose e  $q_{dif}$  são as energias por mol de etanol adsorvido.

A isoterma quantitativa apresentada na Figura-11 mostra como varia a quantidade adsorvida  $\Sigma n_{ads}$  em função do aumento da pressão relativa  $P_f/P_0$ . A

isoterma calorimétrica diferencial também é apresentada na mesma figura, mostrando como varia a energia de adsorção  $q_{dif}$  em função da pressão relativa de equilíbrio  $P/P_0$ .



**Figura-11: Isotermas quantitativa(—□—) e calorimétrica(—●—) para a adsorção de vapor de etanol em sílica gel, utilizando-se o procedimento-1.**

De acordo com a classificação da IUPAC<sup>13</sup>, a isoterma quantitativa da Figura-11 é do tipo II. Este perfil é característico de adsorção em monocamada seguida da formação de camadas múltiplas até a condensação do adsorvato na superfície da sílica. O modelo de Langmuir não deve ser aplicado para se estudar esta isoterma, já que o mesmo restringe-se à modelagem de adsorções em monocamada.

Quando há condensação ou formação de camadas múltiplas não há limite para a adsorção<sup>1-3,9</sup>. Assim, enquanto houver moléculas disponíveis na fase gasosa elas poderão ser adsorvidas mas não mais na superfície do material e sim na fase condensada ou em outras camadas além da monocamada. Segue-se daí que o

modelo de Langmuir não se aplica ao caso e não faz mais sentido determinar a capacidade máxima de adsorção para formação da monocamada,  $N^s$ , que seria o limite para a adsorção. Sendo assim, para o resultado experimental do procedimento-1 não tem sentido se falar em determinação de  $N^s$  para o sistema etanol/sílica gel.

Na Figura-11 também é mostrada a isoterma calorimétrica diferencial referente ao experimento do procedimento-1. Verifica-se que a energia de adsorção começa em  $-98,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , e começa a diminuir se aproximando de  $-31,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Em seguida há um aumento súbito desse valor para  $-71,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  depois para  $-118 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Esta última energia é bastante alta e indica processos energéticos que não são devidos à adsorção. Todas as vezes que se repetiu este experimento as isotermas sempre mostraram energias de adsorção altas no início, depois a tendência é para a energia de condensação do etanol e, no fim da cobertura de material um aumento súbito acima de 0,6 da pressão relativa  $P/P_0$ .

Normalmente a isoterma calorimétrica começa com valores altos de energia de adsorção para baixa fração de superfície recoberta (baixos valores de  $\theta$ ), com uma tendência para entalpia de condensação do adsorvato<sup>1-3,17-20</sup>. Isto deve ocorrer sempre, a menos que ocorram outros fenômenos na estrutura ou na característica da adsorção durante a cobertura da superfície do material, e é um aspecto da isoterma calorimétrica diferencial largamente reportado na literatura.

A isoterma calorimétrica mostrada na Figura-11 não apresenta um patamar relativamente horizontal. Para pressões relativas entre 0,40 e 0,75 a isoterma apresenta valores de energia próximos da entalpia de condensação do etanol ( $-42 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), mostrando o mesmo comportamento das isotermas registradas na literatura<sup>22,29</sup>. Este é mais um indicativo de que a adsorção não segue o modelo de

Langmuir em toda a faixa de cobertura estudada, e aplicação desse modelo a essa isoterma não é adequada.

J. Oscik<sup>1</sup> considera que para valores altos de pressões relativas a adsorção deixa de ser em monocamada e inicia-se a adsorção em camadas múltiplas. Nesse ponto a energia de adsorção se aproxima da energia de condensação do adsorvato e o comportamento desta camada adsorvida é similar ao comportamento da fase líquida, levando a energia de adsorção a se aproximar da entalpia de condensação do adsorvato. Entretanto, o fenômeno da condensação capilar, quando começa a ocorrer, tem uma grande influência no comportamento das isotermas quantitativas e calorimétricas, já que o mecanismo da adsorção se modifica a partir daí.

Para certos gases a adsorção pode não ocorrer dentro dos poros, porque, simplesmente, suas moléculas são maiores que os poros no sólido. Em outros casos, o formato e o tamanho dos poros podem permitir essa interação. O perfil das isotermas pode mudar porque a interação do adsorvato nos poros é diferente da interação na superfície<sup>1-3,6,9</sup>.

Nos poros, cada molécula do adsorvato pode fazer mais que uma interação com a estrutura do sólido. Nesse caso, o filme de líquido dentro do poro apresenta mudanças em suas propriedades relativamente às propriedades da fase condensada na superfície do adsorvato<sup>1-3</sup>.

Resultados de adsorção de benzeno e n-hexano em zeólitas feitos por Kiselev<sup>30</sup> mostram um comportamento semelhante ao observado neste trabalho, assim como os resultados de adsorção de benzeno em sílica-gel apresentados por Isirkyan<sup>31</sup>. Nesses casos e muitos outros da literatura, os autores reportaram um aumento súbito das respectivas energias de adsorção para pressões relativas maiores que 0,6.

Este aumento súbito na energia de adsorção para altas coberturas de superfície é explicado como sendo o efeito do rearranjo estrutural da fase adsorvida

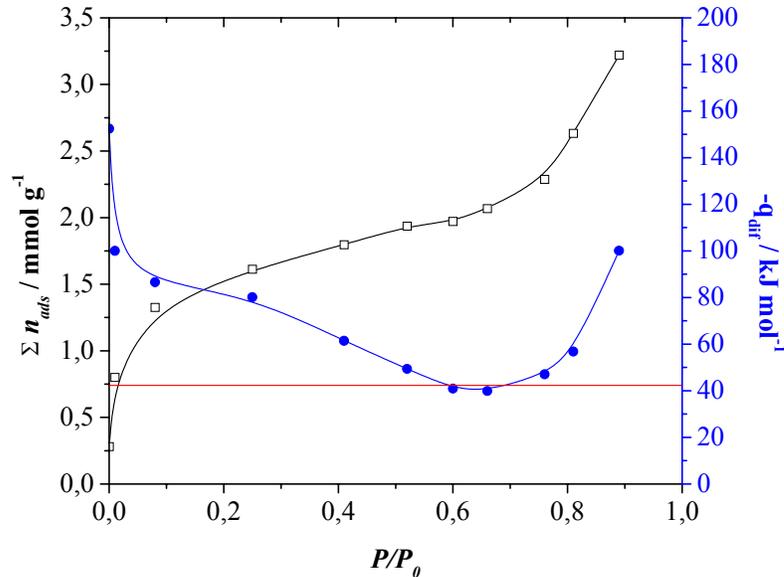
na interface<sup>1-3</sup>, e não somente efeitos da adsorção de uma molécula que se encontra no gás e vai para a superfície do sólido<sup>14</sup>. No rearranjo estrutural, está incluída a possibilidade de as moléculas do adsorvato deixarem a superfície de Gibbs do material e migrarem para a região mais interna do sólido, em direção aos poros ou para sítios de adsorção mais energéticos<sup>31</sup>.

Resultados de adsorção de água em carvão ativado apresentados por Groszek<sup>32</sup>, também mostram o mesmo comportamento na parte final da isoterma calorimétrica. A explicação apresentada pelo autor foi além da condensação capilar indicando a existência de outros processos na fase adsorvida (ou condensada) apontando para uma possível migração de moléculas de água para sítios de adsorção mais energéticos no carvão.

As explicações mais freqüentes na literatura para esse fato, são o rearranjo estrutural da camada adsorvida<sup>1-3</sup>, o rearranjo ou migração para dentro dos poros<sup>1,21</sup> e a formação de múltiplas interações entre as moléculas de adsorvato dentro dos poros muito finos<sup>1-3,21,32</sup>. Todos estes fatores contribuem para o aumento súbito da energia de adsorção no fim da isoterma calorimétrica porque não são efeitos exclusivos da retirada de gás da fase gasosa, que caracteriza a adsorção, e sim efeitos energéticos provocados pela mudança na organização da estrutura da camada adsorvida.

Voltando aos nossos experimentos, com a evolução dos trabalhos, decidiu-se ativar a superfície da sílica de uma forma mais enérgica, aquecendo-a a 100 °C, sob vácuo, por 3 horas. Esta ativação tem a finalidade de retirar moléculas de água adsorvidas na superfície da sílica pelo contato com a umidade do ar. Para se retirar totalmente essa água adsorvida, tratamentos mais enérgicos podem ser feitos. Assim, um novo experimento foi feito segundo o procedimento-1. Uma massa de

38,6 mg de sílica/gel marca Fluka foi utilizada (para todos os testes) e os resultados são mostrados na Figura-12.



**Figura-12: Isothermas quantitativa(—□—) e calorimétrica(—●—) para a adsorção de vapor de etanol em sílica-gel à 298 K, utilizando-se o procedimento-1, para sílica gel aquecida a 100 °C e sob vácuo.**

A isoterma quantitativa da Figura-12 mostra um comportamento muito parecido ao da sílica não tratada, com ligeiras diferenças. A mais evidente é que o aumento súbito na energia de adsorção ocorre em pressão relativa um pouco acima de 0,8, enquanto que para a sílica gel não tratada o aumento súbito começa um pouco antes em 0,6. Da mesma forma apresentada para o caso da sílica não tratada, a quantidade adsorvida parece tender para um limite de adsorção, mas, a esse comportamento segue-se uma adsorção para além da monocamada.

