



NILTON GERALDO DE OLIVEIRA JÚNIOR

**Desenvolvimento de um *Sistema de Dosagem de Gás*
(SDG) adequado para estudos calorimétricos de
adsorção de gases em materiais sólidos**

CAMPINAS

2012



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

NILTON GERALDO DE OLIVEIRA JÚNIOR

**Desenvolvimento de um *Sistema de Dosagem de Gás*
(SDG) adequado para estudos calorimétricos de
adsorção de gases em materiais sólidos**

ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ DE ALENCAR SIMONI

TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
POR NILTON GERALDO DE OLIVEIRA JÚNIOR E ORIENTADO PELO PROF. DR. JOSÉ
DE ALENCAR SIMONI.

Assinatura do Orientador

CAMPINAS

2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

OL4d Oliveira Júnior, Nilton Geraldo de (1977-).
Desenvolvimento de um sistema de dosagem de gás (SDG) adequado para estudos calorimétricos de adsorção de gases em materiais sólidos / Nilton Geraldo de Oliveira Júnior. – Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: José de Alencar Simoni.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Isotermas. 2. Adsorção. 3. Calorimetria.
4. Instrumentação. 5. Automação. I. Simoni, José de Alencar. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Development of a Gas Dosing System (SDG) suitable for calorimetric studies of adsorption of gases on solids

Palavras-chave em inglês:

Isotherms
Adsorption
Calorimetry
Instrumentation
Automation

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

José de Alencar Simoni [Orientador]
Ricardo Belchior Tôrres
Maria Rita de Moraes Chaves Santos
Celso Aparecido Bertran
Paulo de Tarso Vieira e Rosa

Data de defesa: 11/10/2012

Programa de pós-graduação: Química

Dedicatória:

Dedico este trabalho a meus pais e família que sempre acompanharam minha trajetória com paciência pela minha ausência, com orgulho das conquistas e ajuda na superação dos desafios no caminho.

Dedico, também, ao professor Doutor José de Alencar Simoni que sempre foi mais que um orientador durante os sete anos decorridos no desenvolvimento deste projeto (Mestrado e Doutorado) e agradeço pelo que aprendi no convívio com um verdadeiro Mestre na área de ensino e dedicação à formação de pessoas.

Agradecimentos

Agradeço primeiro a Deus por me alertar para as sincronicidades da vida e possibilitar ter paciência e perseverança para esperar por elas e seguir em frente...

Agradeço a Todos os amigos que também estiveram comigo. Primeiramente, quero agradecer ao Cleo Pires por ser um grande amigo (verdadeiro) e sempre ajudar em tudo, tanto nas coisas pessoais quanto profissionais.

Outro amigo importante foi Alexandre D´Avila, grande amigo, que não fosse suas palavras não teria conseguido realizar este sonho...

Agradeço, também, ao Fabio Zambelo pelo apoio no início do projeto e pela discussão inicial sobre vácuo e vedação de sistemas de vácuo.

Agradeço à Claudia Poliana que me deu muita força no decorrer deste trabalho sendo minha inspiração para não desistir, principalmente no final da jornada onde, em geral, os desafios parecem ser mais insuperáveis que no início e as barreiras para o sucesso se apresentam mais elevadas.

Agradeço ao Instituto de Química da UNICAMP e todo o seu pessoal que deu apoio para este projeto citando, “Pimpim” do setor de gases, Mário da mecânica fina e Frazato da engenharia elétrica. Agradeço ao Cláudio Airoidi pelo investimento em equipamento e pelo apoio técnico e pessoal no trabalho.

Finalmente, agradeço ao CNPq pelo fomento e à CPG pelo apoio.

Nilton Geraldo de Oliveira Júnior

FORMAÇÃO

Doutorado			
Ciências Químicas	UNICAMP	-Universidade Estadual de Campinas	01/2008 – 10/2012
Mestrado			
Físico-Química	UNICAMP	-Universidade Estadual de Campinas	01/2005 – 07/2007
Superior			
Química Industrial	UFOP	-Universidade Federal de Ouro Preto	01/2000 – 12/2004
Médio			
Técnico em Química	ETVA	-Escola Técnica Vale do Aço	01/1995 – 12/1998

ESTÁGIOS SUPERVISIONADOS:

(536 horas)

1. Graduação	2005	160h
Área:	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento - departamento de Meio Ambiente	
Local:	USIMINAS – Ipatinga - MG	
Projeto:	Análise de "formas de carbono" em filtro de ar atmosférico.	
2. Extracurricular	2005	16h
Área:	Produção de Papel e Celulose	
Local:	CENIBRA – Ipatinga - MG	
Projeto:	Acompanhamento da operação da ETA, ETB e ETE, para tratamento de água e efluentes da indústria de papel e celulose.	
3. Curso Técnico	1998	360h
Área:	Laboratório Químico Industrial	
Local:	USIMINAS – Ipatinga - MG	
Projeto:	Treinamento no Laboratório de Produtos Orgânicos e Carboquímicos e treinamento em controle de qualidade (ISO 9001).	

ATRIBUIÇÕES PROFISSIONAIS LEGAIS

1- PESQUISA & DESENVOLVIMENTO:

- APLICAÇÃO DO MÉTODO CIENTÍFICO DE PESQUISA E CONSULTORIA TÉCNICA ESPECIALIZADA.
- ELABORAÇÃO E EXECUÇÃO DE PROJETOS DE PESQUISA.
- PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS E ANÁLISE DE DADOS.
- EXECUÇÃO DE TRABALHOS ENVOLVENDO CONHECIMENTOS MULTIDISCIPLINARES (EXATAS E DA TERRA).

2-LABORATÓRIO QUÍMICO INDUSTRIAL:

- ATUAÇÃO EM LABORATÓRIOS DE PRODUTOS QUÍMICOS EM GERAL.
- DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS DE LABORATÓRIO E MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS DE ANÁLISE.
- CARACTERIZAÇÃO INSTRUMENTAL E VIA-ÚMIDA DE MATERIAIS E COMPÓSITOS.
- CALIBRAÇÃO, MANUTENÇÃO E OPERAÇÃO DE EQUIPAMENTOS DE BANCADA.
- EMPREGO DE TÉCNICAS DE ANÁLISE DE MATERIAIS COMO: **MEV-EDS, XPS, DRX, FRX, UV-VIS, FTIR, CG-MS, DSC, DTA E OUTRAS.**

3-INDÚSTRIA QUÍMICA:

- ATUAÇÃO EM INSTRUMENTAÇÃO E CONTROLE DE PLANTAS QUÍMICAS.
- ATUAÇÃO EM INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA DE PROCESSOS QUÍMICOS, BALANÇOS DE MASSA E ENERGIA.
- ATUAÇÃO EM INSTRUMENTAÇÃO CIENTÍFICA DE ALTA TECNOLOGIA E ULTRA ALTO VÁCUO.
- ATUAÇÃO EM INSTRUMENTAÇÃO PARA REATORES QUÍMICOS, CALDEIRAS DE VAPOR, TROCADORES DE CALOR E ETC.
- ATUAÇÃO EM PRECIPITADORES ELETROSTÁTICOS, ABSORVEDORES, LAVADORES E FILTROS INDUSTRIAIS.
- ATUAÇÃO EM SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA (ETA), ESGOTO (ETE) E EFLUENTES INDUSTRIAIS ORGÂNICOS (ETB).
- ATUAÇÃO EM ÁREAS DE RISCO, SEGURANÇA PESSOAL, COMBATE A INCÊNDIOS E PRIMEIROS SOCORROS.

Resumo:

Este trabalho apresenta os aspectos teóricos e práticos do desenvolvimento de um novo Sistema de Dosagem de Gás, denominado SDG, projetado para medir a quantidade de gás adsorvida em materiais sólidos. O SDG é um dispositivo mecânico-eletrônico, de volume fixo, controlado por computador e com geometria adequada para ser inserido dentro do calorímetro comercial LKB 2277, possibilitando o acesso às informações termoquímicas sobre o processo de adsorção em estudo. Os procedimentos experimentais e os detalhes práticos mais importantes sobre o funcionamento do SDG são abordados. Resultados de adsorção de vapor de etanol e vapor de água em sílica gel, bem como de CO₂ em carvão ativado, são apresentados e discutidos à luz dos objetivos do projeto; que consistiu na construção e no desenvolvimento do SDG. São apresentados, ainda, aspectos sobre estudos preliminares de adsorção de CO₂ que foram realizados em materiais à base de sílica modificados com grupos amina na superfície. O SDG comporta amostras sólidas com valores de massa que podem chegar a até 300 miligramas e operar nas escalas de sensibilidade do microcalorímetro comercial LKB 2277. Devido às características próprias do SDG e do calorímetro comercial, os resultados de entalpia de adsorção gás/sólido experimentais mais confiáveis se originam de dados de variação de pressão com ΔP acima de 3 mmHg e de efeitos térmicos acima de 100 mJ.

Abstract

This work presents the theoretical and the practical aspects of development of a **Gas Dosing System** (SDG) that was projected for the calorimetric study of gas/solid adsorption. The SDG is a computer controlled electromechanical device that could be inserted into the commercial calorimeter LKB 2277. The experimental procedures and the more important practical details on the operation of the SDG are described here. The results of the adsorption of ethanol vapor, water vapor and gaseous CO₂ onto silica gel are herein presented and discussed taking into consideration the goal of the project, that is, the development of the SDG. Here is also presented some initial studies of CO₂ adsorption onto carbon nanotubes and silica gel with surface anchored amine groups. In general, the SDG showed be suitable for the use ethanol vapor and CO₂ gas but not suitable to water vapor. The diversity of materials that make up the SDG and its own characteristics and unprecedented, lead to restrictions on the uses of certain gases. In the current configuration, the SDG operating logic (device control, and collection and processing of data) is fully established and the equipment is suitable to perform measurements of adsorption of gases on solids, and can be used for gas pressures between 0 and 100 mmHg, with accuracy of 0.1 mmHg. The SDG holds solid samples (adsorbate) of mass values of up to 300 milligrams and operates on scales of sensitivity of the calorimeter LKB 2277. Due to the SDG characteristics, the enthalpies of the gas/solid adsorption are more reliable for pressure variations (ΔP) greater than 3 mmHg and for thermal effects greater than 100 mJ.

Índice

Índice de Tabelas.....	-xix
Índice de Figuras.....	-xxi
1 INTRODUÇÃO	- 1 -
1.1 Conceitos fundamentais de Adsorção	- 6 -
1.2 Aspectos gerais das Isotermas de adsorção	- 8 -
1.3 Aspectos gerais dos modelos de isotermas de adsorção	- 12 -
2 OBJETIVOS.....	- 32 -
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	- 33 -
3.1 Aspectos mais importantes do desenvolvimento do SDG	- 34 -
3.2 Publicações relevantes de conjuntos similares ao SDG.....	- 37 -
3.3 Descrição do SDG e das suas principais partes.....	- 42 -
3.4 Descrição do Sistema de Automação e de Controle do SDG.....	- 46 -
3.5 Método das medidas das isotermas de adsorção utilizando o SDG.....	- 50 -
3.6 Método das medidas das isotermas calorimétricas de adsorção utilizando o SDG.....	- 52 -
3.7 Procedimentos dos testes de calibração e ajustes da instrumentação do SDG.....	- 55 -
4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	- 67 -
4.1 Descrição do sistema piloto para desenvolvimento do SDG	- 67 -
4.2 Primeiros experimentos com boa resposta experimental utilizando etanol e sílica gel.....	- 69 -
4.3 Um experimento mais apurado utilizando etanol e sílica-gel.....	- 75 -
4.4 Estudo de influência da variação de massa de sílica gel nos resultados do SDG.....	- 81 -
4.5 Aspectos da interpretação de resultados utilizando o programa integrador	- 85 -
4.6 Exemplos de aplicação de alguns modelos de adsorção nos resultados do SDG.	- 90 -
4.7 Estudos de adsorção de água em sílica-gel.....	- 92 -
4.8 Estudos de adsorção de CO ₂ em carvão	- 95 -
4.9 Resultados dos primeiros experimentos de aplicações do SDG	- 106 -
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	- 109 -
6 BIBLIOGRAFIA.....	- 111 -
7 ANEXOS	- 114 -

Índice de Tabelas

TABELA 1: VALORES MÉDIOS DE ENERGIA, EM MJ, OBTIDOS NOS EXPERIMENTOS DE CALIBRAÇÃO COM DIFERENTES DISPOSITIVOS.....	- 57 -
TABELA 2: DADOS DE PRESSÃO (EXPANSÃO) PARA A DETERMINAÇÃO DO VOLUME DO SDG.....	- 65 -
TABELA 3: PROPRIEDADES FÍSICAS DA SÍLICA GEL UTILIZADA NO DESENVOLVIMENTO DO SDG (DADOS FORNECIDOS PELA FICHA DO FABRICANTE: CATALOGO 23682-9, LOTE 20726JN).	- 68 -
TABELA 4: VALORES DE PRESSÃO INICIAL, P_I, PRESSÃO FINAL, P_F, QUANTIDADE ADSORVIDA, N_{ADS}, E ENERGIA ENVOLVIDA NA ADSORÇÃO, Q_{DIFF}, PARA O SISTEMA ETANOL/SÍLICA-GEL. ESTA TABELA FOI GERADA AUTOMATICAMENTE PELO PROGRAMA INTEGRADOR DESENVOLVIDO EM SCILAB. O SOMATÓRIO DAS QUANTIDADES ADSORVIDAS EM CADA DOSE, ΣN_{ADS}, É MOSTRADO NA QUARTA COLUNA. A SEXTA E A SÉTIMA COLUNA MOSTRAM OS VALORES DE Q_{DIFF} EM KJ MOL^{-1} BRUTO E CORRIGIDO, RESPECTIVAMENTE.	- 77 -
TABELA 5: DADOS DAS FUNÇÕES DOS MODELOS APLICADOS E OS RESPECTIVOS PARÂMETROS OBTIDOS POR AJUSTES UTILIZANDO O MÉTODO NÃO LINEAR.....	- 91 -

Índice de Figuras

FIGURA 1: CLASSIFICAÇÃO GERAL (IUPAC^{19,20}) DAS ISOTERMAS DE ACORDO COM O PERFIL QUE É INFLUENCIADO PELO TIPO DE SUPERFÍCIE DOS MATERIAIS.....	10 -
FIGURA 2: PERFIL DA ISOTERMA REPRESENTADA PELA EQUAÇÃO DE LANGMUIR (EQUAÇÃO 15) CORRESPONDE À ISOTERMA DO TIPO I REPRESENTADA COM K CORRESPONDENTE A 1, 10 E 100.....	19 -
FIGURA 3: PERFIL DE SEIS CURVAS GERADAS PARA O MODELO B.E.T. DADO NA EQUAÇÃO 22 COM VALORES DE C FIXO EM 30 E COM VALORES DE N VALENDO 1, 2, 3, 4 E 10.....	23 -
FIGURA 4: PERFIL DA EQUAÇÃO 22 PARA N FIXO EM 10 E C VALENDO 1, 10 E 100.	23 -
FIGURA 5- PERFIS DAS ISOTERMAS GERADAS PELA EQUAÇÃO 33.....	29 -
FIGURA 6: CONJUNTO PARA MEDIDAS DE ADSORÇÃO SIMILAR AO SDG PUBLICADO POR BALZER D.⁴⁰. A-SAÍDA PARA VÁCUO, B-FILTRO DE ALGODÃO, C-CARVÃO ATIVO, D-BURETA DE GÁS, E-SAÍDA PARA CICLIDRO DE GÁS (N_2 GASOSO NO CASO), {F-FOLHA DE COBRE+G-BULBO DA AMOSTRA}IMERSO EM N_2 LÍQUIDO, V_1-VOLUME DA CELA DE REAÇÃO, V_2-VOLUME DO SISTEMA (NÃO ESTÁ INDICADO NA FIGURA) V_3-VOLUME DE MERCÚRIO DESLOCADO DE ZERO.	37 -
FIGURA 7: ESQUEMA DO APARELHO VOLUMÉTRICO CONCEBIDO POR NAKAI⁴⁰	38 -
FIGURA 8: ESQUEMA DO CONJUNTO PUBLICADO POR ZIMMERMANN⁴¹. DESTAQUE PARA SENSOR CALORIMÉTRICO A GÁS OU TERMÔMETRO A GÁS.	40 -
FIGURA 9: VARIAÇÃO DA PRESSÃO DIFERENCIAL NO SENSOR A GÁS EM FUNÇÃO DE CALIBRAÇÕES OBTIDAS NO CALORÍMETRO DE ZIMMERMANN⁴¹.	40 -
FIGURA 10: APRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA DE DOSAGEM DE GÁS (SDG).....	43 -
FIGURA 11: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA EM DUAS DIMENSÕES DE UM EXPERIMENTO DE ADSORÇÃO ENTRE DOIS ESTADOS A E B. AMOSTRA É UM MATERIAL SÓLIDO QUALQUER QUE INTERAGE COM O GÁS.	44 -
FIGURA 12: VISUALIZAÇÃO DA TELA DE CONTROLE NO COMPUTADOR DO PRIMEIRO PROGRAMA CONTROLADOR DO SDG.....	48 -
FIGURA 13: ESQUEMA DO SISTEMA DE DETECÇÃO DO CALORÍMETRO LKB 2277. A VIZINHANÇA É UM BANHO TERMOSTATIZADO. AS SETAS APONTAM NO SENTIDO DE FLUXO DE CALOR NUM PROCESSO EXOTÉRMICO. ...	53 -
FIGURA 14: ESQUEMAS DE TRÊS DIFERENTES DISPOSITIVOS UTILIZADOS PARA SE TESTAR A RESPOSTA DO CALORÍMETRO A CALIBRAÇÕES ELÉTRICAS DE 600 MJ, SENDO A A AMPOLA DE REAÇÕES LENTAS, B A CELA DE TITULAÇÃO CALORIMÉTRICA E C O DISPOSITIVO DE DOSAGEM CONSTRUÍDO (SDG).	56 -
FIGURA 15: : RESULTADO DE CALIBRAÇÕES UTILIZANDO OS DOIS EQUIPAMENTOS COMERCIAIS PARA INSERÇÃO NO LKB E A TORRE DESENVOLVIDA NO TRABALHO. TODAS AS CALIBRAÇÕES FORAM REALIZADAS NA FAIXA DE SENSIBILIDADE DE ± 3000 MW E A ENERGIA DE CADA CALIBRAÇÃO FOI DE 600 MJ.....	57 -
FIGURAS 16A E 16B: REGISTRO SIMULTÂNEO DE PRESSÃO (A) E DE ENERGIA (B) DISSIPADA NA CELA DE REAÇÃO DURANTE A EXECUÇÃO DO TESTE DE ATRITO NA ABERTURA DAS VÁLVULAS (A) E (B), SEM AMOSTRA NA CELA DE REAÇÃO E MANTENDO O SDG SOB VÁCUO E TOTALMENTE FECHADO.	60 -