A isoterma calorimétrica diferencial para a sílica ativada apresenta valores de energia de adsorção relativamente maiores do que as energias para a sílica não tratada. Isto é um efeito direto da ativação dos sítios de adsorção da sílica-gel.

Nesse tratamento, moléculas de água ocupando os sítios mais energéticos foram desalojadas, permitindo que as moléculas de etanol tivessem, agora, acesso a esses sítios, o que não ocorreu no caso da sílica não tratada. A diferença mais significativa aparece no início da cobertura, para pressões relativas mais baixas. A interação direta de etanol com o grupo silanol ou siloxano da sílica gel parece ser mais energética do que a interação do etanol com uma molécula de água fisiosorvida, como é o caso da sílica sem tratamento.

Há uma pequena diferença entre a isoterma calorimétrica da sílica-gel tratada em relação à não tratada, quando comparadas no início da isoterma. Esta região é a mais freqüentemente estudada na literatura<sup>1-3</sup>, e experimentos que cobrem a faixa total de pressão relativa, como os que foram até aqui apresentados, são muito raros<sup>31</sup>. Assim, os resultados a baixas pressões fornecem informações mais relevantes sobre a adsorção e propriedades químicas da superfície do material do que os dados para altas coberturas<sup>5</sup>. Muito mais freqüentes e interessantes para caracterização do adsorvato são estudos para pressões relativas até 0,1.

### *3.2 Resultados do procedimento-2*

Para esse procedimento foi definido que a pressão inicial de cada dose seria mantida constante durante todo o experimento. Essa mudança permite diminuir a quantidade das doses introduzidas, promovendo adsorções a pressões relativa mais baixas.

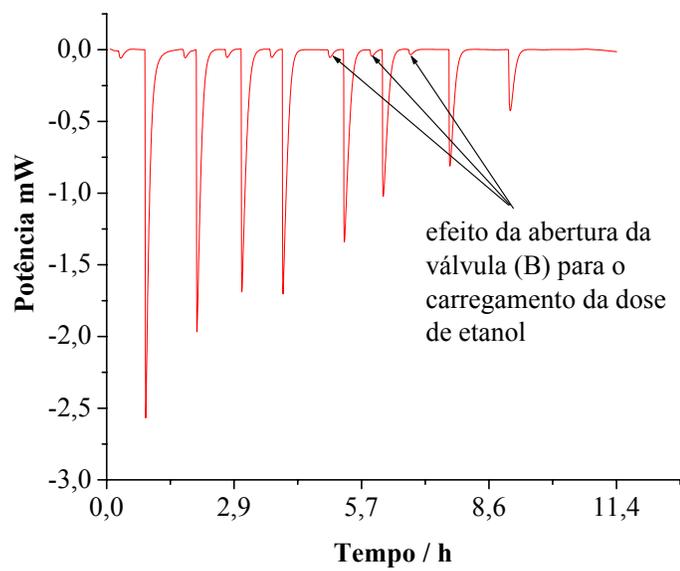
Na primeira dose usou-se uma pressão inicial de 5 mmHg (~10  $\mu$ mol de etanol no sistema), a qual foi, aproximadamente mantida nas adições seguintes. Relativamente ao procedimento-1, a primeira dose no procedimento-2 é

semelhante, entretanto as seguintes são diferentes. Ao manter os valores de pressão inicial num patamar de 5 mmHg, as doses subsequentes à primeira, passam a ser menores em relação ao procedimento-1. Dessa forma conseguiu-se uma isoterma para uma menor faixa de pressão relativa, o que significa ampliar a faixa inicial do procedimento-1.

Os valores de energia por mol de adsorvato, a sensibilidade das medidas de pressão e a precisão do calorímetro é que definem, até onde essas doses podem ser diminuídas. Idealmente elas deveriam ser as menores possíveis para se fazer o melhor mapeamento da superfície.

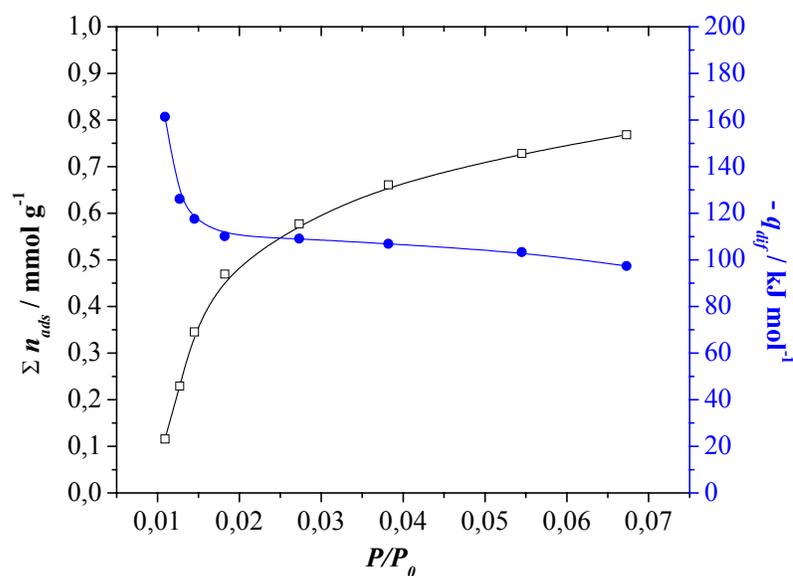
No caso específico do dispositivo desenvolvido nesse trabalho, a alteração da dose de adsorvato (titulante) pode ser feita como se descreve nesse procedimento ou reduzindo-se o volume de trabalho. Não é o caso presente, mas, para um melhor mapeamento da superfície pela técnica calorimétrica, também se pode aumentar a massa de adsorvente no vaso de reação.

A Figura-13 mostra o registro do calorímetro para o experimento executado seguindo-se o regime de dosagem definido para o procedimento-2. Foram feitas 8 adições de etanol na pressão inicial ( $P_i$ ) de 5 mmHg. A sílica-gel de granulação 0,075 mm, foi seca a 100 °C sob vácuo por 3 horas, como no segundo exemplo do procedimento-1. A massa utilizada neste experimento foi de 49,3 mg de sílica gel.



***Figura-13: Registro calorimétrico para o experimento de adsorção de etanol em sílica gel tratada, realizado segundo o procedimento-2***

A Figura-14 mostra simultaneamente a isoterma quantitativa  $n_{ads}$  versus  $P_f/P_0$  e a isoterma calorimétrica diferencial  $-q_{dif}$  versus  $P_f/P_0$ . A pressão de equilíbrio final foi muito pequena nos primeiros pontos da isoterma, o que significa que nessas condições quase todo o etanol disponível é adsorvido. Nesse caso a adsorção foi estudada somente para pressões relativas de cerca de 0,10 (5/55). A Tabela-5 mostra os dados de adsorção.



**Figura-14: Isoterma quantitativa(—□—) e calorimétrica(—●—)para o procedimento-2.**

**Tabela-5: Resultados do processo de adsorção de vapor de etanol em sílica gel tratada,segundo o Procedimento-2.**

$P_i/$ mmHg	$P_f/$ mmHg	$n_a/$ $10^{-5}$ mol	$n_b/$ $10^{-7}$ mol	$n_i/$ $10^{-5}$ mol	$n_f/$ $10^{-6}$ mol	$n_{ads}/$ $10^{-6}$ mol	$\Sigma n_{ads}/$ $10^{-4}$ mol g <sup>-1</sup>
4,9	0,6	0,652		0,652	0,811	5,715	1,159
4,9	0,7	0,652	0,119	0,651	0,946	5,568	2,288
5,1	0,8	0,679	0,139	0,677	1,081	5,697	3,444
5,6	1,0	0,745	0,159	0,744	1,351	6,090	4,679
5,5	1,5	0,732	0,198	0,730	2,027	5,277	5,750
5,2	2,1	0,692	0,298	0,689	2,838	4,057	6,573
5,5	3,0	0,732	0,417	0,728	4,055	3,228	7,228
5,2	3,7	0,692	0,596	0,686	5,001	1,864	7,606

Na Tabela-6 encontram-se os valores calculados para as isotermas quantitativa e calorimétrica, onde as grandezas têm os significados apresentados anteriormente.