FIGURA 17: REGISTRO DE UM EXPERIMENTO DE CALIBRAÇÃO DO SINAL ELÉTRICO DO CALORÍMETRO. A POTÊNCIA DISSIPADA NA RESISTÊNCIA FOI DE 3000 mW DURANTE 100 S CORRESPONDENDO A UMA ENERGIA TOTAL DISSIPADA DE 300 MJ. AS SETAS INDICAM OS INTERVALOS DE INTEGRAÇÃO.	- 63 -
FIGURA 18: DADOS DE PRESSÃO PARA A DETERMINAÇÃO DO VOLUME DO SDG DE ACORDO COM A TABELA 3.	- 65 -
FIGURA 19: REPRESENTAÇÕES DAS ESTRUTURAS DOS SILANOIS (A) E SILOXANOS (B).	- 68 -
FIGURA 20: CONDENSAÇÃO DE DOIS GRUPOS SILANÓIS ADJACENTES NA ESTRUTURA DA SÍLICA-GEL	- 68 -
FIGURAS 21A E 21B: REGISTRO DO SINAL DE PRESSÃO DO SDG (A) E DA POTÊNCIA DO CALORÍMETRO (B) DURANTE UM EXPERIMENTO DE ADSORÇÃO ENVOLVENDO 16 DOSES DE VAPOR DE ETANOL EM 200 MG SÍLICA-GEL, COM PRESSÕES INICIAIS VARIANDO ENTRE 6~8 MMHG.	- 70 -
FIGURAS 22A E 22B: ISOTERMA QUANTITATIVA (A) E CALORIMÉTRICA DIFERENCIAL (B) PARA O SISTEMA ETANOL_SÍLICA-GEL. ETANOL EM 200MG SÍLICA-GEL.	- 71 -
FIGURAS 23A E 23B: PRIMEIRA DOSE DO EXPERIMENTO DE ADSORÇÃO DE ETANOL EM 200 MG SÍLICA-GEL. DESTACAM-SE A DIFERENÇA DE PRESSÃO GERADA PELA ADSORÇÃO NAS PAREDES INTERNAS DO SDG ENTRE OS TEMPOS 1 E 2, MARCADOS DE FORMA SINCRONIZADA NOS DOIS GRÁFICOS.	- 71 -
FIGURAS 24A E 24B: REGISTRO GRÁFICO DO SINAL DE PRESSÃO DO SDG (A) E DA POTÊNCIA DO CALORÍMETRO (B) DURANTE UM EXPERIMENTO DE ADSORÇÃO ENVOLVENDO 35 DOSES DE ETANOL EM 174 MG DE SÍLICA-GEL. PRESSÕES INICIAIS DE 5 MMHG NAS 20 PRIMEIRAS DOSES E DE 10 MMHG NAS OUTRAS 15 DOSES SEGUINTE. CADA PONTO DO REGISTRO FOI MARCADO COM FREQUÊNCIA DE 5 HZ, DURANTE 40 HORAS E SEM INTERRUPÇÃO.	- 76 -
FIGURAS 25A E 25B: ISOTERMA QUANTITATIVA (A) E CALORIMÉTRICA DIFERENCIAL (B) PARA O SISTEMA ETANOL/SÍLICA-GEL UTILIZANDO OS DADOS DA TABELA 4.	- 78 -
FIGURAS 26A E 26B: REGISTROS DO SINAL DE (A) PRESSÃO DO SDG E (B) DA CURVA CALORIMÉTRICA, REFERENTES À PRIMEIRA DOSE APLICADA NO EXPERIMENTO COM 174 MG DE SÍLICA-GEL. A ÁREA DA FIGURA (B) CORRESPONDE A 584 MJ.	- 79 -
FIGURA 27A E 27B: RESULTADOS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO OBTIDAS NO TESTE DE VARIAÇÃO DE MASSA DE SÍLICA: (A) ISOTERMAS NORMAIS E (B) NORMALIZADOS PELA MASSA DE SÍLICA-GEL. AS MASSAS VARIARAM ENTRE 67 E 232 MG.	- 82 -
FIGURA 28A E 28B: RESULTADO DAS REPETIÇÕES EXPERIMENTAIS NA AMOSTRA B, COM 232 MG DE SÍLICA GEL. A PRIMEIRA EXECUÇÃO APRESENTA UM DESVIO DAS OUTRAS DUAS (D E F). ESTE DESVIO PODE SER ATRIBUÍDO À MÁ DEGASEIFICAÇÃO DA AMOSTRA.	- 82 -
FIGURA 29: ENERGIAS DE ADSORÇÃO EM TODOS OS CINCO EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO DE ETANOL EM SÍLICA-GEL APRESENTADOS NA FIGURA 27A.	- 84 -
FIGURA 30: TRÊS PRIMEIROS CONJUNTOS DE GRÁFICOS DE ANÁLISE DOS SEIS CONJUNTOS GERADOS PELO PROGRAMA INTEGRADOR, PARA UM PROCESSO ETANOL/SÍLICA-GEL.	- 86 -
FIGURA 31: TRÊS ÚLTIMOS CONJUNTOS GRÁFICOS DOS SEIS CONJUNTOS GERADOS PELO PROGRAMA INTEGRADOR.	- 90 -
FIGURA 32: APLICAÇÃO DE ALGUNS MODELOS DE ADSORÇÃO (LANGMUIR, LANGMUIREST. E TOTH (GENERAL ISOTHERM EQUATION)). ADSORÇÃO DE ETANOL EM SÍLICA GEL (232 MG). REPETIÇÃO SOBRE A MESMA AMOSTRA.	- 91 -
FIGURA 33A E 33B: REGISTRO GRÁFICO DO SINAL DE PRESSÃO DO SDG (A) E DA POTÊNCIA DO CALORÍMETRO (B) PARA O EXPERIMENTO DE ADSORÇÃO DE ÁGUA EM SÍLICA-GEL. FORAM EXECUTADAS 11 ADIÇÕES SEM INTERRUPÇÃO PARTINDO SEMPRE DE 5 MMHG NA PRESSÃO INICIAL.	- 93 -

FIGURAS 34A E 34B: ISOTERMA QUANTITATIVA (A) E CALORIMÉTRICA DIFERENCIAL (B) PARA O SISTEMA ETANOL_SILICA GEL.....	- 93 -
FIGURAS 35A E 35B: RESULTADO DE VARIAÇÃO DE PRESSÃO (A) E DE ENERGIA (B) PARA O TESTE COM ADIÇÕES DE CO₂ PARA DENTRO DA CELA VAZIA. A ESCALA DA FIGURA (B) ESTÁ NA FAIXA DO SINAL OBTIDO COM OS TESTES COM O SISTEMA ETANOL / SILICAGEL.....	- 96 -
FIGURAS 36A E 36B: ISOTERMA QUANTITATIVA DE ADSORÇÃO (A) E ISOTERMA CALORIMÉTRICA (B) PARA O TESTE COM ADIÇÕES DE CO₂ PARA DENTRO DA CELA VAZIA.	- 97 -
FIGURA 37: GRÁFICOS DO PROGRAMA INTEGRADOR GERADOS PARA ANÁLISE NA TELA DO COMPUTADOR.	- 99 -
FIGURAS 38A E 38B: RESULTADO DE VARIAÇÃO DE PRESSÃO (A) E DE ENERGIA (B) PARA O TESTE DE ADSORÇÃO DE CO₂ EM CARVÃO ATIVADO FINAMENTE DIVIDIDO.	- 100 -
FIGURA 39: CURVA CALORIMÉTRICA EM DETALHES. A LINHA BASE NÃO ESTÁ SATISFATÓRIA E A INTENSIDADE DO SINAL É FRACA PARA BOAS MEDIDAS DE ENERGIA. A LINHA BASE NÃO ESTA ALINHADA DE FORMA SATISFATÓRIA.....	- 101 -
FIGURA 40A 40B: RESULTADO EXPERIMENTAL MOSTRANDO A VARIAÇÃO DE PRESSÃO (A) E A VARIAÇÃO DE POTÊNCIA NO CALORÍMETRO (B). A LINHA BASE QUE NÃO SE MANTEVE ESTÁVEL POR INTERFERÊNCIA DO CALORÍMETRO QUE APRESENTOU PROBLEMAS DE ESTABILIZAÇÃO DE TEMPERATURA DO BANHO TÉRMICO. AS QUATRO ÚLTIMAS DOSES NÃO FORAM COMPUTADAS, POIS AS PRESSÕES ESTAVAM ALÉM DA SENSIBILIDADE DO SENSOR DE PRESSÃO.....	- 102 -
FIGURA 41A E 41B: ISOTERMA DE ADSORÇÃO (A) E A ISOTERMA CALORIMÉTRICA (B). OS RESULTADOS INDICAM 65 MMOL DE CO₂ ADSORVIDOS NO TOTAL NESTE EXPERIMENTO A UMA PRESSÃO DE 100 MMHG APROXIMADAMENTE. A ISOTERMA CALORIMÉTRICA APONTA PARA ENERGIAS DE ADSORÇÃO EXOTÉRMICAS DE 34.9 ±3.4 kJ MOL⁻¹, CARACTERIZANDO UMA ADSORÇÃO FÍSICA COMO ESPERADO PARA ESTE SISTEMA ESTUDADO.....	- 103 -
FIGURA 42: PRESSÕES INICIAIS E FINAIS DE CADA DOSE APLICADA (À ESQUERDA), AS CURVAS CALORIMÉTRICAS (NO CENTRO) E AS ISOTERMAS CALORIMÉTRICAS DE ADSORÇÃO (À DIREITA). AS CURVAS CALORIMÉTRICAS REGISTRADAS TIVERAM INTENSIDADE SATISFATÓRIA. A CORREÇÃO LINEAR NA LINHA BASE MELHOROU OS DADOS.	- 104 -
FIGURA 43: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE CO₂ EM CARVÃO ATIVADO EM VÁRIAS CONDIÇÕES DIFERENTES. A ISOTERMA DO BRANCO É NEGATIVA, POIS REFLETE O EFEITO DO AQUECIMENTO NA VÁLVULA A. LINHA CHEIA É O MODELO DE LANGMUIR.	- 105 -
FIGURA 44: RESULTADOS DAS ISOTERMAS COM A AMOSTRA DE NANOTUBOS DE CARBONO.....	- 106 -
FIGURA 45: GRÁFICOS DO INTEGRADOR PARA O EXPERIMENTO COM NANOTUBOS DE CARBONO.....	- 107 -

1 Introdução

Este trabalho apresenta os resultados obtidos durante o desenvolvimento de um Sistema de Dosagem de Gás, denominado SDG, projetado para estudos de adsorção de gases em sólidos, com a finalidade de medir a capacidade de adsorção de materiais sólidos e a termoquímica envolvida no processo. A entalpia de adsorção pode ser estimada e aspectos sobre o mecanismo de adsorção podem ser observados.

A capacidade de adsorção se refere ao quanto de gás um determinado material pode adsorver na sua superfície em determinada pressão de equilíbrio. Esta capacidade é estimada pelo SDG, que gera Isotermas de Adsorção por métodos volumétricos, cujo perfil apresenta a quantidade adsorvida em função da pressão do sistema.

Além disto, o estudo da termoquímica de adsorção pode ser realizado com o SDG uma vez que este foi desenvolvido para ser inserido dentro do calorímetro comercial LKB 2277 que, por sua vez, permite as medidas de energia envolvida no processo de adsorção.

As medidas calorimétricas, quando combinadas com as medidas da quantidade adsorvida, que são realizadas de forma simultânea, permitem o estudo termoquímico do processo de adsorção. Esta combinação gera uma outra isoterma, chamada de Isoterma Calorimétrica Diferencial, cujo perfil apresenta a energia molar da adsorção em função da quantidade adsorvida no material. A isoterma de adsorção e a isoterma calorimétrica diferencial são os resultados mais importantes produzidos no SDG.

De acordo com o histórico apresentado por Susanne Kiefer¹, do museu Philipp-Matthäus-Hahn, na Alemanha, o uso de materiais adsorventes com finalidade prática remonta do Egito antigo (2620ac) sendo que os primeiros autores

¹ Kiefer S., Robens E. Some Intriguing Items in The History Of Volumetric and Gravimetric Adsorption Measurements. *Journal Of Thermal Analysis*, 94, 613-618, (2008).

da área de adsorção publicaram seus experimentos ainda no século XV. O termo adsorção foi apresentado primeiramente por Kayser² em 1881, buscando separar a adsorção da absorção, quando o adsorvato penetra para o interior da massa do adsorvente. Ainda segundo Susanne Kiefer, o termo isoterma de adsorção, que é central dos estudos de adsorção, foi introduzido por Ostwald em 1885.

Os materiais adsorventes mais usados na antiguidade foram o carvão, a argila e materiais calcinados como óxidos de terras raras ou mesmo ossos, utilizados para a purificação do açúcar de beterraba, do melão de cana, para filtragem de fermentados, para tratamento de óleos essenciais, para promover separações e também como filtros e outros estudos mais simples de laboratório. Contudo Somente no século XX a adsorção foi bem estudada e as bases desta ciência foram firmadas.

A linha de pesquisa na área de Termoquímica de materiais e Calorimetria de Adsorção e do Instituto de Química da UNICAMP (IQ_UNICAMP) iniciou-se em 1972 há cerca de quarenta anos, com a construção de um calorímetro para reações em solução, idealizado e construído pelo professor Aécio Pereira Chagas, para desenvolver estudos de lantanídeos³.

O equipamento foi construído com certo esforço, pois quase não havia literatura na área sendo que a concepção e construção do instrumento foram totalmente feitas na UNICAMP pelo professor Aécio Pereira Chagas e seus colaboradores, que fundaram a tradição de construção e desenvolvimento de calorímetros no IQ-UNICAMP. O calorímetro construído, parece ter sido um pioneiro do Brasil, apesar de apresentar baixa sensibilidade, o que o impedia de ser utilizado em titulações calorimétricas, como aquelas envolvendo os lantanídeos.

Mais tarde, o interesse no estudo de soluções dos metais da família do zinco, ou seja, Zn^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} , impulsionou novamente a linha de pesquisa em

² Kayser H., Über die Verdichtung Von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Ternperatur. *Wied. Ann.*, 14, 451, (1881)

³ Chagas, A. P. e Airoldi, C. Termoquímica na UNICAMP: Depoimento sobre uma Jornada de 25 anos.. *Química nova*, 22(3), 435-442, (1999).

termoquímica. Esses elementos formam soluções incolores se tornando desinteressantes porque, na época, os pesquisadores da área de química de coordenação utilizavam propriedades espectroscópicas das soluções em seus estudos, buscando informação sobre os níveis de energia das moléculas dos compostos em solução através do uso da luz visível e/ou luz ultra violeta e, no caso da família do zinco, isto não era viável.

Contudo, havia indicações na literatura de que tais estudos poderiam ser feitos por calorimetria. Assim, novos calorímetros foram desenvolvidos e estes estudos puderam ser realizados por técnicas calorimétricas, gerando contribuição considerável nesta área.

Dando sequência às pesquisas na época, em 1974 chegou o primeiro calorímetro comercial adquirido no IQ-UNICAMP, sendo este o LKB-8700, desenvolvido por Sunner e Wadso⁴, e que custou, na época, U\$15.000,00.

Este equipamento, que ainda opera regularmente até os dias deste trabalho, apresentava, na época, a importante inovação na área de calorimetria de utilizar termistores⁵ como sensores de temperatura. Os termistores são sensores de temperatura com sensibilidade de milésimos de kelvin, sendo dez mil vezes mais sensíveis que um termopar comum, do tipo k por exemplo.

O calorímetro LKB-8700 possibilitou a obtenção de importantes resultados na linha de pesquisa de *adutos*^{6,7}, envolvendo os íons da família do zinco, citados anteriormente, dando alta visibilidade nacional e internacional do IQ-UNICAMP e de seus pesquisadores na área de Termoquímica e Calorimetria.

Em meados dos anos 70, a calorimetria aplicada ao estudo de reações rápidas, dissoluções e titulações, estava bem desenvolvida no IQ-Unicamp, o mesmo não acontecendo com processos lentos. Processos lentos como a

⁴ Wadso I. Isothermal microcalorimetry near ambient temperature: An overview and discussion. *Thermochimica Acta*, 294, 1-11, (1997).

⁵ Tagawa M., Kato K., Ohta Y., Response compensation of thermistors: frequency response and identification of thermal time constant, *Rev. Sci. Instrum.*, 74, 1350–1358, (2003).

⁶ Mortimer, C. T., Reactions heats and bond strengths; *Pergamon Press*, New York, (1962).

⁷ (revisão dos trabalhos com *aduto*): Airoidi, C.; Chagas, A. P.; *Coord. Chem. Rev.*, 119, 20, (1992).

determinação de calor específico de líquidos muito viscosos, por exemplo, não podiam ser realizados no sistema calorimétrico LKB-8700.