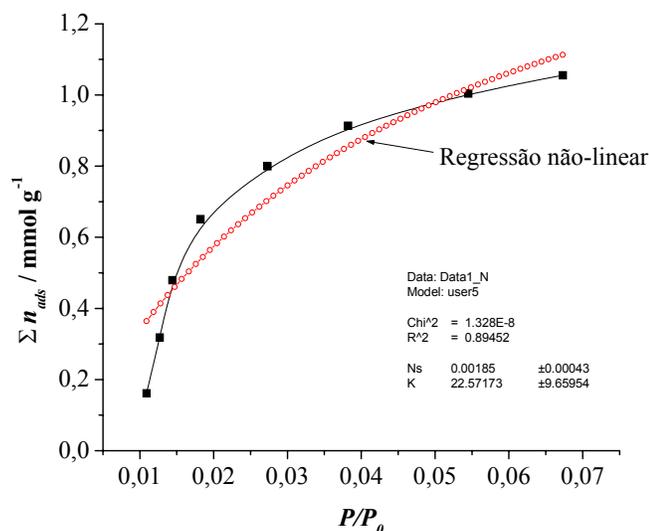
Tabela-6: Resultados do processo de adsorção de vapor de etanol em sílica gel seguindo o procedimento-2, com tratamento para a construção das isotermas

$P_f/P_0$	incerteza %	$n_{ads}/10^{-6}\text{mol}^{-1}$	$\Sigma n_{ads}/10^{-5}\text{mol}^{-1}$	$\Sigma n_{ads}/10^{-4}\text{mol g}^{-1}$	$-Q_{int}/\text{J}$	$-q_{dif}/\text{kJ mol}^{-1}$
0,011	4,3	5,715	0,571	1,159	0,9222	161
0,013	4,2	5,568	1,128	2,288	0,7055	126
0,015	4,3	5,697	1,698	3,444	0,6731	118
0,018	4,6	6,090	2,307	4,679	0,6747	110
0,027	4,0	5,277	2,834	5,750	0,5801	109
0,038	3,1	4,057	3,240	6,573	0,4401	108
0,055	2,5	3,228	3,563	7,228	0,3423	106
0,067	1,5	1,864	3,749	7,606	0,1932	103

A isoterma quantitativa mostrada na Figura-14 tem um aspecto típico de adsorção em monocamadas e se aproxima da isoterma do tipo-I<sup>13</sup>. Verifica-se um aumento mais pronunciado na adsorção na faixa de 0 a 0,03 de pressão relativa e, em seguida a isoterma tende a um limite acima de adsorção de 0,7 mmol g<sup>-1</sup> de etanol por grama de sílica.

Na isoterma calorimétrica diferencial verifica-se que a adsorção se inicia com um valor de energia de -161 kJ mol<sup>-1</sup> e se reduz para -126 kJ mol<sup>-1</sup>, e depois para -118 kJ mol<sup>-1</sup>. Daí em diante permanece quase constante em torno de -108 kJ mol<sup>-1</sup> na última dose. A característica da energia de adsorção quase constante em -108 kJ mol<sup>-1</sup> indica que nesse patamar as interações são praticamente constantes, o que contempla, de certa forma, o modelo de Langmuir. Por conta disso, decidiu-se verificar a qualidade de modelagem da curva da isoterma quantitativa pelo modelo de Langmuir, obtendo-se a constante  $K$  do modelo e a capacidade máxima da monocamada,  $N^s$ .

A regressão não-linear<sup>11</sup> (linha pontilhada) considerando-se todos os pontos resulta num valor de  $K$  igual a 22,5±9,6 e  $N^s$  igual a 1,8±0,4 mmol g<sup>-1</sup>. A isoterma experimental e a isoterma gerada pela regressão não-linear são vistas na Figura-15.



**Figura-15: Apresentação da regressão não linear para todos os pontos da isoterma quantitativa para o procedimento-2**

A Tabela-7 resume os dados da regressão não-linear para todos os pontos da isoterma quantitativa do procedimento-2.

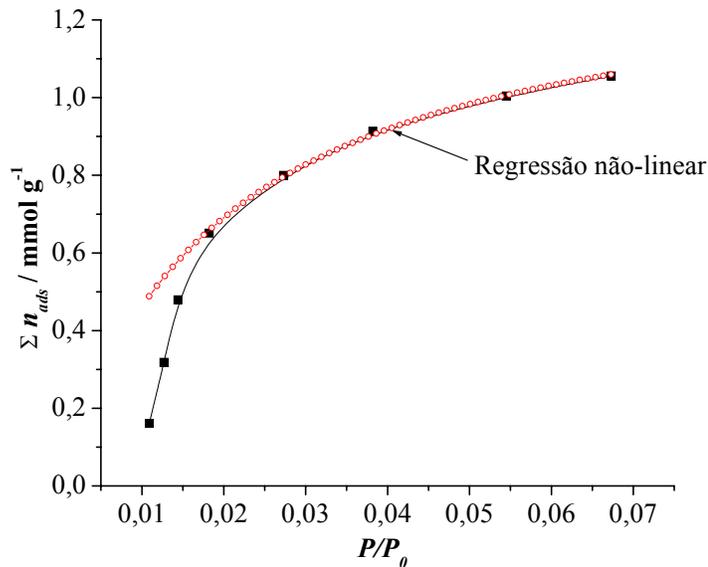
Tabela-7: Resultados dos parâmetros estatísticos de regressão e dos valores para a constante K e Ns para a modelagem da isoterma do procedimento-2

Parâmetros estatísticos	
Chi <sup>2</sup>	1,328 E-8
R <sup>2</sup>	0,89452
Constantes do modelo	
N <sup>s</sup> / mmol g <sup>-1</sup>	1,8 ± 0,4
K	22,5 ± 9,6

A isoterma calorimétrica aponta para uma região de adsorção de energia constante somente a partir do quarto ponto da curva. Assim, uma outra regressão

foi feita utilizando-se, agora, somente os pontos correspondentes à energia de adsorção constante, indicados pela isoterma calorimétrica.

O novo valor de  $K$  encontrado é igual a  $50,9 \pm 2,0$  e  $N^s$  de  $1,37 \pm 0,02$  mmol g<sup>-1</sup>. Esta outra regressão pode ser vista na Figura-16.



**Figura-16: Isoterma quantitativa para o procedimento-2 e isoterma obtida pela regressão não-linear somente para os pontos correspondentes à adsorção a energia constante.**

A Tabela-8 resume os dados da regressão. Verifica-se, pelos parâmetros estatísticos da regressão, que um melhor ajuste foi obtido para a isoterma restrita aos pontos indicados pela isoterma calorimétrica como sendo uma adsorção a energia constante. Verifica-se um erro de ajuste muito menor para os pontos na faixa de adsorção onde a energia é mais constante do que para todos os pontos da isoterma, indicando que o critério de separação da faixa de ajuste onde a isoterma tem energia constante melhora os resultados matemáticos do ajuste ao modelo, entretanto a aplicação de um modelo como o próprio nome sugere, deve ser adequado ao que propõe explicar, como um todo.

Tabela-8- Parâmetros  $K$  e  $N_s$  para a isoterma quantitativa do procedimento-2 obtidos por regressão não-linear.

Regressão não-linear para:					
Todos os pontos da curva			Somente pontos em adsorção a energia constante		
Chi <sup>2</sup>	1,328E-8		Chi <sup>2</sup>	5,994E-11	
R <sup>2</sup>	0,894		R <sup>2</sup>	0,998	
$N^s/ \text{mol g}^{-1}$	1,8	±0,4	$N^s/ \text{mol g}^{-1}$	1,3	±0,02
$K$	22,6	±9,7	$K$	50.9	±2.1

Os resultados dessas isotermas (quantitativa e calorimétrica) não foram mais comentados aqui, pois os comentários seriam muito parecidos aos feitos para o procedimento-1, com pequenas alterações.

Vale ressaltar que a isoterma do procedimento-2 apresentou resultados parecidos aos do procedimento-1, entretanto, neste, há praticamente dois dados que contemplam a faixa de trabalho do procedimento-2, o que dificulta uma comparação mais detalhada entre os resultados.

Também é de se destacar que o procedimento-2, se aplicado num estudo relativo à superfície de sólidos com propriedades catalíticas<sup>25</sup>, seria muito mais indicado e adequado do que o procedimento-1. Entretanto, no escopo desse trabalho, o intuito principal foi verificar as possibilidades de uso do dispositivo desenvolvido. Há que se acrescentar que resultados com menores incertezas exigirão o uso de um sensor de pressão mais sensível.

### 3.3 Resultados do procedimento-3

Esse procedimento é adequado para se estudar o processo inverso da adsorção, chamado de dessorção e mostra mais uma possibilidade de uso do dispositivo desenvolvido. A seqüência operacional deste procedimento é um pouco diferente dos anteriores.

Primeiramente são feitas as operações de desgaseificação e ambientação da linha, como descrito anteriormente, depois se carrega o sistema com uma pressão de gás conhecida, no caso presente, de 40 mmHg (80  $\mu$ mol).