O desejo de estudar tais processos levou a construção de um calorímetro especial adequado para processos lentos, baseado em uma indicação existente na literatura⁸, tarefa que foi dada ao professor José de Alencar Simoni (Cajá) que concluiu o equipamento na sua tese de Doutorado⁹ em 1985. Na época, o professor José de Alencar era aluno do Professor Aécio P. Chagas e hoje é o idealizador e orientador do projeto do SDG. A diferença principal no caso é que o SDG opera em modo estático enquanto que o calorímetro do professor Simoni operava com um fluxo contínuo de gás passando pela cela de reação.

O calorímetro desenvolvido por Simoni, permitiu estudos de entalpias de vaporização, adsorção de vapores e crescimento de microorganismos. Os calores específicos de metais e o calor específico de líquidos viscosos também puderam ser determinados com muita precisão.

Mais tarde, no pós-doutorado do Prof. Simoni realizado em conjunto com o grupo de termoquímica de organometálicos de Portugal, veio consolidar a formação de uma parceria entre o grupo de Portugal no, então, Instituto Superior Técnico de Lisboa e o grupo de calorimetria do IQ_UNICAMP.

Esta parceria produziu publicações importantes¹⁰ na área de termoquímica e calorimetria, dando bastante transparência internacional aos pesquisadores brasileiros e portugueses como parceiros e colaboradores na área de termoquímica.

O SDG, desenvolvido no presente projeto, utiliza um calorímetro adquirido em 1988 com verba do PDACT-CNPq, sendo o LKB 2277. Este calorímetro possibilitou a ampliação de uso da técnica de titulação calorimétrica para reações mais lentas, como aquelas envolvendo sistemas heterogêneos. Também permitiu

⁸ Swietoslavsky, W. , Microcalorimetry, *Rheinhold Publishing Corporation*, New York, (1946).

⁹ Simoni J. A. An isothermal labyrinth with thermistors flow calorimeter. *Thermochimica Acta*, 115, 31-36, (1987).

¹⁰ Dias, A. R.; Simões, J. A. M.; Teixeira, C.; Airoldi, C.; Chagas, A. P. Estimation of standard enthalpies of formation of inorganic and organometallic compounds-III. Homoleptic metal halides. *Polyhedron*, 10, 1433 (1991).

iniciar estudos da química do solo, mormente o monitoramento de atividades microbianas.

O calorímetro LKB 2277 funciona de modo isotérmico e é adequado para processos lentos nos quais o tempo de um experimento, ou seja, de um evento termoquímico na cela de reação, pode ser de minutos ou até semanas ou meses. Esse instrumento, também foi desenvolvido por Wadso (e Suurkuusk) e conta com instrumentação mais bem desenvolvida, que permite medir eventos térmicos com muito mais sensibilidade. O calorímetro conta, também, com um software (Digitam™) que permite controlar vários de seus periféricos, fazer aquisição e tratamento de dados. O calorímetro opera com quatro canais de medida, sendo, um deles, utilizado pelo SDG para medir energias de adsorção de gases em sólidos.

A inclusão da linha de pesquisa em adsorção de gases foi pensada há quase trinta anos. Contudo, existem poucos equipamentos comerciais direcionados à microcalorimetria acoplada ao sistema de dosagem de gás, sendo que não há, na literatura, nenhum exemplo de dispositivo desse tipo desenvolvido para ser acoplado ao sistema LKB 2277, que é o sistema que se tem no IQ.

O desenvolvimento do SDG no IQ foi feito adquirindo-se partes, em separado, como sensores de pressão, bomba de vácuo e linha de gás em vidro-borosilicato, que foi o material que fez parte dos primeiros testes de 2005 a 2007. De 2007 até 2012 desenvolveu-se o projeto de peças e válvulas, a automação do equipamento e a realização de testes mais específicos, que serão abordados na continuação desse texto.

Nesse texto serão apresentados alguns estudos de adsorção de vapores de etanol e de água em sílica gel, bem como de CO₂ em carvão ativado e outros materiais que estão sendo desenvolvidos no grupo. O primeiro sistema estudado, etanol/sílica gel, será apresentado com o objetivo maior de mostrar detalhes do funcionamento e desenvolvimento do SDG.

Em seguida serão apresentados aspectos importantes da termodinâmica de adsorção, definindo-se tipos de isotermas de adsorção e seu tratamento

matemático. A aplicação das equações matemáticas apresentadas será feita na parte experimental, assim como a discussão dos resultados do uso do dispositivo.

1.1 Conceitos fundamentais de Adsorção

A definição mais simples de adsorção de gases em sólidos pode ser dada como sendo: o acúmulo espontâneo de átomos ou moléculas de gás, denominado de *adsorvato*, na superfície do material sólido, denominado de *adsorvente*¹¹.

Nesse texto, espontâneo se refere ao fato de haver uma mudança em direção a um estado de equilíbrio a partir do qual as concentrações das substâncias presentes no sistema não mudam com o tempo. Neste equilíbrio, uma fração das moléculas do adsorvato permanece na superfície do sólido e a outra fração na fase gasosa.

Em alguns processos químicos em larga escala, a adsorção é definida como um fenômeno de transporte de massa que ocorre quando uma superfície sólida entra em contato com uma corrente de gás ou líquido, fazendo com que haja acúmulo de determinada espécie, contida no gás ou no líquido, na superfície do sólido¹².

De outra forma, considerando-se que o adsorvato esteja em solução, a adsorção pode ser mais bem definida como uma mudança na concentração de uma dada espécie (seja cátions, ânions, moléculas neutras e etc), na interface entre duas fases distintas, uma líquida e outra sólida^{13,14}.

Há uma variedade enorme de sólidos adsorventes conhecidos e várias aplicações técnicas baseadas nas teorias de adsorção estabelecidas ao longo dos

¹¹ Suzuki M., Adsorption Engineering. Vol. 1, KODANSHA LTD. Tokyo, (1941).

¹² Breault R.W., A review of gas – solid dispersion and mass transfer coefficient correlations in circulating fluidized beds. *Powder Technology*; 163, 9-17, (2006).

¹³ Tolmachev A.M. Adsorption of Gases , Vapors , and Solutions : I- Thermodynamics of Adsorption. *Pleiades Publishing*. 46(2),170-183, (2010).

¹⁴ Olofsson G., Loh W., On the use of Titration Calorimetry to Study the Association of Surfactants in Aqueous Solutions. *J. Braz. Chem. Soc.*, 20 (4), 577-593, (2009).

anos, porém, devido à grande diversidade de fenômenos de adsorção, uma teoria geral ainda não pôde ser apresentada, pois todo esforço realizado pela comunidade científica nesta área não foi capaz de gerar um modelo que explique todos os tipos de adsorção estudados. Longe disto, cada pesquisador interpreta os resultados experimentais baseando-se em modelos específicos para aquela adsorção que está em estudo.

De acordo com a teoria apresentada por Langmuir em 1918¹⁵ e pela definição da IUPAC¹⁶ estabelecida em 1985, assume-se que, do ponto de vista quantitativo, a extensão da adsorção ou a quantidade adsorvida no material adsorvente depende principalmente dos tipos de sítios de adsorção encontrados no material. A tipologia dos sítios de adsorção pode ser determinada pelas forças que atuam atraindo as moléculas ou átomos para a superfície do sólido¹⁷. Tais forças são comumente classificadas em dois grandes grupos como: forças de caráter *físico* ou de caráter *químico*.

A adsorção é considerada física quando a força que atrai um átomo ou molécula é comparável às forças de van de Waals. Este tipo de adsorção pode ser revertido mudando-se as condições do sistema como, por exemplo, diminuindo-se a pressão e/ou aumentando-se a temperatura.

Por outro lado, em muitos sistemas, verifica-se uma seletividade do adsorvente frente a um determinado adsorvato e, além disso, a adsorção não é totalmente reversível com as mudanças descritas anteriormente, o que aponta para a formação de ligações mais fortes entre o adsorvato e os sítios de adsorção da adsorvente. Nesse caso, a adsorção é classificada como uma adsorção química.

Do ponto de vista energético, a adsorção, em geral, é quase sempre exotérmica, sendo que a energia típica da adsorção física fica entre 20 a 50 kJ mol⁻¹

¹⁵ Langmuir I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *The Journal of the American Chemical Society*. (1918)

¹⁶ Provence U.D., Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. *Academic Press*, London (1999).

¹⁷ 1. Diehl R.D., Seyller T., Caragiu M. et al. The adsorption sites of rare gases on metallic surfaces: a review. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 16(29), S2839-S2862, (2004).

de adsorvato, enquanto que a adsorção química apresenta valores acima de 250 kJ mol^{-1} . Valores intermediários de energia indicam uma composição das duas formas de adsorção, em mecanismos múltiplos.

A adsorção química não é facilmente reversível. A adsorção física, por definição, deve ser um processo reversível com energia de mesma intensidade e de sinal inverso. No entanto, é difícil separar estes dois tipos de interação de forma experimental pela simples observação das isotermas de adsorção. Neste sentido, a adequação dos experimentos calorimétricos de adsorção e dessorção podem permitir uma melhor definição sobre se um processo em estudo é físico ou químico, utilizando-se o critério da energia medida no SDG¹⁸.

1.2 Aspectos gerais das Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção gás/sólido são muito úteis, pois indicam graficamente a extensão da adsorção, ou seja, indicam a fração de superfície do sólido recoberta em função da pressão de equilíbrio do sistema. Além disso, a curva é obtida *experimentalmente* e os resultados que dela se depreendem são interpretados à luz de modelos de adsorção.

As isotermas de adsorção obtidas pelo SDG são geradas aplicando-se várias doses de gás sobre o mesmo material, medindo-se e registrando-se os respectivos estados do sistema (no caso a pressão, mantendo volume e temperatura fixos).

Basicamente uma isoterma de adsorção é função da pressão de equilíbrio do sistema, da temperatura, das propriedades específicas do sólido (superfície) e do tipo de gás utilizado, fazendo com que existam, na prática, dezenas de formas de apresentar as isotermas graficamente. De uma forma mais geral, uma isoterma é matematicamente representada por:

¹⁸ Simo M., Sivashanmugam S., Brown C.J., Hlavacek V. Adsorption/Desorption of Water and Ethanol on 3A Zeolite in Near-Adiabatic Fixed Bed. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 9247–9260, (2009).

$$n_{ads} = f(P, V, \text{gás}, \text{Sólido})_T \quad \text{Equação 1}$$

onde n_{ads} é a quantidade adsorvida na superfície do sólido e f é uma função a ser determinada, que não depende da instrumentação. No entanto, se o volume do sistema mudar a fração adsorvida também muda. Um aumento no volume do sistema provoca a saída de moléculas adsorvidas e vice-versa.

Mantendo-se o tipo de gás e de sólido sempre os mesmos, a equação 1 se resume a:

$$n_{ads} = f(P, V)_T \quad \text{Equação 2}$$

Quando o volume também é constante como no caso do SDG, pode ser escrito que:

$$n_{ads} = f(P)_{T,V} \quad \text{Equação 3}$$

A equação 3 é uma definição matemática geral da isoterma de adsorção em sistemas de volume fixo. Normalmente é conveniente utilizar a pressão reduzida P/P_0 em lugar da pressão P , em que P_0 pode ser a pressão crítica, P_c , da substância ou mesmo a sua pressão máxima de vapor, P_{vap} , na temperatura do experimento. Desta forma, a isoterma se torna:

$$n_{ads} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_{T,V} \quad \text{Equação 4}$$

De acordo com a literatura, o perfil experimental de uma isoterma de adsorção segue, resumidamente, em seis tipos distintos (de I a VI), como mostra a Figura 1^{19,20}.

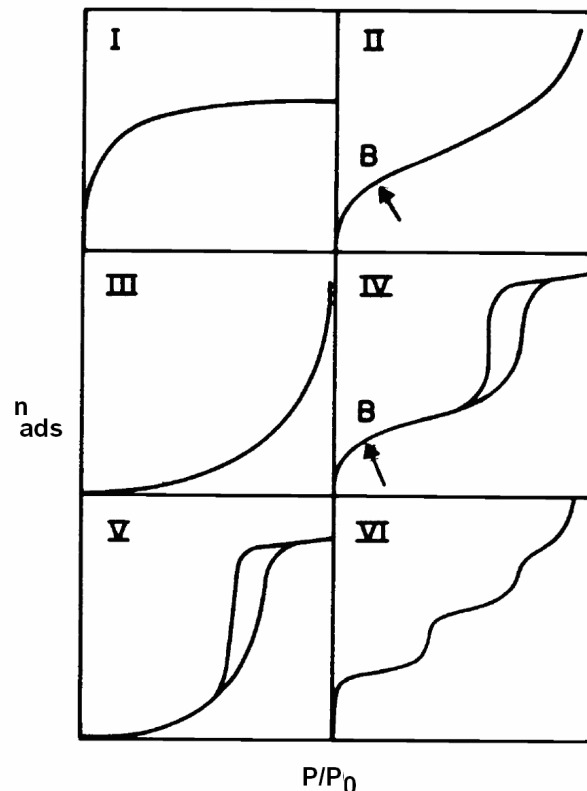


Figura 1: Classificação geral (IUPAC^{19,20}) das isotermas de acordo com o perfil que é influenciado pelo tipo de superfície dos materiais.

Os materiais adsorventes em sua maioria possuem poros. Uma forma de classificação de tais materiais se baseia na largura dos poros que a superfície dos materiais apresenta: os materiais *microporosos* tem largura de poros menores que 2 nm (carvão ativo, zeólitas), *mesoporosos* variando de 2 a 50 nm (sílica gel, aluminossilicatos, óxidos de ferro) e *macroporosos* maiores que 50 nm (carbono grafite, sílica gel).

¹⁹ Sing K. S. W. *et al.* IUPAC Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis. Recommendations: Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure Appl. Chem.*, 57, 603, (1985).

²⁰ Donohue M.D., Aranovich G.L. Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Advances in Colloid and Interface Science*. 76, 137-152, (1998).

A isoterma do tipo I é encontrada em sólidos microporosos com menores áreas superficiais. A região linear (baixa cobertura da superfície) é dada pela lei de Henry. Estas isotermas são características de sólidos que apresentam superfícies mais homogêneas, com formação de uma camada de saturação bem definida no final da isoterma ($P/P_0 \rightarrow 1$), em que todas as moléculas adsorvidas estão em contato com a superfície do sólido, formando uma monocamada.

A isoterma do tipo II é encontrada em pressões do adsorvato mais elevadas, com formação de camadas sucessivas de moléculas do adsorvato sobre a primeira camada adsorvida. Esse tipo de isoterma é característica de materiais não porosos ou de materiais macroporosos. A isoterma reversa não apresenta histerese e o ponto **B** marca a saturação da monocamada.

A isoterma do tipo III é mais rara e é encontrada em experimentos com larga faixa de pressão do adsorvato e, na qual, ocorrem interações físicas predominantemente, como, por exemplo, a adsorção de nitrogênio em polietileno. Neste caso, o ponto B da isoterma é indistinguível.

A isoterma do tipo IV reflete a formação de múltiplas camadas adsorvidas para além da monocamada, seguida de condensação capilar. Ela é típica de materiais mesoporosos, onde o mecanismo de preenchimento dos poros é um processo diferente do da simples condensação na superfície, pois a energia envolvida é maior que energia da simples condensação do adsorvato gasoso.

Histereses nas curvas das isotermas do tipo I ao IV também são conhecidas e aplicadas a estudos de sólidos porosos em geral, de sólidos lamelares e outros. Por exemplo, se o material apresenta mesoporos, a isoterma assume o perfil correspondente ao tipo IV. Porém, se a forma não porosa do mesmo material for usada, a isoterma obtida será do tipo II (para materiais com área superficial similar).

A isoterma do tipo V é uma composição da isoterma do tipo II com pequenas interações entre adsorvato e adsorvente. São muito raras mas experimentalmente são obtidas para alguns materiais porosos.

A isoterma do tipo VI representa uma adsorção em camadas múltiplas ocorrendo em estágios sucessivos, como ocorre no caso da adsorção de argônio em carvão grafitizado.

As isotermas apresentadas na Figura 1 são representantes de adsorção física e, do ponto de vista experimental, são obtidas para gases como nitrogênio, dióxido de carbono, argônio e similares, ou seja, substâncias mais inertes.

As isotermas da Figura 1 são específicas para a caracterização de materiais porosos, que foge do escopo deste trabalho. No entanto, a informação é válida para mostrar qual o perfil geral das isotermas em função do tipo de material existente. Neste texto, as isotermas tendem ao perfil do tipo I, pois foram utilizadas baixas pressões e baixa cobertura da superfície do material.

1.3 Aspectos gerais dos modelos de isotermas de adsorção

Há várias teorias e modelos de adsorção na literatura, mas, não obstante, serão apresentados pontos específicos dos modelos de Langmuir e B.E.T., focando-se a aplicação na adsorção de gases com o SDG. O modelo de Langmuir é consagrado para adsorções em monocamadas e o termo B.E.T. é a abreviatura dos nomes de Brunhauer, Emmett e Teller que estabeleceram as bases teóricas para um modelo mais abrangente do que o modelo de Langmuir, capaz de se ajustar à maioria das isotermas apresentadas na figura 1.

As definições apresentadas têm como objetivo maior gerar um conjunto de informações suficientes para introduzir e interpretar os experimentos de adsorção executados no SDG e não de apresentar as duas teorias em profundidade.

Os modelos de adsorção são usados para prever o comportamento das isotermas de adsorção experimentais e gerar parâmetros úteis para estudos de

mecanismo e das propriedades físico-químicas da adsorção²¹. Contudo, o foco do presente trabalho *não* é o estudo/aplicação de modelos de adsorção e sim o desenvolvimento do SDG, sendo assim, somente algumas equações serão aplicadas em momentos oportunos dando direcionamento às interpretações dos resultados obtidos com o SDG, e exemplificando o uso de modelos de adsorção aos dados gerados. Outros modelos podem ser explorados nos trabalhos mais específicos dos colaboradores do grupo que se interessarem na técnica.

Além dos modelos de adsorção bem estabelecidos, como os modelos de Langmuir, B.E.T. (e suas modificações), existem vários outros que são bastante adequados à realidade experimental a que se aplicam, sendo extensamente empregados de forma prática²². Contudo, a principal limitação de alguns modelos de adsorção reside na dificuldade de se correlacionarem os parâmetros de ajuste (matemáticos) com as propriedades físicas reais do material. Esta correlação permite, por exemplo, obter informações sobre o mecanismo da adsorção dando resultados interessantes para estudos de catálise²³.

Quando não existe correlação entre os parâmetros de ajuste do modelo com o mecanismo real de adsorção, ou quando o parâmetro do modelo não representa uma propriedade físico-química do sistema, o mesmo se torna apenas uma equação matemática que se sobrescreve ao perfil da isoterma obtida, mas, não guarda informação útil como constantes de equilíbrio e etc.

Desta forma, o estudo de adsorção através das isotermas de adsorção pode ser realizado utilizando-se dos modelos matemáticos em conjunto, o que pode facilitar a elucidação dos mecanismos envolvidos nos processos de adsorção, desde que o modelo correto seja selecionado.

²¹ Bosch H., Reith T. Measuring and modelling gas adsorption kinetics in single porous particles. *Chemical Engineering Science*, 56, 5351-5360 (2001).

²² Saha D, Deng S. Adsorption equilibrium and kinetics of CO₂, CH₄, N₂O, and NH₃ on ordered mesoporous carbon. *Journal of Colloid And Interface Science*, 345(2), 402-409, (2010).

²³ Ritter J.A., Bhadra S.J., Ebner A.D. On the Use of the Dual-Process Langmuir Model for Correlating Unary Equilibria and Predicting Mixed-Gas Adsorption Equilibria. *Langmuir*, 4700-4712, (2011).

1.3.1 Uma definição do modelo de adsorção de Langmuir

Uma forma simples de se obter a expressão matemática deste modelo começa supondo a existência de um gás em contato com um sólido, em que a frequência de colisão das moléculas do gás contra a superfície desse sólido é dada por uma taxa R_s , que pode ser quantificada levando-se em conta a teoria cinética dos gases (efusão). Essa grandeza pode ser representada por uma expressão matemática na forma da equação 5:

$$R_s = \frac{N_A P}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad \text{Equação 5}$$

em que P é a pressão do sistema, M a massa molar do adsorvato, R a constante dos gases ideais e T a temperatura absoluta. N_A é a constante de Avogadro. A unidade de R_s é $\text{s}^{-1}\text{m}^{-2}$, ou Hzm^{-2} .

Para dar um exemplo da ordem de grandeza da taxa R_s ²⁴, para um gás confinado a uma pressão de 101325 Pa ou 760 mmHg, uma fração da superfície no valor de 1cm^2 é atingida 3×10^{23} vezes a cada segundo. Para uma pressão de 1mmHg o valor de R_s cai para 4×10^{20} vezes por cm^2 , diminuindo, então, em três ordens de grandeza.

O passo seguinte na definição do modelo de Langmuir é considerar que, no equilíbrio, uma parte das moléculas que atingem a superfície é fixada por um tempo e a outra é simplesmente refletida elasticamente, ficando uma parte da superfície sempre coberta e a outra parte restante sempre vazia. No entanto, como a quantidade de sítios de adsorção é finita, a extensão máxima da superfície do sólido que pode ser ocupada, a uma dada pressão, tende a um limite. Esse limite corresponde á formação da monocamada.

²⁴ Duong D., Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. **Chemical Engineering**. Imperial College Press-Volume 2. (1998).

Aqui não há distinção local desta monocamada adsorvida, ou seja, não importa se a camada se modifica ficando vazios em locais alternados na superfície do sólido no equilíbrio, importa somente que há um limite máximo de moléculas adsorvidas e, assim, a cobertura da superfície do material pode ser medida de forma fracionária em relação a este valor limite.

De uma forma geral, usa-se o termo n_{ads} para indicar a quantidade em mol de moléculas adsorvidas em uma dada situação de equilíbrio e o termo n^{max} para indicar a capacidade máxima de adsorção ou de formação da monocamada. Este termo representa a quantidade máxima ou de saturação de moléculas adsorvidas na superfície (monocamada) do material quando $P/P_0 \rightarrow 1$.

Uma primeira relação matemática para as variáveis n_{ads} e n^{max} pode ser obtida do balanço material em termos da quantidade em mol de átomos ou moléculas do gás no sistema. No caso do SDG, como esse sistema é fechado e não há geração de mais gás no seu interior, pode-se escrever que:

$$n_{ads} + n_{gás} = n_{total} \quad \text{Equação 6}$$

em que, $n_{gás}$ e n_{total} são, respectivamente, a quantidade remanescente de gás não adsorvido e a quantidade total no sistema. Quando a superfície do material é completamente saturada, n_{ads} se iguala a n^{max} .

Da mesma forma, a fração em mol de gás adsorvido e a fração em mol de gás remanescente na fase gasosa são dadas, respectivamente, por:

$$x_{ads} = \frac{n_{ads}}{n_{total}} \quad \text{e} \quad x_{gás} = \frac{n_{gás}}{n_{total}} \quad \text{Equações 7}$$

e pode ser escrito que:

$$x_{ads} + x_{gás} = 1 \quad \text{Equação 8}$$

Outra variável importante em estudos de adsorção pode ser estabelecida dividindo-se a superfície do sólido em duas frações distintas: uma fração da superfície livre, θ_{livre} , e uma fração de superfície ocupada, θ_{ads} .

A fração de superfície livre é a parcela disponível para adsorção ou que ainda contém sítios de adsorção que permanecem acessíveis no equilíbrio (em uma determinada pressão de equilíbrio). A fração de superfície adsorvida é a parcela da superfície que permanece ocupada no mesmo equilíbrio. Ambas podem ser relacionadas por:

$$\theta_{ads} + \theta_{livre} = 1 \quad \text{Equação 9}$$

Considerando-se que cada átomo ou molécula de gás ocupa somente um único sítio de adsorção na monocamada, pode ser escrito que:

$$\theta_{ads} = \frac{n_{ads}}{n^{max}} \quad \text{e} \quad \theta_{livre} = \frac{n_{gás}}{n^{max}} \quad \text{Equação 10}$$

onde n_{ads} , $n_{gás}$ e n^{max} são específicos para cada material e são quantidades dadas em mol de adsorvato por massa (ou por área superficial) do adsorvente. As equações de 1-10, apresentadas acima, formam uma base fundamental para estabelecer um modelo quantitativo de adsorção.

Outros conceitos adicionais também são bastante importantes: No modelo de Langmuir, n_{ads} representa somente o material que foi adsorvido e que está em contato direto com o sólido. Mas, as outras camadas adicionais são possíveis a pressões mais altas e também dependem fortemente da natureza do adsorvato.

A formação de camadas sucessivas pode ser vista como uma simples condensação na superfície do material e, neste caso, geralmente o adsorvato é

considerado um vapor e não um gás. Pode ocorrer adsorção nos poros, mas este tipo de adsorção, tem que ser tratado como um caso à parte²⁵.

Do ponto de vista químico, o modelo de Langmuir admite a formação de um “complexo” (ou aduto) na superfície imediata do sólido com uma molécula ocupando somente um sítio de adsorção. Este complexo é descrito aqui como AS , e representa a molécula de gás ‘A’ fixa em um único sítio de adsorção na superfície do sólido ‘S’. Assim, pode-se escrever a seguinte equação representando a fixação das moléculas na superfície do material:



Buscando uma forma de quantificar a adsorção, observa-se que, se o equilíbrio é estabelecido, a velocidade no sentido direto e a velocidade no sentido inverso da adsorção, tem valores iguais. A velocidade de adsorção, $V_{adsorção}$, pode ser escrita matematicamente da seguinte forma:

$$V_{adsorção} = k_a \theta_{livre} \sigma_0 P \quad \text{Equação 12}$$

em que, k_a é uma constante de velocidade de adsorção que se relaciona com R_s , e σ_0 é a concentração total de sítios de adsorção presentes no material e P é a pressão do sistema.

A velocidade de dessorção não depende da pressão do sistema porque o fator limitante do mecanismo reverso da adsorção é a barreira energética envolvida na retirada ou desassociação da molécula de gás da superfície do sólido para o interior do gás. A expressão matemática para essa velocidade pode ser escrita da seguinte forma:

²⁵ Qiao S., Hu X., Effect of pore size distribution shape on the prediction of binary adsorption equilibrium and kinetics of gases in activated carbon. *Separation and Purification Technology*. 34, 177-189, (2004).

$$V_{\text{dessorção}} = k_d \theta_{\text{ads}} \sigma_0 \quad \text{Equação 13}$$

em que k_d é uma constante específica da velocidade de dessorção. Utilizando o fato de que $\theta_{\text{livre}} = (1 - \theta_{\text{ads}})$ e que, no equilíbrio, as duas velocidades são iguais pode ser escrito que:

$$k_d \theta_{\text{ads}} \sigma_0 = k_a (1 - \theta_{\text{ads}}) \sigma_0 P \quad \text{Equação 14}$$

Buscando uma expressão mais útil da equação 14, rearranjos matemáticos geram uma expressão da fração de superfície ocupada θ_{ads} em função da pressão do sistema, que pode ser medida experimentalmente:

$$\theta_{\text{ads}} = \frac{KP}{1 + KP} \quad \text{Equação 15}$$

em que K é uma constante de equilíbrio.

Finalmente, utilizando o fato de que $\theta_{\text{ads}} = \frac{n_{\text{ads}}}{n^{\text{max}}}$, a equação 15 se torna:

$$n_{\text{ads}} = \frac{n^{\text{max}} KP}{1 + KP} \quad \text{Equação 16}$$

A equação 16 é a expressão matemática da equação de Langmuir para a adsorção em sistema gás/sólido. Observa-se que P e n_{ads} são medidas diretas das propriedades do sistema. Outro ponto a destacar é que a equação 16 é apropriada para modelar isotermas do Tipo I (Figura 1), mas, não é adequada para o restante.

A equação de Langmuir pode ser ajustada à isoterma de adsorção experimental gerada no SDG e n^{max} e K podem ser estimados por métodos de regressão (mínimos quadrados) aplicados aos dados de adsorção. Observa-se que,

na equação 16, $K = \frac{k_a}{k_d}$ em concordância com a definição de equilíbrio em termodinâmica.

O perfil da isoterma representada pela equação 15 corresponde à isoterma do Tipo I e está representada na Figura 2 com K correspondente a 1, 10 e 100.

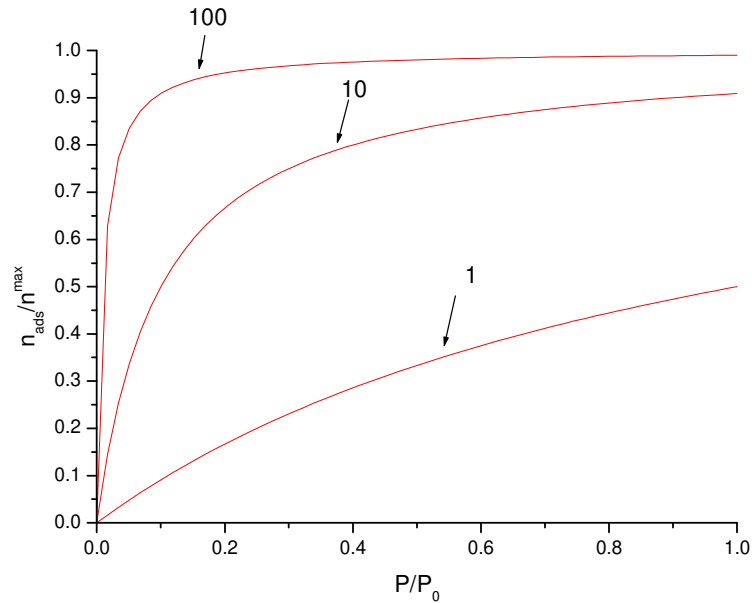


Figura 2: Perfil da isoterma representada pela equação de Langmuir (equação 15) corresponde à isoterma do tipo I representada com K correspondente a 1, 10 e 100.

Os perfis das isotermas mostram que quanto maior é o valor de K maior é a afinidade do adsorvato com a superfície. Quando a pressão (relativa) tende à unidade, a adsorção tende a um limite máximo, com n_{ads} igual a n^{max} e, assim, θ_{ads} também se iguala à unidade no fim da isoterma.

A expressão mostrada na equação 16 pode ser ajustada aos dados experimentais desde que as condições físico-químicas inerentes ao modelo de Langmuir sejam respeitadas. Neste caso, a formação de camadas além da monocamada não é considerada e a interação lateral entre as moléculas também não é considerada.

Outro ponto a destacar é que a superfície do sólido deve ser homogênea apresentando sítios de adsorção de mesma energia de adsorção para que o modelo seja satisfeito. Se estes fatores não são garantidos na prática, outro modelo deve ser usado.

Em suma, o modelo de Langmuir é mais bem aplicado para adsorção física ou química, onde somente uma monocamada de átomos ou moléculas é formada na superfície do sólido, sendo que a proporção de adsorvato/sítios é de 1 para 1.

1.3.2 Uma definição do modelo de adsorção de Brunhauer, Emmett e Teller (B.E.T).

Quando há a formação de camadas para além da monocamada, o modelo B.E.T. é mais indicado e, ainda mais, quando a adsorção for estritamente uma adsorção física nas camadas para além da monocamada.

O modelo B.E.T. sugere os mesmos princípios apresentados anteriormente por Langmuir com diferenças que o tornam mais abrangente, já que ele pode ajudar a prever um grupo maior de isotermas incluindo a adsorção das camadas subseqüentes.

Esse modelo considera a velocidade de adsorção como sendo expressa da seguinte forma²⁶:

$$V_{adsorção} = ak\theta_{livre}P \quad \text{Equação 17}$$

em que a é a taxa de formação da primeira camada e k se relaciona com R_s .

A velocidade de dessorção, por sua vez, é tomada como sendo dependente somente da energia de ativação, q , necessária para reverter o processo de adsorção, e pode ser escrita da seguinte forma:

$$V_{dessorção} = z_m \theta_{ads} v e^{-\frac{q}{RT}} \quad \text{Equação 18}$$

²⁶ Macedo H. Construction of a Low-Cost Apparatus for Gas Adsorption on Solids. *Journal of Chemical Education*. 83(6), 915-918, (2006).

Novamente, considerando a equivalência das velocidades no equilíbrio, pode-se escrever que:

$$ak\theta_{livre}P = z_m\theta_{ads}ve^{-\left(\frac{q}{RT}\right)} \quad \text{Equação 19}$$

Na equação 19, z_m é o número máximo de sítios de adsorção por área de sólido, v é a frequência de vibração da molécula e q é a energia de ativação da dessorção.

Novamente, buscando uma forma mais útil da equação 19, rearranjos matemáticos levam a:

$$n_{ads} = \frac{n_{total}BP}{1 + BP} \quad \text{Equação 20}$$

em que a constante B é descrita por:

$$B = \frac{ak}{z_m v} e^{\left(\frac{q}{RT}\right)} \quad \text{Equação 21}$$

Na equação 21, o termo B corresponde ao termo K da equação 15, sendo a equação 20, matematicamente idêntica à equação de Langmuir.

Considerando agora a formação de outra camada para além da monocamada e assim por diante, a equação 20 pode ser desdobrada em somatórios de parcelas referentes às camadas seguintes adsorvidas para além da monocamada, e a análise destes somatórios gera o modelo B.E.T para adsorção em múltiplas camadas representada na equação 22:

$$\frac{n_{ads}}{n_{total}} = \frac{c(P/P_0)}{1 - P/P_0} \left[\frac{1 - (N + 1)(P/P_0)^N + N(P/P_0)^{N+1}}{1 + (c - 1)(P/P_0) - c(P/P_0)^{N+1}} \right] \quad \text{Equação 22}$$

Neste modelo, N é o número de camadas (finitas) além da monocamada. Quando $N=1$, que corresponde a uma única camada adsorvida, a equação 22 se torna idêntica à equação de Langmuir.

A constante c é uma constante relacionada com a diferença de energia q entre as camadas adsorvidas e é dada por:

$$q - q_L = RT \ln c \quad \text{Equação 23}$$

em que q é a energia molar de adsorção da monocamada e q_L corresponde à energia molar de condensação do adsorvato e ressalta-se que, neste caso, esta energia q_L é considerada constante para todas as camadas para além da monocamada.

A Figura 3 mostra o perfil de cinco curvas geradas para o modelo B.E.T. dado pela equação 22, com valores de c fixos em 30, que corresponde a uma diferença de energia mínima entre a monocamada e as demais, e com N assumindo valores de 1, 2, 3, 4 e 10.

Verifica-se que quando o número de camadas N aumenta, o perfil da isoterma muda do Tipo I para o Tipo II (ver Figura 1).

Quando N é igual a 1, a isoterma se identifica com o Tipo I (Langmuir) e quando N aumenta para 10 se identifica com o tipo II, característica de adsorção em múltiplas camadas.

A Figura 4 mostra o perfil da mesma equação 22, mas, desta vez, para N fixo em 10 e c valendo 1, 10 e 100. Verifica-se que quanto maior é o valor de c , ou seja, quanto maior a diferença entre a energia de adsorção da monocamada e as demais, mais bem definida fica a extensão da monocamada em relação às restantes camadas.