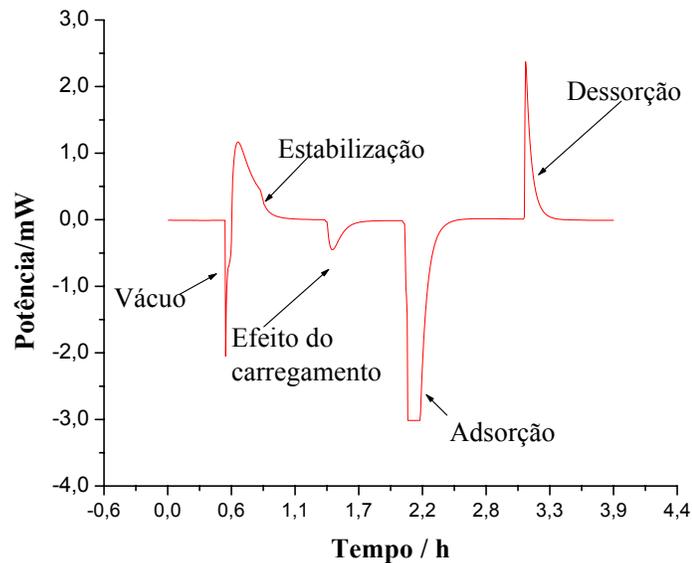
A amostra de adsorvente encontra-se confinada dentro da cela de reação, com a sua superfície desgaseificada e isolada do resto do sistema a 40 mmHg de pressão de etanol. Quando a válvula (A) é aberta, o etanol se expande para o volume morto e a adsorção tem início. Após o processo de adsorção ter acabado e a linha base do registro calorimétrico ter voltado à posição antes da adsorção e a pressão se estabilizar, a válvula (A) é fechada.

Liga-se então a bomba de vácuo e abre-se a válvula (C) retirando todo o etanol restante dentro do volume de trabalho. Logo em seguida, fecha-se novamente a válvula (C) e espera-se o calorímetro retornar seu registro à linha base, já que o procedimento anterior perturba o sinal calorimétrico.

O volume de trabalho agora se encontra sob vácuo e isolado da cela de reação pela válvula (A), onde se encontra uma atmosfera de etanol no volume morto e a sílica que adsorveu etanol. A válvula (A) é aberta e o gás no interior da cela de reação se expande para dentro do volume de trabalho, e uma quantidade de etanol adsorvido se dessorve superfície da sílica gel.

O calorímetro registra a energia desse o processo inverso da adsorção e o gás que se desprende fica no volume de trabalho, podendo ser avaliado. O procedimento completo permite determinar as energias de adsorção e dessorção e verificar se os processos de adsorção e dessorção são reversíveis ou não.

A Figura-17 mostra o resultado do registro do calorimétrico referente ao experimento relatado.



**Figura-17: Registro calorimétrico do processo de adsorção e dessorção de etanol de sílica gel, utilizando-se o procedimento-3.**

Na Figura-17 verificam-se os efeitos térmicos relativos a todos os processos executados, com exceção daquele relativo à diminuição da pressão no interior do sistema antes do experimento de dessorção. O efeito térmico de carregamento do sistema é relativo à adsorção de etanol nas borrachas da válvula (A).

Sílica-gel, de granulação 0,075 mm, foi seca a 100 °C e sob vácuo por três horas. Uma massa de 32,90 mg de sílica foi utilizada no teste. A Tabela-9 mostra os resultados do experimento.

**Tabela-9: Dados de adsorção para o procedimento-3**

$P_i/$ mmHg	$P_f/$ mmHg	$n_a/$ $10^{-5}$ mol	$n_b/$ $10^{-7}$ mol	$n_i/$ $10^{-5}$ mol	$n_f/$ $10^{-5}$ mol	$n_{ads}/$ $10^{-5}$ mol
40,4	12,5	7,49	-	7,49	2,36	5,13

12,5	5,3	-	4,40	5,17	1,00	1,01
------	-----	---	------	------	------	------

A Tabela-10 mostra os resultados da adsorção e dessorção.

Tabela-10: Dados para isoterma quantitativa e isoterma calorimétrica para o procedimento-3

	$P/P_0$	incerteza/ %	$n_{ads}/$ $10^{-5}$ mol	$-Q_{int}/$ j	$-q_{dif}/$ kJ mol <sup>-1</sup>
adsorção	0,23	0,72	5,13	2,67	52,0
dessorção	0,10	2,78	4,17	0,50	49,5

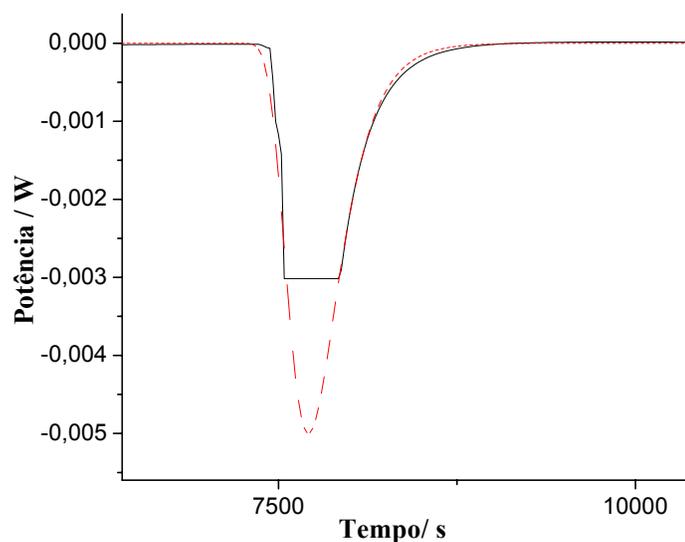
Observa-se na Figura-17 e 18 que o sinal do calorímetro ultrapassou a escala de leitura, cujo fundo de escala era de 3 mW. Assim, foi utilizada uma equação exponencial para modelar o pico e calcular a área da curva e aproveitar o resultado experimental. Esta equação é mostrada na Equação-18

$$y = y_0 - Ae^{\{-e^{(-z)} - z + 1\}} \quad \text{Equação-18}$$

onde,

$$z = \frac{x - x_c}{w} \quad \text{Equação-19}$$

Na equação-19,  $Y_0$  é o valor da posição da linha base,  $A$  é uma constante referente à amplitude do pico,  $w$  é a largura do pico à meia altura,  $x_c$  é a posição do pico em relação ao eixo x.



***Figura-18: Esquema de exemplificação da determinação matemática da área de um registro calorimétrico que tenha ultrapassado a escala de leitura do instrumento***

A Figura-18 mostra a curva real (linha contínua) e a curva gerada pela modelagem (linha pontilhada). A área obtida pela modelagem foi considerada como a energia de adsorção corrigida para o evento.

A energia do pico gerado pelo modelo é de -2,67 J, enquanto que para o pico original a área foi de -1,93 J. A energia de adsorção calculada pela energia do pico corrigido é de -52,0 kJ mol<sup>-1</sup> e a calculada pelo pico original é de -36,0 kJ mol<sup>-1</sup>. O pico da dessorção não apresenta problemas de registro e seu valor de energia foi de -0,50 J. A quantidade de etanol adsorvido foi de 51,2 μmol e a quantidade dessorvida foi de 10,1 μmol. A diferença entre as energias de adsorção e dessorção foi de 2,17 J e a diferença entre as quantidades adsorvida e dessorvida foi de 41,1 μmol.

Isto resulta em uma energia de adsorção, referente ao que não dessorveu, de -52,7 kJ mol<sup>-1</sup>. Este resultado indica que 80,3% das moléculas adsorvidas

inicialmente ficaram retidas na superfície da sílica após o ciclo de adsorção/dessorção. As energias de adsorção e de dessorção ficaram na faixa típica de um valor médio de energias de adsorção, considerando-se os resultados do procedimento-1, e desconsiderando-se os dois últimos pontos deste procedimento, onde devem ter ocorrido fenômenos de condensação capilar.

Assim, este procedimento experimental de dessorção apresentado pode ser levado a cabo se o sistema químico a ser estudado assim o exigir. Considerando-se que no processo de dessorção, moléculas menos fortemente adsorvidas foram “arrancadas” da superfície, o valor de  $-49,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , um pouco menor que para o processo de adsorção,  $-52,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ , é perfeitamente justificado, embora as incertezas nesses valores estejam na faixa de 3%, fazendo com que os mesmos sejam cientificamente iguais dentro das incertezas.

Finalmente, vale ressaltar que o processo de modelagem para a determinação do registro calorimétrico “estourado” foi testado com registros normais e a concordância entre as áreas reais e as modeladas concordam com diferenças menores que 0,2%.

### *3.4 Resultados do procedimento-4*

Esse procedimento visa titular a superfície do material com uma só dose de adsorvato e não passo a passo como antes foi descrito para os procedimentos-1 e 2, e é, de certa forma, análogo ao procedimento-3. É mais uma possibilidade de procedimento experimental no uso do dispositivo desenvolvido.

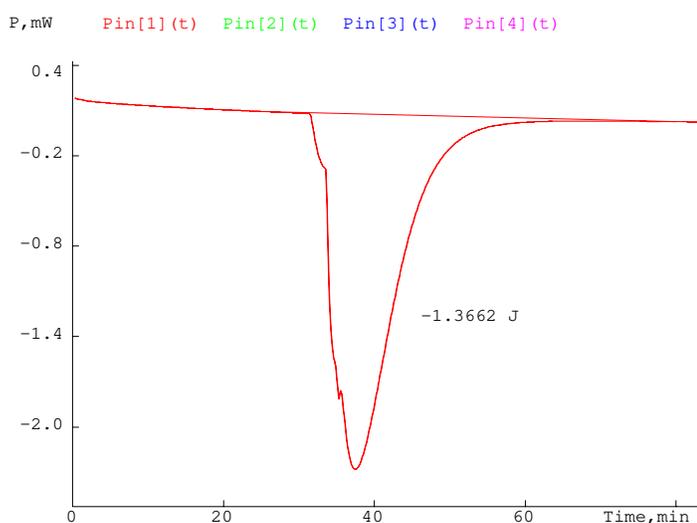
Esta titulação é feita através de uma dosagem controlada de gás, onde uma única dose de etanol gasoso é lentamente administrada contra a amostra sólida, fazendo com que sua superfície seja gradualmente, mas, muito lentamente, coberta pelas moléculas de etanol, num regime de fluxo contínuo de gás para dentro da cela de reação, enquanto se registra a energia do processo.