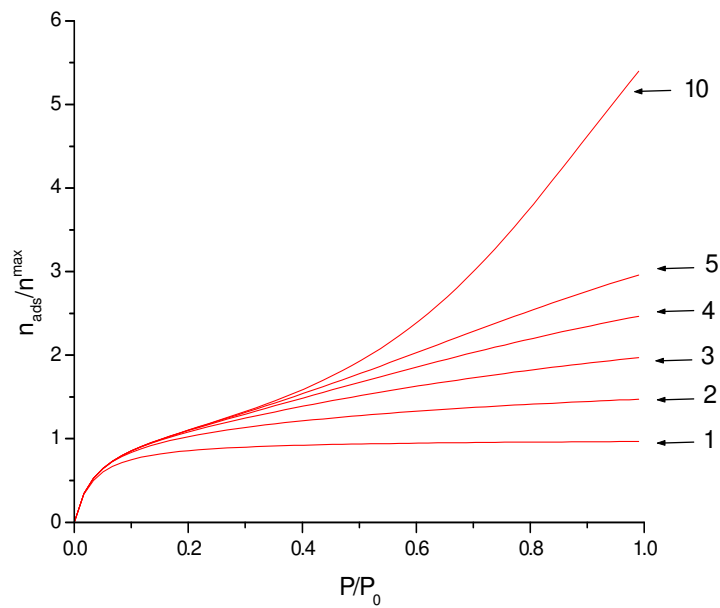


Figura 3: Perfil de seis curvas geradas para o modelo B.E.T. dado na equação 22 com valores de c fixo em 30 e com valores de N valendo 1, 2, 3, 4 e 10.

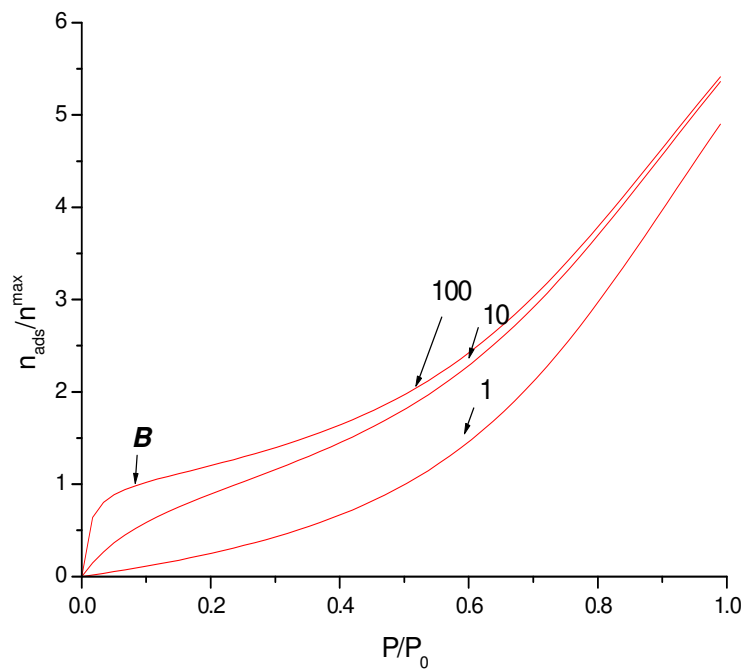


Figura 4: Perfil da equação 22 para N fixo em 10 e c valendo 1, 10 e 100.

Destaca-se que, a partir do valor de n_{ads} no ponto B indicado na Figura 4, pode-se estimar a área superficial do sólido pela seguinte equação:

$$A = N_A n^B a_m \quad \text{Equação 24}$$

Na equação 24, A é a área superficial específica do sólido, N_A é a constante de Avogadro, n^B é a quantidade adsorvida no ponto B e a_m é a área (estimada) ocupada pela molécula de adsorvato na monocamada.

Destaca-se que n^B deve ser igual ao valor da capacidade máxima real (da monocamada) do material, n^{max} , para aumentar a confiança na medida. Assim, encontrar o valor correto de n^B é decisivo para estimar a área superficial pelo modelo B.E.T.

Quando as moléculas do gás interagem quase que exclusivamente por interações físicas, como no caso do N_2 e outros gases, as pressões do sistema podem ser variadas em uma faixa mais larga e o valor de n^B pode ser estimado com boa precisão.

1.3.3 Um modelo termodinâmico de adsorção (Gibbs)

Buscando uma análise mais termodinâmica da adsorção, é necessário estabelecer uma base de cálculos, definir um sistema para o fenômeno estudado e aplicar as equações da termodinâmica.

Uma definição do sistema termodinâmico de adsorção pode ser feita de variadas formas e aqui será apresentada a abordagem de Gibbs que é a mais usual²⁷.

O modelo de Gibbs é importante, pois lança uma base termodinâmica para o tratamento da adsorção²⁸, contudo, este modelo apresenta dificuldades no

²⁷ Tóth J. Thermodynamical model and prediction of gas/solid adsorption isotherms. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275, 2–8, (2004).

estabelecimento de formas experimentais para se utilizar as equações de estado geradas. Isto, porque o modelo é construído com foco nas dimensões da fase adsorvida, porém, as propriedades da fase adsorvida não são facilmente medidas de forma direta. Na verdade, tais medidas são virtualmente impossíveis sem aparelhagem de ultra alto vácuo, métodos espectroscópicos e materiais adsorventes com adsorvatos muito específicos²⁹.

A abordagem de Gibbs parte da equação fundamental da termodinâmica aplicada a um sistema aberto em equilíbrio termodinâmico com o gás em seu redor, sendo este sistema a própria fase adsorvida, denominada superfície de Gibbs. A variação de energia livre deste sistema, ou seja, desta superfície adsorvida pode ser dada por:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{Equação 25}$$

O ponto que complica o uso da equação 25 é que o primeiro termo do lado direito da igualdade exige que o limite físico da superfície seja conhecido (volume e pressão da superfície de Gibbs), mas, na prática não há como estabelecer esse limite.

Outro fato complicador é que, em alguns casos, a camada adsorvida não é uniforme, pois, quando se afasta da superfície do material em direção ao interior do gás, existem gradientes de pressão (ou concentração) e, desta forma, não se pode utilizar um único valor de pressão para caracterizar todo o sistema, como esta escrito na equação 25.

Sendo assim, Gibbs introduz duas substituições na equação 25 para impor um limite à superfície. A primeira substitui o volume V da fração adsorvida pela área a correspondente à área superficial da fase adsorvida e, a segunda, substitui a

²⁸NESS H.C.V. Adsorption of gases on sólids: Review of the Role of Thermodynamics. *I&EC Summer Symposium on Interfaces*, Washington, (1968).

²⁹Healy M. H. Infrared Spectroscopy and Microcalorimetric Investigations of δ - θ and κ Aluminas Using Probe Molecules: Acetonitrile, Pyridine, 2,6-Lutidine, and n-Butylamine. *Langmuir*, 5, 114-123, (1989).

pressão P pela pressão de espalhamento Π , que representa uma tensão bidimensional na camada adsorvida, correspondendo a uma monocamada. Assim a equação 25 se torna:

$$d(nG) = (na)d\Pi - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{Equação 26}$$

Mesmo assim, a utilidade experimental da equação 26 é limitada, pois ainda é difícil obter-se dados experimentais que possam ser traduzidos diretamente por ela.

No entanto, do ponto de vista da adsorção de gases puros em sólidos, a equação 26 pode ser desenvolvida como segue.

Considerando inicialmente a expressão fundamental para a energia de Gibbs, que mostra que a energia livre do sistema é a soma dos potenciais químicos de todos os componentes do sistema:

$$nG = \sum_i \mu_i n_i \quad \text{Equação 27}$$

em que μ_i é o potencial químico molar da fase gasosa adsorvida e n_i é a quantidade em mol. A partir daí, tomando-se a diferencial total da equação 27 se obtém:

$$d(nG) = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad \text{Equação 28}$$

Nas condições de equilíbrio para gases ideais temos que,

$$d\mu_i = d\mu_i^g = RT d \ln y_i P \quad \text{Equação 29}$$

em que μ_i^g e μ_i correspondem ao potencial químico da fase do gás e da fase adsorvida, respectivamente. y_i é a fração em mol do gás, P é a pressão de equilíbrio ou P/P_0 onde P_0 é a pressão de vapor do adsorvato. Substituindo-se a equação 28 e 29 na equação 26 se obtém a isoterma de Gibbs para adsorção de gases em sólidos:

$$-\frac{a}{RT}d\Pi + d \ln P + \sum x_i d \ln y_i = 0 \quad (\text{T constante}) \quad \text{Equação 30}$$

O primeiro termo do lado esquerdo da igualdade da equação 30 se refere à energia para se manter estável a área da fase adsorvida, o segundo termo depende somente da pressão do sistema (que pode ser medida) e não da pressão da superfície adsorvida. O último termo depende da fração em mol da fase adsorvida, x_i , e da fração remanescente do gás y_i .

Quando a fração em mol y_i da fase gasosa é muito próxima da unidade (a quantidade adsorvida é muito menor que quantidade de gás no sistema) o terceiro termo é nulo e, assim, pode ser escrito que:

$$-\frac{a}{RT}d\Pi + d \ln P = 0 \quad \text{Equação 31}$$

A equação 31 pode ser desenvolvida (integrada) dando formas analíticas de previsão da adsorção em determinados casos. O resultado mais interessante é representado por:

$$n_{\text{adsorvido}} = \frac{n^{\text{max}} b P_{\text{equilíbrio}}}{1 + b P_{\text{equilíbrio}}} \quad \text{Equação 32}$$

que é, novamente, idêntica à isoterma de Langmuir, publicada em 1918 e discutida anteriormente.

Vale ressaltar que equação de Langmuir ainda pode ser deduzida tanto por argumentos cinéticos como por argumentos de equilíbrio químico ou mesmo mecânica estatística. Qualquer que seja o método, se obtém sempre a mesma expressão matemática apresentada na equação 16, 20 ou 32. Esse e outros fatores mostram que o modelo de Langmuir é um dos mais importantes já apresentados na área de adsorção de gases.

No entanto, para estudos de superfícies heterogêneas e para estudar fatores mais profundos da adsorção, como interações laterais e a existência de sítios de adsorção com diferentes energias de adsorção, deve-se lançar mão de equações e modelos mais complexos, com mais parâmetros e, portanto, mais específicos.

1.3.4 Outros modelos de adsorção

Outro modelo interessante foi publicado por Jozsef Toth³⁰ em 1980 com a proposta de ser um modelo uniforme de adsorção. Uma forma da expressão que ele obteve está descrita na equação 33:

$$\theta_{ads} = \frac{P^{m_a}}{1 + P^{m_a} - P^{m_k}} \quad \text{Equação 33}$$

Como os parâmetros m_a e m_k são referentes à energia de formação da monocamada e das camadas superiores, respectivamente, eles guardam uma correlação com as propriedades físico-químicas do sólido estudado.

No entanto, esse modelo ainda exige que a energia de adsorção da monocamada seja constante durante a cobertura do material. Para superfícies mais heterogêneas essa situação é bastante diferente e esse modelo também falha, porém não de modo estatístico, mas, sim, de forma teórica, pois essa equação pode ser

³⁰ Toth J. A Uniform Interpretation of Gas/Solid Adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 79(1), (1981).

(matematicamente) ajustada a quase todos os seis tipos de isotermas apresentadas na Figura 1, mesmo sem representar, realmente, o mecanismo de adsorção.

A Figura 5 mostra o perfil das isotermas geradas pela equação 33. A isoterma mostrada em 5a tem m_a igual a 0,5 e m_k variando: 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 1 e 1,5. A isoterma mostrada em 5b tem m_a igual a 1 e m_k varia da mesma forma.

Este último modelo é bastante abrangente e pode prever muitas isotermas com precisão. Porém, é difícil de ser usado para estudar a superfície do material ou dar propriedades termodinâmicas mais profundas do sistema como a constante de equilíbrio termodinâmica e etc.

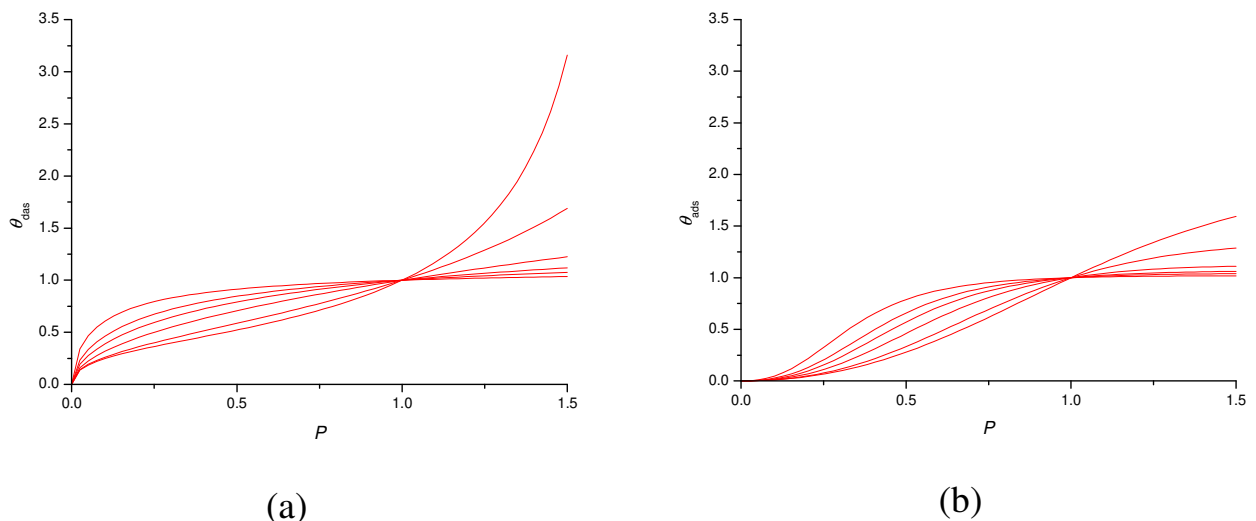


Figura 5- Perfis das isotermas geradas pela equação 33.

Atualmente as pesquisas na área de modelagem da adsorção estão concentradas em duas vertentes principais: uma que estuda se o modelo tem realmente correlação com as propriedades físico-químicas conhecidas do sistema e outra, já no estágio seguinte, que estuda a aplicação de conceitos de adsorção na engenharia de reações, gerando informação útil no sentido de se conhecer o mecanismo de adsorção e sua aplicação para a indústria de refinamento, retificação, purificação, tratamento de efluentes e etc.

Extensões da função de Langmuir podem prever as isotermas dos tipos II e III, mas seus parâmetros não guardam uma boa correlação com o sistema físico real.

A teoria de B.E.T. pode prever as isotermas dos tipos I, II, e IV, com boa concordância para a adsorção de nitrogênio em materiais porosos, mesoporosos e microporosos. A isoterma do tipo IV pode ser representada por extensões do modelo B.E.T. e nenhuma função é conhecida para prever a isoterma do tipo VI.

Uma revisão interessante sobre modelos de adsorção foi publicada por Foo³¹ em 2010, que apresenta uma tabela completa de modelos de adsorção mais comuns e suas aplicações. Também apresenta as equações de análise estatísticas comuns na avaliação e validação estatística dos modelos. Por fim, indica uma relação entre o modelo apropriado e o tipo de material.

Com base no que foi apresentado acima, cada pesquisador realiza experimentos de adsorção e escolhe o modelo adequado, buscando prever o comportamento das isotermas experimentais obtidas.

A dessorção também pode ser promovida, sendo que histereses nas curvas de adsorção seguidas de dessorção são úteis para a determinação de parâmetros microestruturais do sólido, tomando como base o conhecimento da estrutura do material e a aplicação do modelo mais adequado.

Destaca-se que todo o esforço realizado no desenvolvimento do SDG foi dirigido no sentido de obter-se um equipamento cientificamente consistente para possibilitar a geração de isotermas e os estudos de adsorção de gases em materiais sólidos. Entretanto, a interpretação dos resultados pode ser feita por modelagem matemática ou não, dependendo de cada caso e intenção da pesquisa.

Sem o uso de modelos, o SDG gera como informações: (1) a isoterma de adsorção (experimental), (2) a isoterma calorimétrica de adsorção (que será discutida adiante), (3) a quantidade adsorvida em cada adição de gás, (4) a

³¹ Foo K.Y., Hameed B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*. 56, 2-10, (2010).

capacidade máxima experimental de adsorção e (5) a energia ou entalpia da adsorção.

A aplicação dos modelos pode ir além, gerando, por exemplo, constantes de equilíbrio dos processos e informações no sentido da caracterização termodinâmica da adsorção.

2 Objetivos

- Geral - desenvolver um sistema de dosagem de gás que pudesse ser inserido dentro do calorímetro isotérmico LKB 2277, e adequar o conjunto à calorimetria de adsorção de gases em sólidos;
- Específicos - fazer estudos de adsorção vapores de água e etanol em sílica gel e de CO₂ gasoso em carvão ativado e em sólidos com sítios básicos na superfície, sintetizados no grupo de calorimetria e termoquímica do IQ-UNICAMP.

3 Metodologia Experimental

De uma forma geral existem dois métodos clássicos de se realizar medidas de adsorção de gases em sólidos e estimar as isotermas de adsorção³², sendo elas: métodos *volumétricos* e métodos *gravimétricos*. Ambos envolvem admissões sucessivas de doses de gás para dentro de uma cela de reação onde se encontra uma amostra sólida.

No método volumétrico, tem-se um sistema de volume fixo em que se observam mudanças na pressão ou um sistema de pressão fixa em que se observam mudanças no volume³³.

No método gravimétrico mede-se o aumento da massa da amostra do adsorvente em função da pressão do sistema³⁴, por meio de uma balança inserida dentro do volume interno do dispositivo (ou uma câmara de pressão). Usualmente a temperatura em ambos os casos é constante e os dados obtidos podem ser expressos como isotermas de adsorção.

Nesse trabalho, o método utilizado foi o volumétrico à volume constante (também existem sistemas volumétricos com volume variável). Vale lembrar que experimentos de adsorção realizados de forma estática (quando não há fluxo de gases permeando a amostra), como os do SDG, são exaustivamente abordados na literatura^{35,36} e as aplicações práticas são bastante difundidas³⁷, mas, o uso de

³² Bal K. K., Modern Version of Volumetric Apparatus for Measuring Gas-Solid Equilibrium Data. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26, 928-933, (1987).

³³ Nakai K., Sonoda J., Iegami H., Naono H. High Precision Volumetric Gas Adsorption Apparatus. *Adsorption Journal Of The International Adsorption Society.* 227-230, (2005).