Operacionalmente, depois de carregada a dose única no sistema de dosagem e o sistema estabilizar em termos de pressão e do registro calorimétrico, a válvula (A) é aberta em pequena extensão até que o calorímetro comece a registrar o evento de adsorção. Neste ponto, a abertura da válvula (A) é mantida semi-aberta e não totalmente aberta como nos outros procedimentos.

A Figura-19 mostra o registro calorimétrico de procedimento-4. Esta figura foi reproduzida diretamente do software do fabricante do calorímetro LKB 2277.

Verificou-se que o fundo de escala não foi atingido, sendo que todos os parâmetros do procedimento-3 foram utilizados, com exceção da abertura da torneira. Este é um procedimento largamente utilizado na literatura para titulações calorimétricas; quando o efeito energético é muito pronunciado, administram-se doses de titulante a uma vazão adequada para não ultrapassar o fundo de escala. Isso é extremamente importante quando não se pode mais diminuir a sensibilidade do instrumento. O registro calorimétrico apresenta uma amplitude menor no eixo de potência (temperatura) e maior no eixo do tempo. Porém, a área do pico permanece a mesma.

Este experimento é um experimento em que realmente se faz uma medida diferencial da evolução da energia, no sentido de que a curva de energia é contínua em relação ao fenômeno de adsorção. Desta forma, qualquer variação de energia é obtida como um “ombro” na curva de energia<sup>17</sup>. Este experimento não visou a obtenção de uma isoterma e sim de se fazer uma medida direta da variação de energia simultaneamente com um evento de adsorção. Porém, para uma curva mais precisa algumas modificações na válvula (A) ainda são necessárias. Este último experimento ilustra direção do desenvolvimento futuro do instrumento.



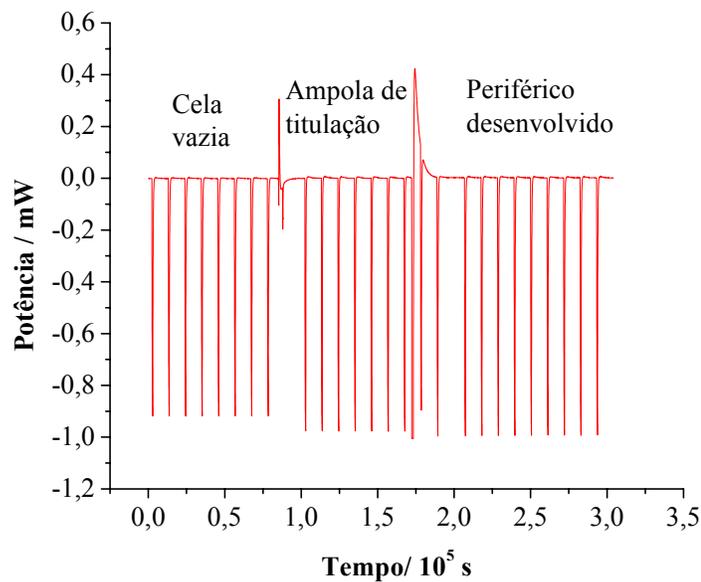
***Figura-19: Registro calorimétrico para uma dosagem única de etanol com controle da vazão de adição da dose.***

#### **4 Refinamento instrumental e detalhamento da evolução do desenvolvimento do equipamento.**

Nesse capítulo são apresentados alguns resultados experimentais que permitiram avaliar as condições de funcionamento do dispositivo nas várias etapas do seu desenvolvimento. Resultados esses que nortearam as modificações subseqüentes de modo a melhorar seu desempenho. Também alguns resultados são mostrados para se comparar a resposta do calorímetro contendo os dispositivos comercialmente oferecidos pelo fabricante e o aqui desenvolvido.

##### *4.1 Comparação da resposta do calorímetro usando o dispositivo desenvolvido e alguns comercializados*

A Figura-20 mostra o efeito de várias calibrações elétricas com três tipos diferentes de dispositivos dentro do canal. A primeira série envolve oito calibrações elétricas para uma ampola de 4 mL vazia, a segunda envolve seis calibrações com a torre de titulação para sistemas líquido/sólido, comercializado pelo fabricante, e por último nove calibrações com o dispositivo desenvolvido nesse trabalho. Cada série é separada por um sinal endotérmico correspondente à troca dos dispositivos no canal de medida.

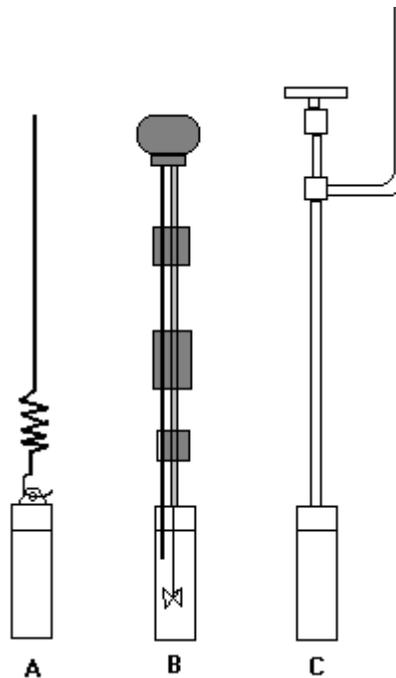


**Figura-20: Registros de calibrações elétricas do calorímetro com energia de 600 mJ, tendo inserido no canal de medida diferentes dispositivos.**

Todas as calibrações foram realizadas na faixa de sensibilidade de três mW e a energia de cada calibração foi de 600 mJ. O ajuste de zero e de ganho foram realizados previamente às calibrações com o canal vazio e acertados para dar uma área correspondente a 600 mJ. A Tabela-11 mostra os valores de energia obtidos nos experimentos de calibração.

Tabela-11: Valores de energia obtidos nos experimentos de calibração			
	Ampola vazia	Cela de titulação	Dispositivo desenvolvido
Energia média/mJ	588,8	593,3	618,7
Desvio padrão	0,6	0,5	0,3

Para efeito de comparação, a Figura-21 mostra esquemas dos três dispositivos utilizados, sendo mantidas as proporções de tamanho entre eles.



***Figura-21: Esquemas de três diferentes dispositivos utilizados para se testar a resposta do calorímetro a calibrações elétricas de 600 mJ, sendo A a ampola vazia, B a cela de titulação e C o dispositivo de dosagem construído.***

Para o dispositivo de dosagem gás/sólido (Figura-21-C) desenvolvido aqui neste trabalho, o valor observado de energia foi ligeiramente mais alto quando comparado ao da ampola vazia e da cela de titulação. Esses resultados mostram que a condução térmica desse dispositivo para fora do sistema de detecção do calorímetro (termopilas) é maior que dos outros dispositivos. Isso se justifica na medida em que o dispositivo desenvolvido apresenta uma cela de reação maciça, que é capaz de melhor conduzir a energia térmica na direção das termopilas (Figura-5). A Figura-5 não mostra a posição da resistência de calibração, mas, ela se situa na parte inferior do canal de medida. Na calibração, parte da energia dispensada não é transferida para os sensores (termopilas) e é perdida para o ambiente. O software do instrumento (Digitan 4.1) permite fazer uma correção

dessa perda quando se realiza uma calibração, entretanto nesse teste isso não era desejado. O que os resultados mostram é que essa perda de energia é menor para o dispositivo aqui desenvolvido.

Por outro lado, a estabilidade da linha base é dependente da condução de energia entre o canal de medida e o meio externo. No caso do dispositivo, essa condução se faz, principalmente, por um duto de aço inox contínuo de 6,5 mm de diâmetro externo e de 4,5 mm de diâmetro interno, contendo em seu interior uma haste de 2,5 mm de diâmetro em aço inox calibrado. Esse arranjo é muito parecido ao da cela de titulação comercializada. Entretanto no caso da cela comercial, esse duto é descontínuo nas proximidades do sistema de detecção do calorímetro e isso diminui o contato térmico entre o vaso de reação e o ambiente. Para a ampola vazia a condução é, ainda menor, pois a mesma é completamente isolada do ambiente. Dessa forma, a estabilidade da linha base é maior para a ampola vazia e menor para o dispositivo aqui apresentado. Nenhuma avaliação mais sistemática foi realizada para se quantificar essa influência.