³⁴ Weinberger B. Accurate gas – Zeolite interaction measurements by using high pressure gravimetric volumetric adsorption method. *International Journal of Hydrogen Energy.* 34(7), 3191-3196, (2009).

³⁵ Huang Z., Xu L., Li J., Guo G., Wang Y. Adsorption Equilibrium of Carbon Dioxide and Methane on Zeolite at Pressures of Up to 2000 kPa Using a Static Volumetric Method. *Journal of Chem. Engineering.* 55, 2123-2127, (2010)

³⁶ Pillai R.S., Sebastian J., Jasra R.V. Sorption of nitrogen, oxygen, and argon in Cd (II) exchanged zeolite X: volumetric equilibrium adsorption and grand canonical Monte Carlo study. *Journal of Porous Materials,* (2010)

³⁷ Langohr D, Berthon-fabry S, Gonzalez-aguilar J, Fulcheri L, Achard P., Development of a volumetric method — experimental test bench for hydrogen storage characterisation. *International Journal of Hydrogen Energy.* 32, 1846 – 1854, (2007).

calorímetro acoplado à técnicas de volumetria estática é bastante raro³⁸, e espera-se que esse trabalho seja uma contribuição ao desenvolvimento desta técnica, além de outros fatores relevantes que serão mostrados no texto.

3.1 Aspectos mais importantes do desenvolvimento do SDG

O foco do desenvolvimento do SDG foi projetar e adequar componentes como válvulas solenóides, tubulações de gás, instrumentos eletrônicos, sensores de pressão, temperatura e etc, para construir um dispositivo automatizado, controlado por um computador e de fácil operação para o usuário.

A concepção instrumental e o nível de automação foram escolhidos de forma a eliminar a presença do operador durante o experimento e produzir resultados seguros, executados com ciclos de tempo bem definidos, com registro contínuo de todas as informações medidas (pressão do SDG e potência do calorímetro).

Para realizar tal projeto, as partes físicas e instrumentais foram inicialmente definidas de acordo com as possibilidades dos fornecedores e das peças já existentes no laboratório. Algumas foram desenhadas e feitas sob medida e um exemplo dos desenhos das peças está no anexo A.

As partes eletrônicas foram devidamente acopladas às partes mecânicas, formando um conjunto denominado SDG, cuja abreviatura vem de Sistema de Dosagem de Gás, que resume sua função.

Depois de adequadas todas as partes, o SDG foi aplicado em testes de adsorção sempre com o mesmo sistema químico, permitindo conhecer falhas experimentais provocadas pela instrumentação e pela sincronia da execução das operações físicas nas válvulas do sistema. Aspectos da aquisição de dados, controle e automação e registro de dados também foram avaliados concomitantemente.

³⁸ Neil M.O., Phillips J. New microcalorimeter for the measurement of differential heats of adsorption of gases on high surface area solids. Rev. Sci. Instrum. 56(12), 2312-2318, (1985).

O processo de aperfeiçoamento do SDG foi bastante empírico, levando-se em conta inúmeros resultados experimentais. Cada vez que uma falha de operação era identificada de forma sistemática, através da comparação das isotermas produzidas, em repetições, eram estabelecidas estratégias de mudança na mecânica das válvulas, nos comandos eletrônicos ou na programação lógica e novas isotermas eram geradas e comparadas às anteriores. Os dados eram novamente avaliados e assim por diante, até se obter um protótipo cada vez mais aproximado das expectativas para o projeto.

Como exemplo deste desenvolvimento, cita-se a decisão de se ter um volume de cela de reação minimizado, que foi tomada em função da necessidade de se fazer uma correção da expansão livre de gás para o volume efetivo nos cálculos de n_{ads} , que é largamente reportada na literatura³⁹. No SDG, o erro devido à expansão para o volume morto é minimizado devido aos fatores físicos de construção do equipamento, como será explicado. Esta é uma vantagem experimental em relação a equipamentos similares. A automação aplicada ao SDG também é um fator muito positivo no projeto, atendendo à todas as necessidades e superando as expectativas do início do projeto.

Diversas outras propostas de correção experimental em sistemas volumétricos de medidas de adsorção encontram-se na literatura, mas, todas envolvem particularidades físicas próprias da instrumentação aplicada, ou seja, não podem ser facilmente generalizadas para todos os tipos de equipamentos³⁹.

O desenvolvimento do SDG exigiu habilidade em vários campos do conhecimento, como: Química, Ciência de Materiais, Engenharia de Equipamentos, Engenharia Elétrica, projeto de componentes eletrônicos e de programas computacionais. Tudo isso possibilitou a geração de conhecimento e a introdução de uma nova forma prática de estudos de adsorção no grupo de calorimetria do Instituto de Química da UNICAMP.

³⁹ Mohammad S., Fitzgerald J., Robinson R.L., Gasem K.A. Experimental Uncertainties in Volumetric Methods for Measuring Equilibrium Adsorption. *Energy & Fuels*, 23, 2810–2820, (2009).

De fato, é impossível descrever todas as etapas de idealização e produção de materiais para o SDG. Muitas foram feitas no próprio laboratório, cuidadosamente testadas várias vezes a fio, durante os cinco anos da fase de automação do projeto.

A questão da forma de construção e do desenvolvimento das válvulas A e B é um caso à parte no projeto. Essas válvulas são especiais e de difícil construção e automação, raras no mercado e de custo relativamente elevado. A válvula B, em especial, tem uma geometria ímpar e tem um controle de difícil programação no computador, mas, que opera bem no sistema construído na UNICAMP. Um dispositivo comercial, que ainda deve passar por algum ajuste antes de ser instalado no SDG, custa em torno de U\$1.500,00.

Por outro lado, houve, ainda, limitações materiais, pois dependendo do tipo de adsorvato, como no caso de solventes fortes, este pode atacar algumas vedações internas das válvulas e, por isso, o seu uso deve ser previamente estudado.

Para se atingir os objetivos do projeto, a automação do SDG era uma demanda essencial, pois, durante um experimento de adsorção, o equipamento funciona durante 1 ou 2 dias sem interrupção, o que torna impossível a presença de um operador em sua totalidade.

No início dos anos 90, as titulações calorimétricas em solução, realizadas no grupo, e que são bem parecidas com os experimentos que o SDG propicia, eram feitas em um titulador manual. Dessa forma, o operador praticamente dormia no laboratório, mas, a automação que se seguiu, libertou os operadores desta função, ao mesmo tempo que aperfeiçoou o uso do equipamento na época. Mais uma vez este episódio se repete no caso do SDG, fortalecendo o papel do especialista em desenvolvimento de equipamentos nos trabalhos do grupo.

Pela similaridade do processo experimental, os experimentos de adsorção conduzidos no SDG podem ser nomeados de titulação gás/sólido, e se assemelham em quase todos os aspectos a uma titulação calorimétrica no estado condensado. No entanto, este ponto de vista deve ser mais bem defendido no futuro.

3.2 Publicações relevantes de conjuntos similares ao SDG

O trabalho de Balzer⁴⁰ apresenta um aparato simples que utiliza os mesmos fundamentos das medidas realizadas no SDG. O equipamento mede a pressão do sistema utilizando uma coluna de mercúrio em uma linha de gás construída em vidro. A Figura 6 mostra o desenho (esquema) do conjunto.

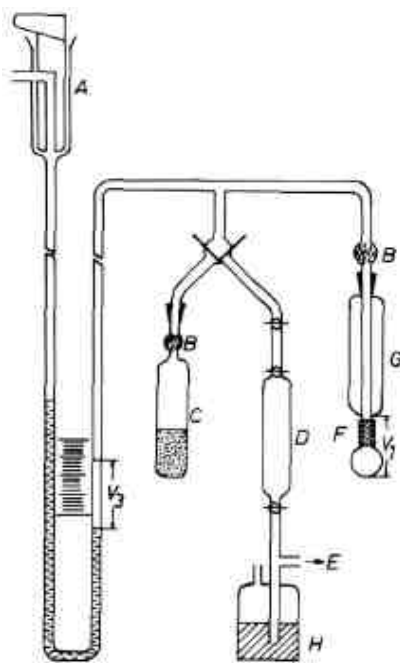


Figura 6: Conjunto para medidas de adsorção similar ao SDG publicado por Balzer D.⁴⁰. A-saída para vácuo, B-filtro de algodão, C-carvão ativo, D-bureta de gás, E-saída para ciclômetro de gás (N₂ gasoso no caso), {F-folha de cobre+G-Bulbo da amostra}imerso em N₂ líquido, V₁-volume da cela de reação, V₂-volume do sistema (não está indicado na figura) V₃-volume de mercúrio deslocado de zero.

Apesar da simplicidade do equipamento, a metodologia de tratamento de dados e geração de isotermas apresentada por Balzer é muito parecida com o método utilizado no SDG. O equipamento foi concebido para se medir área superficial de materiais sólidos aplicando o modelo B.E.T. nos dados gerados. O tratamento matemático dos dados é apresentado e as equações serviram de

⁴⁰ Balzer D., Germony W. A Simple Apparatus for Gas Adsorption and Surface Area Measurements. *Journal of Chemical Education*. 51(12), 827-829, (1974).

inspiração para os cálculos no SDG. No entanto, o equipamento de Balzer não é acoplado a um calorímetro.

O trabalho de Nakai⁴¹ apresenta outro aparato volumétrico similar ao SDG destinado a medir a área superficial de sólidos utilizando adsorção de nitrogênio e o modelo B.E.T.. Também apresenta um método de correção do nível de nitrogênio líquido da camisa de refrigeração da cela de reação que influencia nos resultados.

Esta camisa de refrigeração contém nitrogênio líquido e visa manter a temperatura da amostra na temperatura de $-196,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (77K). Contudo, o nitrogênio evapora constantemente. A Figura 7 apresenta o esquema do conjunto utilizado.

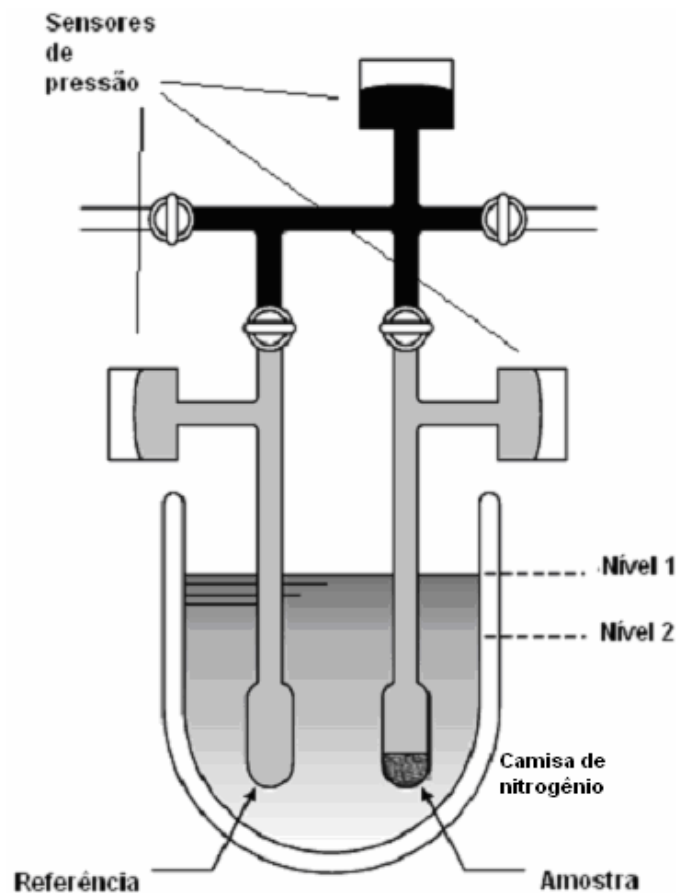


Figura 7: Esquema do aparelho volumétrico concebido por Nakai⁴⁰.

⁴¹ Nakai K., High Precision Volumetric Gas Adsorption Apparatus. *Adsorption Journal Of The International Adsorption Society*. 227-230, (2005).

Na operação do aparelho de Nakai e similares, normalmente deve-se completar o nível de nitrogênio na camisa, ou mover a camisa à medida que o nível de nitrogênio diminui. A inovação do trabalho de Nakai é que a interferência do abaixamento no nível foi calculada e compensada com experimentos em branco, evitando preencher ou mover a camisa durante o experimento. A parte útil do trabalho de Nakai para o projeto do SDG se refere à forma de realizar o experimento em branco. Também pode ser visto na Figura 7 que este equipamento utiliza sensores eletrônicos de pressão, assim como no SDG.

O trabalho de Macedo²⁷, realizado na universidade de Lisboa, apresenta a dedução das equações de Langmuir e de B.E.T. e sua aplicação em um aparato de baixo custo destinado a alunos de graduação. As equações e a forma de abordagem dos modelos serviram para nortear o tipo de modelo utilizado no presente trabalho. A forma de dedução matemática das equações é bastante similar ao que será usado neste texto, mas o aparato também não está acoplado a nenhum calorímetro.

Nesta direção, o trabalho de Zimmermann⁴² mostra um sistema acoplado muito interessante do ponto de vista da instrumentação. O sensor do calorímetro mede a variação de pressão de uma camisa de gás envolta na cela de reação (termômetro de gás). A variação de pressão do gás é medida em função do efeito térmico na cela de reação, fazendo o papel da termopilha ou termistores utilizados nos calorímetros de condução de calor, como o LKB 2277. A figura 8 mostra o desenho do conjunto.

Todo conjunto está inserido em um banho térmico, sendo que o que se apresentam, são gráficos da variação de pressão do sensor a gás em função de energias transferidas ao calorímetro. Esse tipo de figura, curiosamente, se assemelha, em muito, aos gráficos de potência versus tempo geradas no LKB 2277 e discutidos neste texto. A curva obtida no trabalho de Zimmermann é mostrada na figura 9.

⁴² Zimmermann W., Keller J.U. A new calorimeter for simultaneous measurement of isotherms and heats of adsorption. *Thermochimica Acta*. 405, 31-41, (2003).

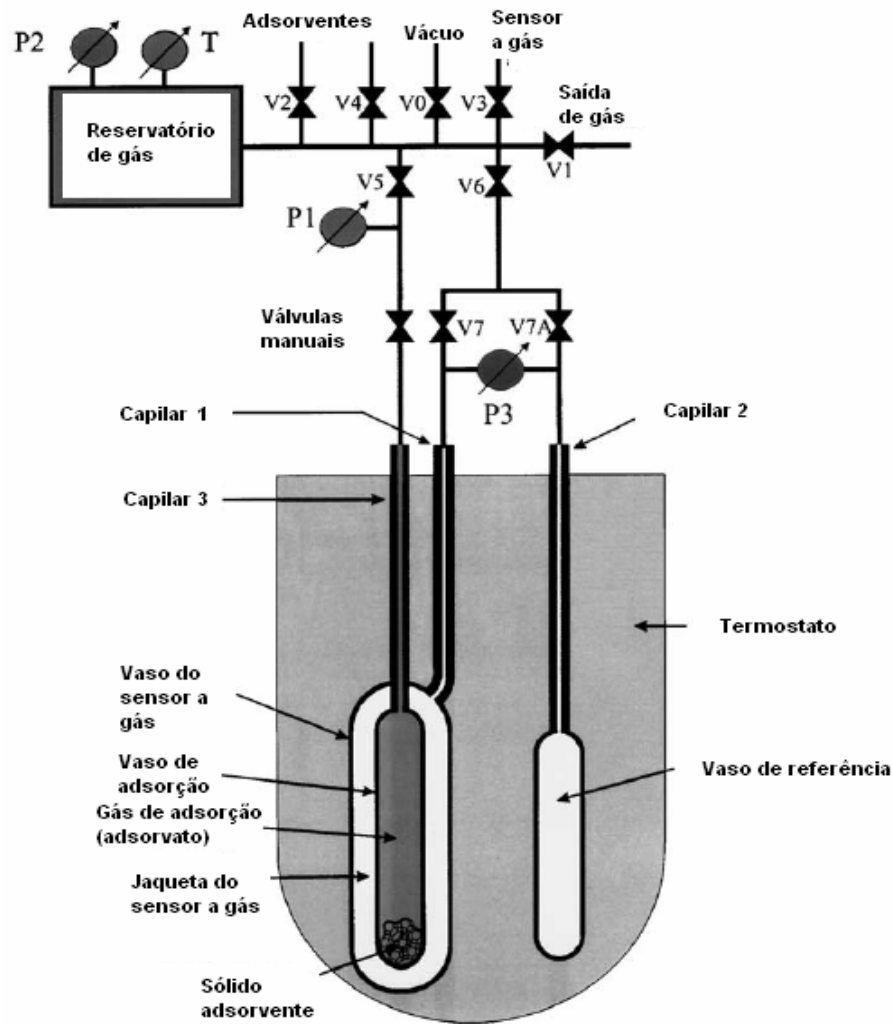


Figura 8: Esquema do conjunto publicado por Zimmermann⁴¹. Destaque para sensor calorimétrico a gás ou termômetro a gás.

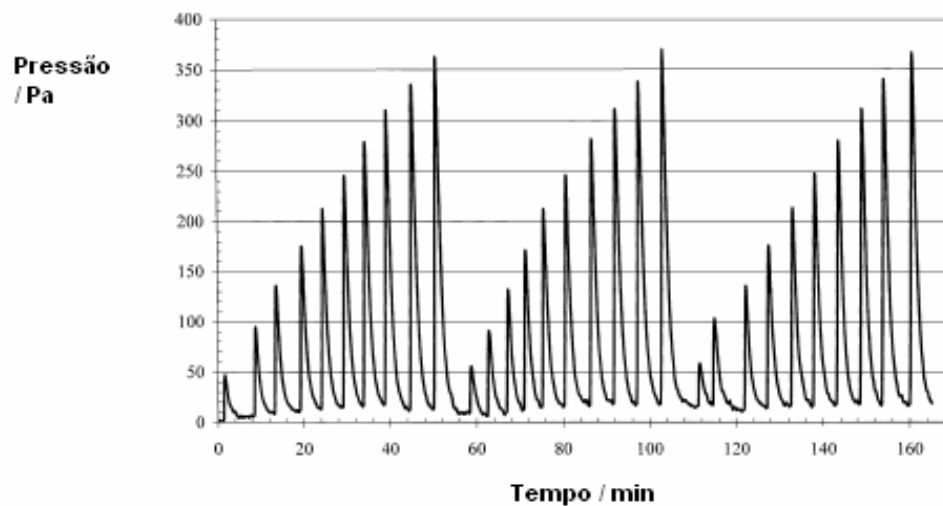


Figura 9: Variação da pressão diferencial no sensor a gás em função de calibrações obtidas no calorímetro de Zimmermann⁴¹.