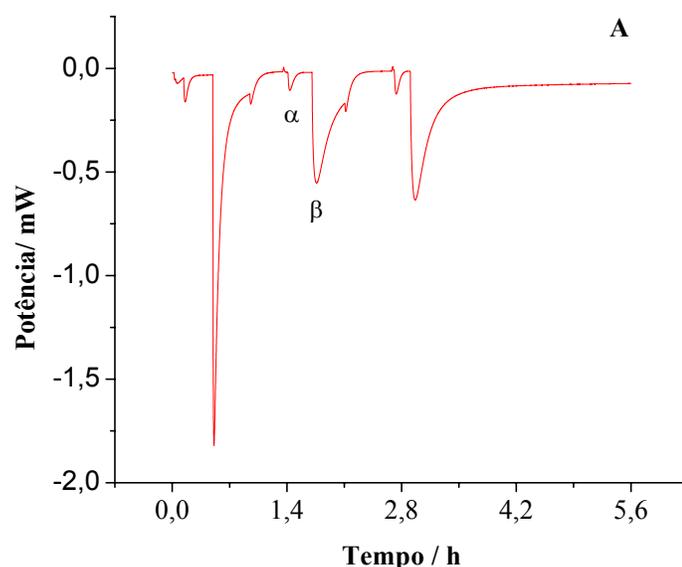
Um outro aspecto importante desses resultados é o fato de que as durações dos registros são muito parecidas, o que mostra que a constante de tempo não foi afetada.

#### *4.2 Estudo da influência de abertura e fechamento da válvula (A) e da energia gerada pelo atrito de suas partes.*

A Figura-22 mostra o registro calorimétrico de uma fase de testes do desenvolvimento do dispositivo. Nesse experimento três doses de etanol, na pressão inicial 10 mmHg (20  $\mu$ mol) estavam contidas no volume de trabalho, enquanto a cela de reação continha sílica gel sem tratamento, pois se tratava de um experimento realizado logo nos primeiros testes de respostas do calorímetro a um sistema reativo.

Vale lembrar que nesse estágio ainda não se tinha idéia de como seriam as respostas do calorímetro às dosagens. A Figura-22 mostra inicialmente um efeito térmico pequeno referente ao carregamento inicial da dose para dentro do volume de trabalho, indicado por  $\alpha$ , um processo exotérmico que pode representar uma adsorção na parte superior da válvula (A). Em seguida, após o retorno à linha base, abriu-se a válvula (A) e o efeito térmico desse processo é indicado por  $\beta$ , outra vez um processo exotérmico que podia significar um somatório da energia de atrito de abertura da válvula (A) e de adsorções nas várias partes da cela de reação.

Ao término desse processo o retorno à linha base apresentou uma tendência de mudança em relação à posição inicial. Assim, fechou-se a válvula (A) para verificar se haveria alguma tendência de mudança do registro calorimétrico. Para se confirmar a mudança na posição da linha base, na terceira dose não se fechou a válvula (A), verificando-se que a linha base realmente se estabilizava em outra posição.



***Figura-22: Registro da introdução de três doses de etanol em um dos testes na fase de desenvolvimento do dispositivo.***

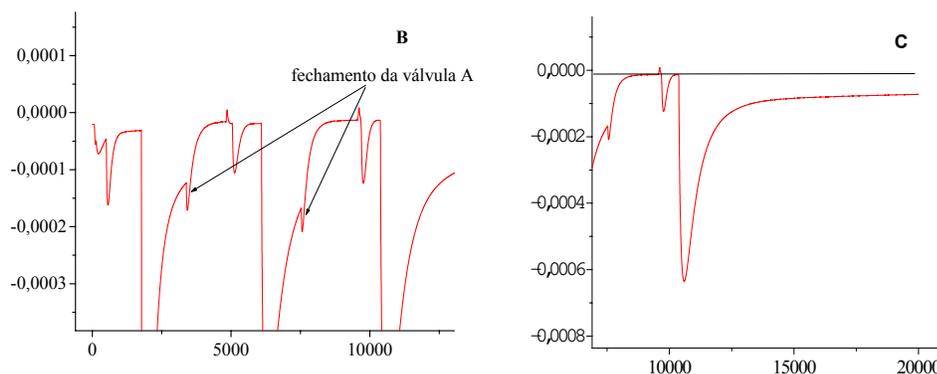
No momento em que se fechou a válvula (A) houve uma liberação de energia pelo atrito entre suas partes internas, como indicado na Figura-23. O valor desta energia foi de -8,65 mJ e -6,73 mJ para os dois fechamentos indicados.

Pode-se verificar que o perfil do retorno da linha base se modificava após o fechamento da válvula (A). Isto indicava uma mudança no regime de troca de energia entre a cela de reação e o ambiente. Embora o calorímetro seja de condução de calor, o seu princípio de funcionamento leva em conta que a condução se processe, majoritariamente entre a cela de reação e as termopilhas que compõem seu sistema de detecção. Trocas térmicas largas entre o vaso de reação e o ambiente são objetos de correções, e provoca alterações indesejáveis à estabilidade do sinal medido. De fato, quando a válvula (A) estava aberta, o contato com o ambiente era bem diferente de quando estava fechada e isso tinha que ser sanado.

No momento desse experimento, a cela de reação tinha um volume interno muito maior e a amostra ficava no fundo da mesma. Assim, com um grande volume

morto, a circulação gasosa nesse espaço era bem pronunciada porque a válvula (A) tinha uma abertura muito grande, e a vedação era feita com dois anéis de borracha. Para resolver esse problema confeccionou-se uma nova cela de reação com um menor compartimento para a amostra. Essa cela de reação é mais maciça, e assim, o volume morto foi grandemente reduzido, diminuindo-se a circulação de gás e resolvendo o problema da mudança da linha base do registro calorimétrico.

O registro de energia gerada por atrito do fechamento e abertura da válvula (A) foi tão reduzido que, na concepção atual do instrumento, ele não aparece mais nas medidas.



**Figura-23: Registro calorimétrico que evidencia efeitos de fechamento e abertura da válvula (A) e a influência na posição da linha base. Em B evidenciando os efeitos de abertura e C evidenciando a mudança de linha Base (Figura 22 em detalhes).**

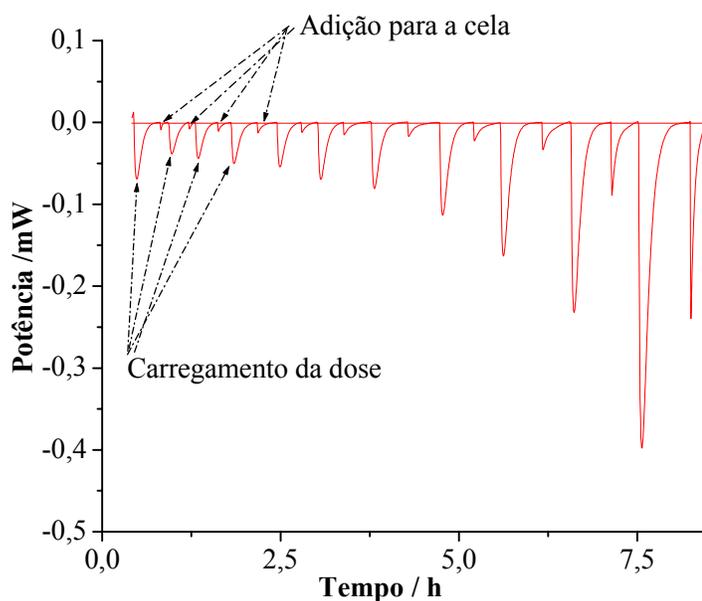
### 4.3 Diminuindo efeitos espúrios de adsorção nas paredes do sistema

É importante observar que podem existir adsorções nas paredes internas da linha de vácuo, que é feita em vidro, e, também na própria parede da cela de reação, gerando erros na determinação de  $n_{ads}$  e de  $-Q_{int}$ . Contudo, experimentos em branco podem ser feitos para corrigir os resultados. Nestes experimentos em branco segue-se um procedimento análogo ao do experimento com a amostra, porém com a cela de reação vazia. Assim, todo o processo de dosagem é repetido sem a amostra e, qualquer variação na pressão inicial/final reflete, térmica e quantitativamente os efeitos a serem descontados do resultado com a amostra. Desta forma, o resultado do experimento em branco pode ser descontado do resultado de adsorção sob investigação. Essas correções levam em conta os fenômenos de interação entre o adsorvato e os componentes da cela e a expansão desse adsorvato para o volume morto.

Na fase do trabalho em que os resultados, agora discutidos, foram obtidos, tinha-se uma percepção de que os experimentos de adsorção seriam conduzidos como no procedimento-1, assim, os testes aqui relatados foram conduzidos com variações de pressão inicial, de acordo com os passos; 5, 10, 15...55 mmHg, contra a cela de reação de pequeno volume morto e vazia.

Na Figura-24 pode-se perceber que há um efeito térmico provocado pela expansão simples de etanol para dentro do dispositivo até a parte superior da válvula (A) e depois para dentro do volume morto, além de possíveis efeitos de adsorção às paredes de todo o sistema e nas borrachas de vedação da válvula (A).

As quatro setas acima da linha base indicam os quatro primeiros picos referentes aos efeitos térmicos da expansão do etanol para dentro da cela de reação vazia. As quatro setas abaixo da linha base mostram os efeitos térmicos para o carregamento das doses de gás para dentro do sistema de dosagem.



**Figura-24: Efeitos térmicos de carregamento de gás para o volume de trabalho e de abertura da válvula (A) funcionando com anéis de borracha nitrílica, para experimentos com etanol gasoso, de acordo com o procedimento-1.**

Os picos menores incluem o calor de atrito de abertura da válvula (A), de descompressão dos anéis de vedação e o calor de adsorção nas paredes da cela de reação. Já os picos maiores são referentes ao calor gerado pela introdução da dose de etanol no volume de trabalho, durante o carregamento de cada dose. Eles refletem a adsorção de etanol na parte superior da válvula (A), onde se faz a vedação. Este compartimento é atualmente uma peça maciça de metal, mas, na ocasião desse experimento a cela de reação ainda possuía uma parede vedada com anéis de borracha. Mesmo muito pequenos esses anéis provocavam efeitos significativos nas medidas.

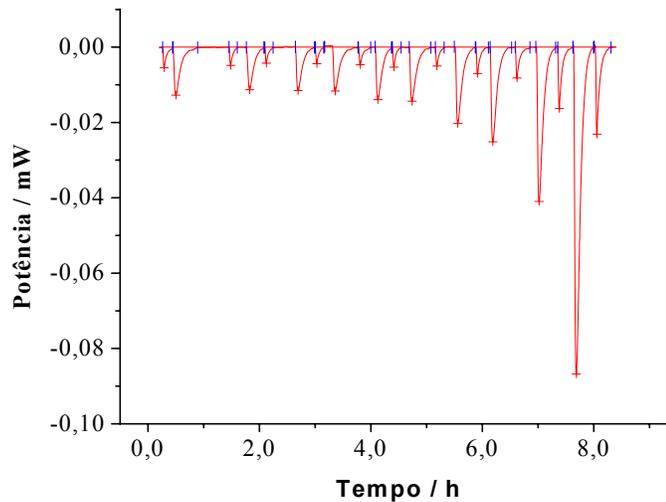
A Tabela-12 mostra os valores de energia do experimento da Figura-24 realizado com anéis de borracha nitrílica na válvula (A). É importante observar que um aumento da pressão inicial leva a uma maior correção absoluta para a expansão

do gás para o volume morto e também para a abertura da válvula (A). Essas correções tornam-se mais importantes na medida em que a adsorção evolui, já que as quedas de pressão diminuem assim como os respectivos efeitos térmicos.

Tabela-12: Dados de adsorção e calorimetria para o branco mostrado na figura-19

$P_i$ / mmHg	$P_f$ / mmHg	$\Delta P$ / mmHg	incerteza/ %	$-E_{\text{carreg}}$ / mJ	$-E_{\text{adição}}$ / mJ
6,2	6,1	0,1	200	26,5	0,79
10,2	10,0	0,2	100	15,2	0,94
15,1	14,9	0,2	100	17,2	1,94
20,1	19,8	0,3	66,7	20,7	3,01
24,6	24,3	0,3	66,7	22,4	3,03
30,0	29,3	0,7	28,6	29,3	4,59
34,3	33,1	1,2	16,7	35,6	6,18
39,0	38,3	0,7	28,6	51,7	8,67
43,6	42,8	0,8	25,0	78,1	13,2
48,2	47,4	0,8	25,0	115	26,9
53,1	51,8	1,3	15,4	227	54,4

A Figura-25 mostra o mesmo teste feito com a peça de vedação maciça, atualmente reformulada para funcionar com um pequeno anel em viton.

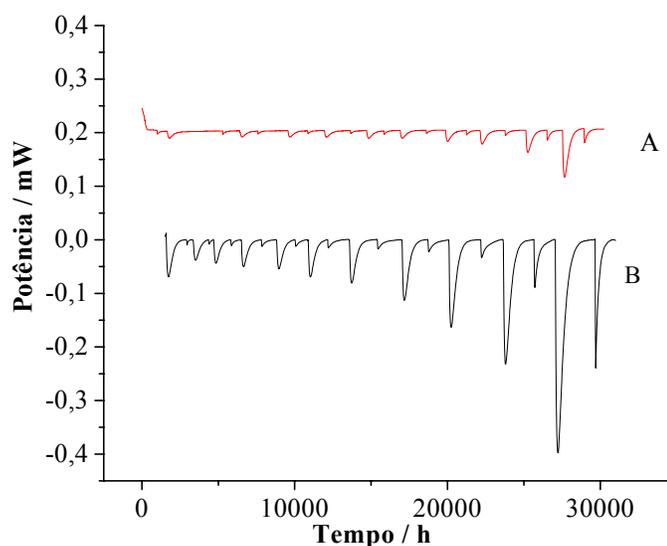


**Figura-25:- Efeitos térmicos de carregamento do volume de trabalho e de abertura da válvula (A) funcionando com anel muito pequeno de viton, para experimentos com etanol gasoso, de acordo com o procedimento-1.**

A Tabela-13 mostra as energias para o carregamento e para a adição, feitos com a válvula (A) inteiramente modificada. As energias de carregamento ficaram bem abaixo das anteriores, assim como as de adição. As energias de adição devem ser descontadas das energias do processo de interesse. Na Tabela 13, os valores entre parênteses é a correção, em porcentagem, desses valores nas energias de adsorção de etanol em sílica-gel ( $Q_{int}$ ). As correções são muito pequenas, evidenciando que essa nova cela de reação pode ser importante para processos que envolvam valores pequenos de  $Q_{int}$ . Para uma comparação da magnitude dos efeitos indesejáveis, a Figura-26 mostra os registros para os experimentos em branco com as duas celas.

Tabela-13: Energias de carregamento da dose e das adições de etanol feitas no experimento em branco para a válvula (A) modificada

Energia do carregamento da dose/ mJ	Energia da adição / mJ
-	-1,26 (0,2%)
-5,96	-0,97 (0,1%)
-4,80	-0,86 (0,2%)
-4,85	-0,89 (0,5%)
-5,13	-1,22 (0,9%)
-5,67	-1,02 (0,9%)
-6,37	-1,04 (0,9%)
-8,60	-1,65 (1,2%)
-10,4	-2,15 (1,1%)
-16,49	-4,06 (0,9%)
-35,45	-5,99 (0,8%)



**Figura-26: Registros calorimétricos de efeito branco para a válvula (A) feita em metal com um pequeno anel de viton em A e com anéis de borracha nitrílica B.**

Como se observa na Figura-26 e na comparação dos últimos valores das energias de adição nas Tabelas 12 e 13, o maior efeito térmico do branco antes da modificação na válvula (A), linha B, mostrou uma energia de -54,4 mJ, enquanto que para a válvula modificada esse valor ficou em -5,99 mJ, ligeiramente maior que 10% do valor anterior.

#### 4.4 Considerações finais sobre o desenvolvimento de dispositivo apresentado

A fase de construção física do sistema de dosagem de gás foi a etapa lenta do processo de desenvolvimento do novo dispositivo. Há uma vasta abordagem da interação de vapores ou gases em materiais sólidos na literatura. Porém, esta mesma literatura não apresenta os dados relativos às especificações dos instrumentos utilizados, como, por exemplo, tipo de válvulas, materiais de vedação, diâmetros internos, pressões de trabalho, recursos para eliminação de vazamentos, etc. Outro aspecto que também não é criteriosamente reportado é o tratamento e as

formas de correções dos dados experimentais referentes aos variados procedimentos de dosagem adotados.

Assim, antes que se pudessem realizar medidas consistentes no novo instrumento, toda uma série de testes foi feita para se entender e acompanhar o desempenho do dispositivo, e dimensioná-lo satisfatoriamente.

Muitas etapas mais artesanais da construção e do desenvolvimento do dispositivo, embora importantes para mostrar as dificuldades experimentais, foram omitidas, ou para melhor clareza do texto ou por não envolver uma sistemática lógica. Muitos problemas foram resolvidos por mera intuição e/ou experiência anterior, pois os testes sistemáticos que poderiam fornecer resultados seriam muito trabalhosos e sem garantias de sucesso. Para se ter uma idéia, a preocupação inicial, mesmo antes de o projeto começar, era a de que seria muito difícil remover uma restrição mecânica entre os reagentes (válvula (A)) sem provocar um grande ruído térmico no registro calorimétrico. Essa preocupação se observa claramente no projeto inicial encaminhado à Fapesp e nos dois primeiros relatórios parciais.

O canal de medida do calorímetro é um sistema muito sensível, frágil e caro. Mundialmente, poucos laboratórios têm capacitação, experiência e ousadia para desenvolver e inserir um dispositivo nesses canais, ainda mais, conseguir resultados promissores sem danificá-lo nos testes.

Toda a parte “operacional” do desenvolvimento e toda a concepção da linha de dosagem de gás apresentada neste trabalho, juntamente com o material de suas partes, tamanhos dos volumes internos, vedações e etc, foram ajustadas e testadas no laboratório do IQ-Unicamp até se alcançar um bom funcionamento e uma resposta experimental de acordo com o objetivo deste projeto.

Os problemas de vazamento do dispositivo de dosagem foram resolvidos com a utilização do menor número possível de conexões entre as partes do sistema e da construção de peças bem ajustadas, garantindo uma vedação muito satisfatória.