O equipamento de Zimmermann⁴¹, denominado de SGC, do Inglês, *Sensor Gas Calorimeter*, permite a medida simultânea da energia e das quantidades adsorvidas, assim como o SDG.

O trabalho de Nilsson e Wadso⁴³ é muito relevante, pois apresenta as dimensões internas do calorímetro LKB 2277 que foi utilizado em conjunto com o SDG. Apresenta, também, a forma de calibração elétrica do equipamento LKB 2277 que foi utilizada no desenvolvimento do SDG.

Esta publicação é recomendada para qualquer modificação ou construção de periféricos para serem acoplados ao LKB 2277. Os desenhos das partes internas podem ser vistos e a forma e disposição física dentro do espaço do canal de medida do calorímetro pode ser visualizada.

No entanto, as formas práticas para estudos de adsorção são muito variadas e cada dispositivo tem suas próprias particularidades, não havendo uma concepção instrumental fixa. O SDG, particularmente, consiste de um dispositivo mecânico-eletrônico controlado por computador e que pode ser adequadamente inserido dentro do calorímetro isotérmico LKB 2277, sendo que não existe um equipamento comercial que pode ser adequadamente acoplado no calorímetro LKB 2277 como o SDG pode ser.

É preciso ressaltar que a literatura é vasta em volumetria de adsorção, mas, é escassa quando trata de detalhes da instrumentação ou mesmo das características particulares dos instrumentos utilizados. O foco sempre é a aplicação no estudo de algum material e o desenvolvimento da instrumentação e do equipamento, em si, aparece de forma esparsa e difusa.

Mais ainda, quando se trata de equipamentos acoplados ao calorímetro, as indicações técnicas de projeto são muito mais escassas. Raras publicações são dedicadas à forma experimental e aos problemas intrínsecos do equipamento

⁴³ Nilsson S. O., Wadso I., A flow-microcalorimetric solution of slightly. 1986. *J. Chem. Thermodynamics*, 18, 1125-1133, (1986).

utilizado, o que é uma tônica nos últimos 80 anos de estudos de adsorção, pelo menos.

3.3 Descrição do SDG e das suas principais partes

O SDG tem um compartimento interno de volume fixo e conhecido (15,6 mL), construído em aço inox 316L, com quatro conexões principais ligando: uma bomba de vácuo, um sensor de pressão, uma entrada para admissão de gás e uma cela de reação.

A Figura 10 mostra um esquema do SDG e suas principais partes. Os detalhes da eletrônica e de instrumentação foram omitidos nesta Figura para simplificar.

Observa-se que o volume interno do SDG pode ser separado da cela de reação por uma válvula solenóide especial denominada válvula A, cuidadosamente desenvolvida neste projeto. Esta válvula tem uma haste que passa por dentro da torre de dosagem (Figura 10) permitindo que o atuador da válvula A fique longe da sede da válvula e, assim, a abertura da passagem de gás fica muito próxima à amostra minimizando o volume morto. Esta é uma característica física inédita em equipamentos deste tipo acoplados a um calorímetro.

A válvula C é operada manualmente e isso só ocorre no tratamento e acondicionamento da amostra; durante o experimento permanece o tempo todo fechada. As válvulas A e B são acionadas pelo computador em ciclos determinados e programados. A região interna do SDG (V_L) está destacada em cinza e tem o volume aproximado de 15,6 cm³. O volume da cela de reação, abaixo da sede da válvula A, foi estimado em 0,8 cm³.

Devido à proximidade entre o gás (adsorvato) e a amostra (adsorvente) no SDG, quando a válvula (A) é aberta, imediatamente o gás entra em contato com o sólido contido na cela de reação e a adsorção tem início. Este detalhe instrumental

diminui a necessidade da correção da expansão livre do gás para dentro do volume morto, como citado anteriormente.

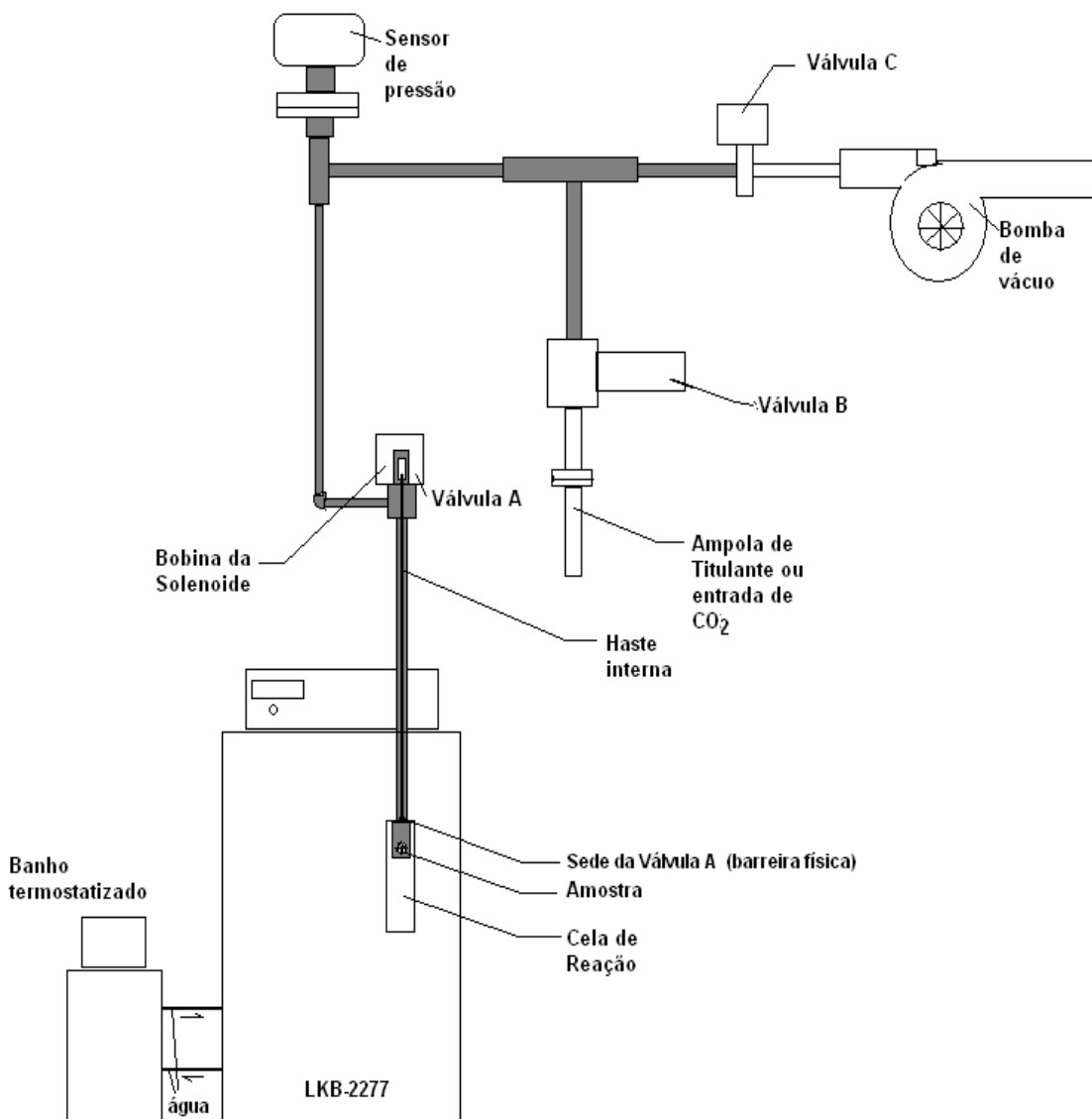


Figura 10: Apresentação esquemática do Sistema de Dosagem de Gás (SDG).

Observa-se que no SDG, a energia envolvida no processo de adsorção é medida *simultaneamente* pelo calorímetro, o que permite conhecer informações importantes sobre o processo de adsorção, levantando parâmetros experimentais para avaliar propriedades termodinâmicas da superfície do sólido, mecanismos de adsorção, seletividade de adsorção de determinado gás ou grupo de gases e etc.

A Figura 11 representa um experimento realizado no SDG, mostrando os estado inicial e final da aplicação de uma dose de gás sobre uma amostra de um adsorvente qualquer, compreendido entre o sistema inicialmente no estado 'A' e, depois de decorrido certo tempo, o estado 'B'.

No estado 'A' as moléculas do gás permanecem separadas do sólido por uma barreira física ideal que, supostamente, não tem volume, sendo que o sólido se encontra sob vácuo na cela de reação. O volume da cela de reação menos o volume ocupado pela amostra é o volume morto do sistema (Figura 11).

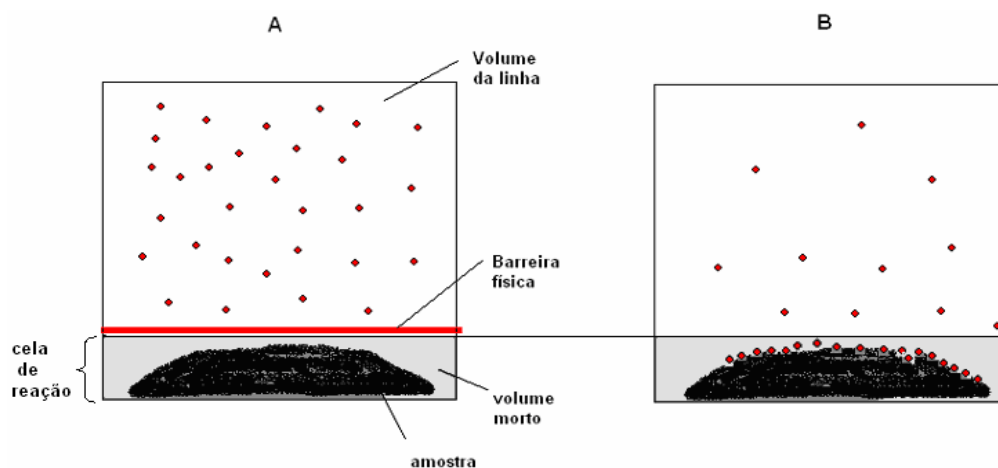


Figura 11: Representação esquemática em duas dimensões de um experimento de adsorção entre dois estados A e B. Amostra é um material sólido qualquer que interage com o gás.

Nesta situação, o registro da pressão no volume da linha de gás corresponde a uma reta paralela à abscissa, fixado no valor de pressão programado no painel de controle do SDG.

No estado 'A', se o material adsorve nas paredes do sistema ou nas partes internas do SDG o registro da pressão mostra uma queda, com tendência estabilizar em um valor mais baixo do que o programado.

No estado 'B', a barreira física que separa a cela de reação do volume da linha foi retirada e as moléculas do gás ficaram livres por tempo suficiente para estabelecer um equilíbrio com o sólido. Nesta nova condição, o volume do sistema é aumentado porque o volume morto é adicionado depois que a barreira física é

retirada. Este aumento é minimizado no ASD em relação a outros equipamentos similares.

A passagem do estado 'A' para o estado 'B' se processa com uma forte queda na pressão devido à adsorção, sendo que o volume e a temperatura são constantes. Neste caso, ressalta-se que o acréscimo do volume morto não conta como variação de volume do sistema, pois a adsorção se passa “após” a retirada da barreira física e não “durante”. Explicando mais ainda, o volume do SDG não continua mudando após a retirada da barreira física, que configura o estado B.

A seqüência de eventos termina com uma quantidade de gás remanescente no volume final (estado B) e outra quantidade de gás adsorvida no material. Este processo de 'A' para 'B' configura uma única dose de gás aplicada no material.

A quantidade de gás no volume da linha no estado 'A' é a quantidade de gás inicial presente no sistema, ou seja, antes do contato com o sólido. A diferença entre a quantidade inicial de gás e a quantidade remanescente no estado 'B' permite estimar a quantidade adsorvida.

Para aplicar uma segunda dose, a barreira física é colocada novamente e mais gás é admitido no volume da linha por uma abertura que, no caso, tal abertura é a válvula B na figura 10 e, o processo anterior se repete.

A partir da segunda dose de gás, a quantidade adsorvida no material é determinada pelo somatório das quantidades adsorvidas em cada dose. As doses subsequentes são aplicadas até atingir um ponto desejável no estudo, que pode ser a saturação da amostra ou uma pressão de equilíbrio limite em função do objetivo específico da medida realizada.

É preciso ressaltar que as moléculas ou átomos adsorvidos podem estar em equilíbrio dinâmico com o sólido e não estritamente em um equilíbrio estático como está representado na Figura 11. Isto quer dizer que, na prática, em alguns equilíbrios de adsorção, como, por exemplo, na adsorção física, há moléculas sendo fixadas e liberadas simultaneamente com velocidades iguais, ou seja, a taxa de fixação ou adsorção é igual à taxa de dessorção no equilíbrio.

É preciso ressaltar que o volume do sistema entre o estado ‘A’ e o estado ‘B’ sofre um ligeiro aumento em função do acréscimo do volume morto da cela de reação, adicionado ao sistema depois que a barreira física é retirada. Entretanto, no SDG estes volumes são conhecidos sendo que o aumento é de cerca de 3% no volume da linha, considerando a cela de reação vazia. Quando a cela de reação é totalmente preenchida com amostra o aumento no volume é ainda menor.

Uma consequência direta deste aumento no volume do sistema é que a pressão do sistema no estado B é menor do que no estado A, primeiramente, devido ao aumento do volume (morto) e, depois, devido à adsorção do gás (sem mencionar a adsorção nas paredes do sistema). Porém, a queda na pressão devido à adsorção do gás é bem maior do que a queda devido ao volume morto adicionado, pois, grande parte das moléculas do gás são retiradas da fase gasosa e “fixadas” na superfície do sólido. Nos casos apresentados neste trabalho, a queda total na pressão da primeira dose foi geralmente em torno de 90%.

Em todos os sistemas similares ao SDG existe a mesma queda de pressão natural devido ao aumento de volume da linha pela adição do volume morto na passagem do estado ‘A’ para o estado ‘B’, que influencia nas medidas. Mas, como no SDG esta queda de pressão é muito reduzida devido às dimensões do projeto, as influências do tamanho do volume morto nos resultados são bastante diminuídas. Este é um dos fatores interessantes deste projeto. Os aspectos matemáticos nos cálculos de quantidades adsorvidas serão abordados mais adiante no texto.

3.4 Descrição do Sistema de Automação e de Controle do SDG

A execução experimental do SDG foi totalmente automatizada sendo controlada por um programa desenvolvido no ambiente do LabView™, que é uma plataforma de alto nível para desenvolvimento de sistemas de automação.

Toda a programação computacional e o desenvolvimento da instrumentação foram realizados observando o manual do aplicativo, e este era um dos principais

desafios a serem vencidos neste projeto. O conhecimento inerente ao aluno, adquirido durante formação profissional na indústria siderúrgica (USIMINAS-MG de 1996 a 1999), foi o grande diferencial que possibilitou vencer o desafio. No anexo B há uma série de Figuras com detalhes desse software.

O programa desenvolvido faz a aquisição de dados e o controle do SDG, e foi aqui denominado de programa controlador. Ele foi desenvolvido em conjunto com os testes de adsorção de etanol em sílica gel, e possui um painel de controle com uma interface extremamente amigável e simples. A lógica de programação atual permite uma grande variedade de formas de execução experimental de acordo com as necessidades do estudo.

Um exemplo da imagem do programa controlador na tela do computador pode ser vista na Figura 12. Do lado esquerdo do painel de controle estão as variáveis que devem ser ajustadas pelo usuário de acordo com experimentos em branco e testes preliminares, no sentido de estabelecer a marcha experimental específica para o caso em estudo. Maiores detalhes serão discutidos adiante no texto.

Em termos do registro dos dados experimentais, o programa controlador foi projetado para gerar dois arquivos: um registro principal (result_a.lvm) contendo os dados de pressão e de potência dissipada na cela de reação, bem como da temperatura da sala (ambiente), e um registro secundário (result_b.lvm), sendo que ambos são salvos na pasta c:\desktop\resultados.

O registro principal contém a curva de tempo, pressão do SDG, potência do calorímetro e temperatura do SDG em quatro colunas, nessa ordem. Cada ponto deste registro é feito sem interrupção durante todo o experimento com frequência de 5 hertz, sendo que esta frequência é suficiente para se acompanhar as variações dos sinais em tempo real.