Para o desenvolvimento da válvula (A) foram necessários 10 meses aproximadamente. Esta etapa do trabalho consumiu a maior parte dos esforços na tentativa de se chegar ao dispositivo capaz de gerar resultados de qualidade.

O calor de atrito gerado pela operação dessa válvula também foi um fator preocupante para a realização das medidas. Este calor é provocado pelo atrito na abertura e fechamento desta válvula, que se encontra bem perto da cela de reação. Esta posição foi originalmente escolhida para diminuir os efeitos de expansão do gás durante as dosagens e diminuir o tempo de equilíbrio de adsorção. Uma distância muito grande entre o gás a ser adsorvido e a amostra poderia significar uma lentidão na medida, desperdiçando tempo do instrumento e exigindo cuidados experimentais de controle de temperatura do sistema de dosagem ou medida simultânea de pressões e temperaturas. Vale observar que para processos rápidos, embora o operador deva estar presente e deva medir essas grandezas, a temperatura da sala não varia quase nada durante o tempo da adsorção. Se esse tempo é longo, o experimentador terá uma dificuldade maior, tendo que trabalhar em períodos muito longos para fazer um experimento, já que nada do dispositivo é, ainda, operado automaticamente.

As isotermas geradas com o novo instrumento são muito relevantes ao estudo de superfície porque elas permitem uma interpretação da adsorção por medidas diretas da energia do processo e da extensão da reação.

## 5 Conclusões

O dispositivo desenvolvido responde muito bem ao fenômeno de adsorção escolhido para os testes. Até este momento o sistema funciona dentro das expectativas relativas à literatura apresentada sobre o assunto.

Os problemas operacionais levantados no início do projeto foram analisados e conclui-se que:

- A estabilidade do registro térmico do calorímetro não é prejudicada com o uso do dispositivo desenvolvido.
- A operação da válvula (A) perto da cela de reação não provoca efeitos térmicos significativos frente ao efeito das medidas.
- Os resultados obtidos para o sistema etanol/sílica-gel se aproximam dos resultados apresentados na literatura e concordam com a previsão geral de adsorção feita através das teorias de adsorção mais freqüentemente utilizadas.

A isoterma calorimétrica pode auxiliar a modelagem da isoterma quantitativa, utilizando-se o critério de valores constantes de energias diferenciais de adsorção. A boa resposta da aplicação de métodos de regressão não-linear para a modelagem das isotermas, mostra que essa é uma boa opção de ferramenta matemática a ser explorada.

A versatilidade experimental deste novo dispositivo não foi explorada em seu todo potencial, que é o estudo de materiais para catálise. Piridina, aminas, CO, CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> são alguns exemplos de moléculas que podem ser utilizadas como sondas nesse estudo.

O que deve ser implementado:

- A toda a execução operacional do dispositivo é feita manualmente. Seria interessante automatizar toda a operação de dosagem, e aquisição de dados.
- A sensibilidade do sensor de pressão é um limitador. Sensores mais sensíveis serão necessários.
- A diminuição do volume de trabalho ainda pode ser uma opção para melhorar a faixa de pressão estudada e adequar o dispositivo para menores doses de adsorvato.
- Algum desenvolvimento ainda é possível na concepção da válvula (A) para torná-la operacionalmente mais simples e durável.

## 6 Bibliografia

- 1 OSCIK, J., "Adsorption", Maria Curie-Sklodowska University, Polônia, (1982).
- 2 ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., "Adsorption By Powders & Porous Solids", Academic Press, London, (1999)
- 3 A. DABROVSKI, "Studies in Surface Science and Catalysis", Elsevier Science, 20 (1998).
- 4 PODKSCIELNY, P., DABROVSKI, A., *Colloids and Surfaces A*, 162 (2000) 215-231.
- 5 EVERETT, D. H.,?????
- 6 LALIK, E., MIREC, R., RAKOCZY, J., GROSZEK, A., *Catalysis Today*, 114 (2006) 242-247.
- 7 TOTH, J., *Journal of Colloids and Interfaces Scienci*, 275 (2004) 2-8.
- 8 KISELEV, I.V., *Doklad Akad. Nauk S.S.S.R.*, 117 (1957) 1023; *Colloid Zhur*, 20 (1958) 338.
- 9 I. LANGMUIR-*Verh.Deut.Physik.Ges*,16 (1918) 345.
- 10 STEELE, "The International Enciclopédia of Physical Chemistry and Chemical Physics", D. H. Everet, Londres, (1930)
- 11 KLUNG, M., M. SANCHES, M. N., LARANJEIRA, M. C. M., FÁVERE, V., *Química Nova*, 21 1998 (4).
- 12 MACEDO, H., RICARDO, A. A., SOTOMOYOR, J., *Journal of Chemical Education*, 38 (2006) 6.
- 13 IUPAC-"International Union Of Pure and Applied Chemistry", *Pure and Appl. Chem.*, 54 n.11 (1982) 2201-2218.
- 14 LEE, C. C., GORTE, R. J., FARNET, W. E., *J. Phys. Chem.B*, 101 (1997) 3811-3817
- 15 Mayers, A. L., *Alche Journal*, 48 (2002).
- 16 VADSO, A., *Chemical Society Reviews*, 79 (1997).
- 17 TANIGUCHI, H., MASUDA, T., TSUTSUMI, K., TAKAHASHI, H., *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 51 (1978) (7), 1970-1972.
- 18 TANIGUCHI, H., MASUDA, T., TSUTSUMI, K., TAKAHASHI, H., *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 51 (1978) (2) 633-634.
- 19 WEDLER, G., "Chemisorption: An Experimental Approach", Butterworths, Londres, 1929.
- 20 DOLLIMORE, D., SHINGLES, T., *J. Chem. Soc. (A)*, 1971.
- 21 CURTOYS, G., DAVYDOV, V. Y., KISELEV, A. V., KISELEV, S. A., KUZNETSOV, B. V., *J. Colloid Inter. Sci.*, 48 (1974) 1.
- 22 HOBZA, P., SAUER, J., MONGENEYER, C., HURYCH, J., ZAHRADNIK, R., *J.Chem*, 85 (1981) 4061-4067.

- 23 HANSEN, L. D., *Thermoquímica Acta*, 371 (2001) 19-22.
- 24 PARRILLO, D. J., *Termoquímica Acta*, 312 (1998) 125-132.
- 25 Duarte, R., JONES, D. J., ROSIEKE. J., *Thermoquímica Acta*, 379 (2001) 123-130.
- 27 Guil, Homs, N., Llorca, J., Piscina, P. R., *J. Phys. Chem. B*, 109 2005 10813-10819.
- 28 AIROLDI, C., FARIAS, R. F., *Química Nova*, 23 2000 (1).
- 29 R. LEBODA, *Journal of Thermal Analysis*, vol. 13 (1978) 213-222.
- 30 KISELEV, A. V., PAVLOVA, L. F, *KINETIKA i KATALIZ*, 2 (1961) 559.
- 31 A. I. ISIRIKYAN, Moscou, 1958, p. 85
- 32 A. J. GROSZEK, *Langmuir*, 15 (1999) 5956-5960.

<b>1</b>	<b>Introdução</b> .....	<b>2</b>
1.1	<i>Isotermas de adsorção</i> .....	4
1.2	<i>Experimentos de adsorção em sistemas gás/sólido</i> .....	7
1.3	<i>Modelos de adsorção</i> .....	9
1.4	<i>Calorimetria de adsorção</i> .....	20
1.4.1	<i>O calorímetro LKB 2277</i> .....	25
1.4.2	<i>Descrição do sistema de dosagem de gás</i> .....	28
<b>2</b>	<b>Experimental</b> .....	<b>31</b>
2.1	<i>Caracterização do sistema gás/sólido utilizado como sistema piloto</i>	31
2.2	<i>Operações básicas do sistema de dosagem de gás</i> .....	33
2.3	<i>Medida do volume de trabalho e cálculos de <math>n_{ads}</math></i> .....	36
<b>3</b>	<b>Resultados e discussão</b> .....	<b>39</b>
3.1	<i>Resultados do procedimento-1</i> .....	40
3.2	<i>Resultados do procedimento-2</i> .....	49
3.3	<i>Resultados do procedimento-3</i> .....	57
3.4	<i>Resultados do procedimento-4</i> .....	62
<b>4</b>	<b>Refinamento instrumental e detalhamento da evolução do desenvolvimento do equipamento</b> .....	<b>64</b>
4.1	<i>Comparação da resposta do calorímetro usando o dispositivo desenvolvido e alguns comercializados</i> .....	64
4.2	<i>Estudo da influência de abertura e fechamento da válvula (A) e da energia gerada pelo atrito de suas partes</i> .....	68
4.3	<i>Diminuindo efeitos espúrios de adsorção nas paredes do sistema</i> ..	71
4.4	<i>Considerações finais sobre o desenvolvimento de dispositivo apresentado</i>	75
<b>5</b>	<b>Conclusões</b> .....	<b>78</b>
<b>6</b>	<b>Bibliografia</b> .....	<b>80</b>