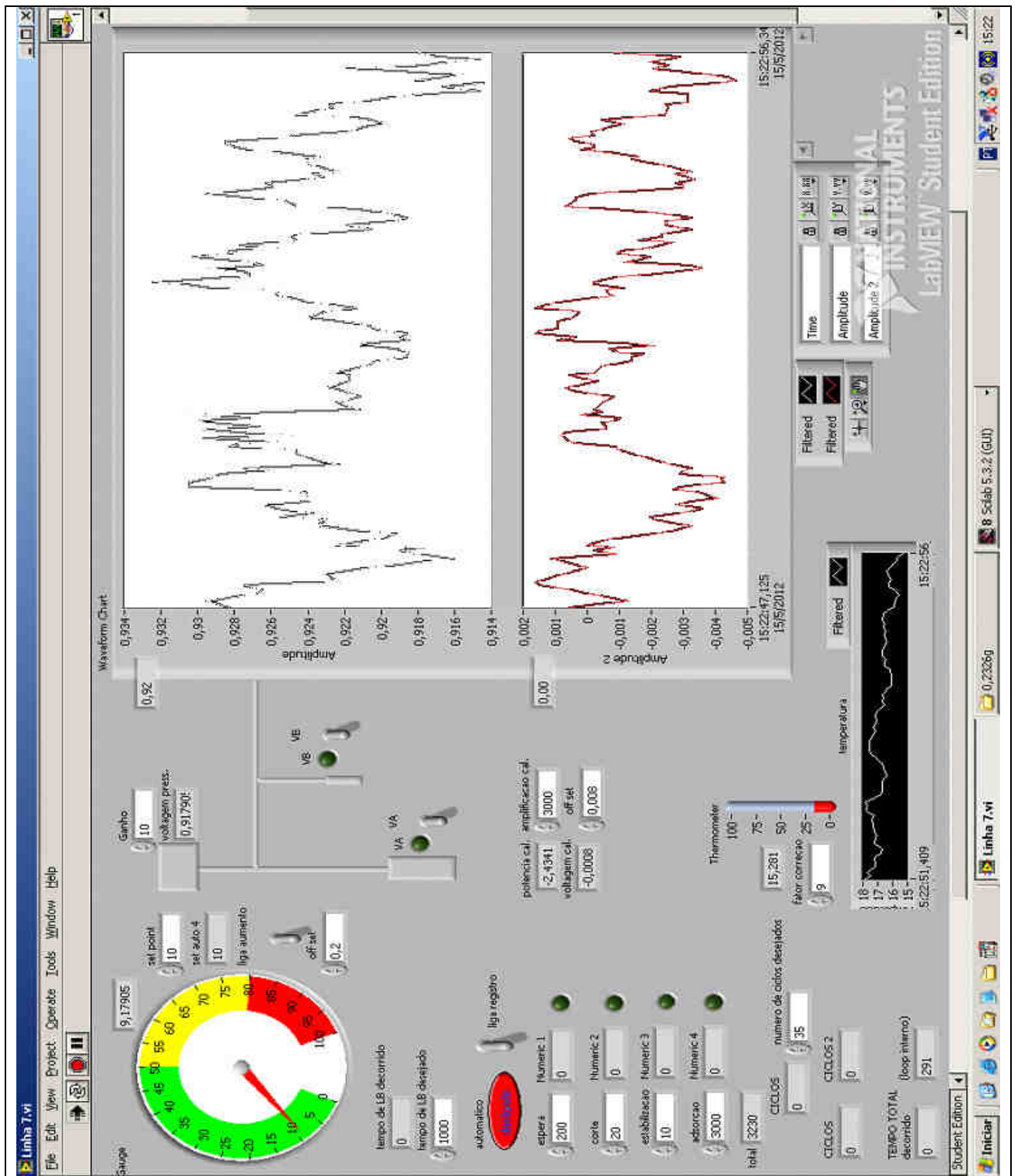


Figura 12: Visualização da tela de controle no computador do primeiro programa controlador do SDG.

O registro secundário contém os marcadores digitais que permitem localizar o início e o fim de cada adição de gás no registro principal e também proceder os cálculos das isotermas.

Estes dois arquivos de registro, o primário contendo os dados principais e o secundário contendo os marcadores digitais, têm um formato ASCII e não têm cabeçalho, podendo ser abertos diretamente em Excel™, Origin™ ou programas similares.

A Figura 12 mostra a versão 7.0 do programa controlador que apresentou os primeiros resultados satisfatórios. A pressão está registrada na parte superior (à direita no visor) e a potência do calorímetro representada na parte inferior.

Na figura 12 observam-se os campos de variáveis de controle que podem ser escolhidas pelo operador, definindo a marcha experimental desejada. A sequência lógica por trás deste painel está apresentada no anexo B.

Para realizar o tratamento dos dados registrados pelo programa controlador e calcular os pontos das isotermas, foi desenvolvida uma sequência lógica (algoritmo) em Scilab, sendo este outro software destinado à programação de cálculos de alto nível, muito similar ao Matlab™. Este algoritmo foi denominado *programa integrador*.

O programa integrador calcula os pontos das isotermas a partir das informações, colhidas diretamente dos arquivos gerados pelo programa controlador do SDG, utilizando-se dos marcadores digitais, no sentido de se obterem as pressões inicial e final, bem como para se determinarem os intervalos de integração na curva calorimétrica.

Depois de executado (questão de segundos), o programa integrador produz seis saídas visuais na tela do computador, que contêm os gráficos das isotermas e os gráficos auxiliares, os quais permitem uma avaliação prévia do experimento. Ele também gera uma tabela de resultados (*result_integração_ok.txt*) que contém os pontos das isotermas, sendo que as isotermas podem ser apresentadas em forma de gráfico utilizando-se de um software adequado.

O uso do programa integrador na análise dos resultados será exemplificado adiante no texto, utilizando-se de um experimento de adsorção de etanol em sílica gel, de modo a evidenciar os aspectos das saídas gráficas e da tabela de dados

gerada, além de explicar como utilizar os gráficos auxiliares na interpretação do experimento.

3.5 Método das medidas das isotermas de adsorção utilizando o SDG

No SDG, a pressão é monitorada continuamente sendo que o volume do sistema é fixo. Neste caso, a diferença entre a pressão inicial, P_i , e a pressão final, P_f , de uma dose de gás depende da quantidade de gás adsorvido. Desta forma, matematicamente podemos escrever que:

$$\Delta P = P_f - P_i \quad \text{Equação 34}$$

em que a quantidade de gás adsorvido está contida em ΔP , bastando aplicar alguma relação dos gases do tipo $n_{ads} = f(\Delta P)_{V,T}$, pois V e T são constantes e conhecidos durante todo o experimento. Assim, para cada dose de gás admitida na cela de reação se obtêm uma ΔP (diferença de pressão) e uma quantidade de gás adsorvido, n_{ads} , que pode ser calculada, bastando conhecer a função f .

Como a admissão de gás no SDG é feita em múltiplos passos, de forma controlada e sempre sobre a mesma amostra, a cobertura da superfície do material é promovida de forma (quase) contínua. Entre as adições de gás, há sempre um intervalo de tempo suficiente para que os equilíbrios químico e calorimétrico sejam atingidos.

De uma forma mais simples, a função f pode ser obtida aplicando-se a equação de gás ideal e, assim, considerando o caso específico do SDG, o valor de n_{ads} , ou seja, a quantidade adsorvida no material em uma adição de gás, pode ser calculada por:

$$n_{ads} = -\frac{\Delta P V_L}{RT} + \frac{P_f V_{cela}}{RT} \quad \text{Equação 35}$$

em que P_f é a pressão final no equilíbrio de adsorção, V_L é o volume total do SDG e V_{cela} é o volume da cela de reação menos o volume da mostra, ou seja, o volume morto.

A primeira parcela do lado direito da equação 35 reflete a quantidade de gás adsorvido no material, enquanto que a segunda parcela reflete a quantidade de gás remanescente no volume efetivo ou morto da cela de reação, o qual corresponde ao volume da cela de reação, subtraído o volume da amostra. Sendo assim, n_{ads} representa o valor da quantidade de gás adsorvido mais a parcela que preenche o volume morto. O primeiro sinal negativo na equação 35 se faz necessário, uma vez que ΔP para um evento de adsorção é negativo, pois P_f é menor que P_i no equilíbrio.

Obviamente, a equação 35 só é possível se o comportamento do gás for ideal. Contudo, assumir o comportamento ideal para os gases nas pressões utilizadas nesse trabalho (3~90 mmHg ou 0,06~1,74 psi ou 4~120 mbar) e na temperatura de 25 °C, é uma boa aproximação para determinar a função f , pois, como exemplo, o fator de compressibilidade Z para CO_2 , que é o principal adsorvato deste trabalho, varia em torno de 0,99~1, na condição usada.

Se o volume efetivo da cela de reação for muito pequeno, como no caso do SDG, a última parcela da equação 35 pode ser eliminada, pois tende a zero quando V_{cela} (efetivo) tende a zero. Esta condição pode ser mais aproximada se a cela de reação do SDG for totalmente preenchida com amostra e, assim, no limite de $V_{cela} \rightarrow 0$, n_{ads} resulta em:

$$n_{ads} = -\frac{\Delta P V_L}{RT} \quad \text{Equação 36}$$

O somatório Σn_{ads} representa a quantidade total adsorvida no experimento. A isoterma de adsorção experimental é representada no gráfico de Σn_{ads} em função da pressão de equilíbrio da última dose somada.

A isoterma pode ser matematicamente ajustada pelo modelo de adsorção de Langmuir, por exemplo, e, assim, pode-se obter parâmetros importantes como a capacidade máxima de adsorção, n^{max} , e uma estimativa da constante de equilíbrio termodinâmica, K , para o processo de adsorção em estudo.

Mantendo-se a pressão de equilíbrio máxima utilizada no experimento abaixo da pressão de vapor do adsorvato, o modelo de Langmuir pode ser aplicado com mais segurança, pois, pode-se evitar uma condensação de gás na superfície do sólido e, conseqüentemente, a formação de camadas para além da monocamada.

3.6 Método das medidas das isotermas calorimétricas de adsorção utilizando o SDG.

Toda a informação calorimétrica levantada pelo SDG está baseada no conceito de isoterma calorimétrica diferencial⁴⁴. O perfil experimental desta outra isoterma é obtido pelo gráfico do efeito térmico observado no calorímetro, q_{diff} , que é observado a cada ponto da adsorção, em função de Σn_{ads} . Os efeitos térmicos são obtidos no sistema calorimétrico LKB 2277, que é um instrumento que opera independentemente do SDG, e tem sua eletrônica própria.

Em essência, a cela de reação do SDG é inserida em um compartimento de medida do calorímetro LKB 2277, denominado canal de medida. Esse canal pode comportar celas de 2, 4 ou 20 mL, quando opera em sistema de batelada, mas,

⁴⁴ Nagao I. M., Morimoto T., Differential Heat of Adsorption and Entropy of Water Adsorbed a m Zinc Oxide Surface. *Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, Tsushima, Okayama, Japan* 73(11), (1969).

também pode funcionar em sistema em fluxo. A Figura 13 mostra detalhes do canal de medida do calorímetro.

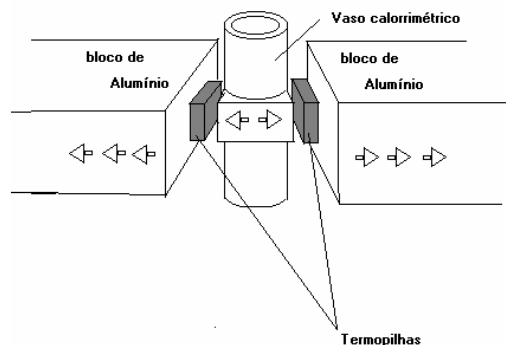


Figura 13: Esquema do sistema de detecção do calorímetro LKB 2277. A vizinhança é um banho termostatizado. As setas apontam no sentido de fluxo de calor num processo exotérmico.

O canal de medida é mantido a uma temperatura constante ($298,15 \pm 10^{-4}$ K) por um banho de água recirculada constantemente. Externamente a esse canal de medida, encontram-se termopilhas que fazem um excelente contato térmico do canal de medida em uma das faces. O banho termostatizado fica em contato com a outra face da termopilha.

Quando *não* ocorre evento térmico no interior do vaso calorimétrico, não há fluxo de calor pela termopilha e o sinal elétrico oriundo daí é igual a zero.

Quando ocorre um evento térmico no interior do canal de medida, a energia envolvida no mesmo flui pela termopilha, o que se traduz em uma diferença de potencial elétrico entre as duas faces dessa termopilha enquanto a energia se dissipa para o banho de água termostatizado. Esta diferença de potencial é processada por circuitos amplificadores originando um sinal elétrico de potência em função do tempo, cuja área é proporcional à energia oriunda do processo ocorrido no interior da cela de reação. Este sinal elétrico, depois de processado e amplificado pelo LKB 2277, é monitorado e registrado pelo SDG.

O sinal elétrico gerado no LKB 2277 permanece diferente de zero enquanto houver um fluxo de calor entre as duas faces das termopilhas. Quando o fluxo de calor pelas termopilhas cessa, o sinal elétrico retorna a zero, ou ao que se denomina *linha base*. A integração dessa curva de potência em função do tempo gera uma área proporcional à energia do processo que ocorreu no interior do canal de medida.

Em suma, o calorímetro gera uma curva de potência em função do tempo que, quando integrada ponto a ponto (numericamente), fornece a energia envolvida no intervalo de integração. Um método de calibração é executado e a área obtida na integração é comparada à da curva gerada no evento sob estudo.

A calibração consiste, então, em fornecer uma dada energia conhecida ao calorímetro, verificar a resposta e corrigir o sinal. A energia térmica nessa calibração pode ser fornecida por uma reação química de energia conhecida ou por intermédio de um resistor em que se passa uma corrente elétrica conhecida. No caso aqui específico, utilizou-se a calibração elétrica, e que será mais bem discutida adiante no texto.

No SDG, a cada quantidade de substância adsorvida na cela de reação, ou seja, a cada valor de n_{ads} , o calorímetro mede uma quantidade de energia associada denominada Q_{int} . Essas duas quantidades combinadas permitem calcular q_{diff} da seguinte forma:

$$q_{diff} = \frac{Q_{int}}{n_{ads}} \quad \text{Equação 37}$$

em que q_{diff} tem dimensão de energia por mol de adsorvato.

Em essência, o que se procura na calorimetria de adsorção é verificar a existência ou não de variações de q_{diff} durante a adsorção, ou seja, q_{diff} permite observar a variação de energia de adsorção em cada ‘passo’ na direção da cobertura da superfície do adsorvente.

Esta variação de energia pode indicar superfícies com diferentes tipos de sítios de adsorção. Normalmente, as isotermas começam com energias exotérmicas mais elevadas (mais negativas) tendendo à energia de condensação do adsorvato (ΔH_{vap}). Valores constantes de q_{diff} são reflexos de uma superfície homogênea.

O valor de q_{diff} obtido dessa forma exige, necessariamente, que o valor de Q_{int} tenha sido corrigido de todos os efeitos térmicos que ocorrem paralelamente ao efeito de adsorção durante o experimento. Neste caso q_{diff} se aproxima do $\Delta_{ads}H$ para a adsorção.

Valores de $\Delta_{ads}H$ também podem ser estimados por isotermas quantitativas geradas em temperaturas diferentes, por aplicação da segunda lei da termodinâmica, contudo, esse método tem baixas exatidão e precisão. Se a faixa de temperatura estudada é suficientemente curta, o método é mais confiável, porém, ainda é pouco preciso⁴⁵.

3.7 Procedimentos dos testes de calibração e ajustes da instrumentação do SDG

Serão apresentados, em seguida, os aspectos mais gerais dos testes realizados no SDG. Cada teste terá seu procedimento descrito com mais detalhes, buscando esclarecer a parte operacional dos experimentos. Esta parte do texto serve como apoio ao entendimento da técnica de operação do SDG.

As informações quantitativas e os erros de medida e outros aspectos serão abordados na apresentação dos testes preliminares que visam calibrar a instrumentação e medir algumas constantes físicas do SDG como: volumes internos, tempo de resposta dos sensores, forma de registro de dados pelo computador e comparação do registro do SDG com o registro feito pelo software do fabricante do calorímetro, dentre outros.

⁴⁵ Saha B.B., Koyama S., Srinivasan K., Isothermic heats of adsorption extracted from experiments of ethanol and HFC 134a on carbon based adsorbents. *Adsorption Journal Of The International Adsorption Society*. 50, 902-907, (2007).

3.7.1 Estudo comparativo de sistemas convencionais do fabricante do LKB 2277 com o SDG.

A Figura 14 apresenta os desenhos esquemáticos dos dispositivos utilizados para se testar a resposta do calorímetro a calibrações elétricas e comparar os resultados da torre desenvolvida no projeto com os obtidos com os dispositivos similares fornecidos pelo fabricante.

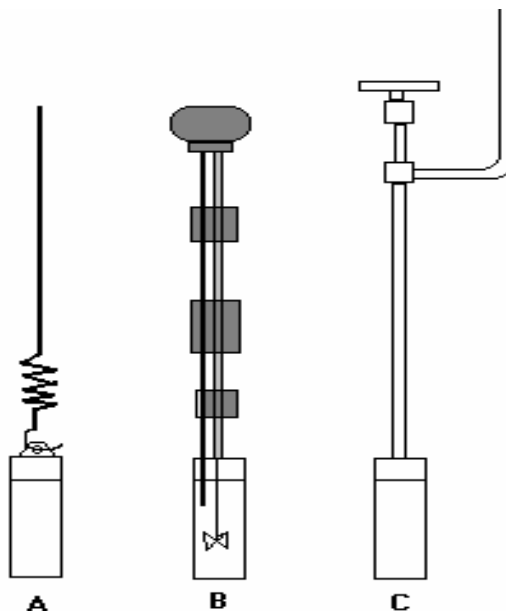


Figura 14: Esquemas de três diferentes dispositivos utilizados para se testar a resposta do calorímetro a calibrações elétricas de 600 mJ, sendo ‘A’ a ampola de reações lentas, ‘B’ a cela de titulação calorimétrica líquido/sólido e ‘C’ o dispositivo de dosagem construído gás/sólido (SDG).

Todas as calibrações elétricas foram realizadas na faixa de sensibilidade de $\pm 3000 \mu\text{W}$ e a energia de cada calibração foi de 600 mJ. O ajuste de zero e de ganho, que deve ser feito de forma periódica e/ou sempre que se muda a amplificação do sinal elétrico, ou se muda o dispositivo utilizado, foram realizados previamente a estas calibrações, apenas com o canal vazio, e acertados para dar uma área correspondente a 600 mJ na calibração elétrica.

A Figura 11 mostra os resultados de calibrações utilizando os dois equipamentos comerciais para inserção no LKB e a torre desenvolvida no trabalho.

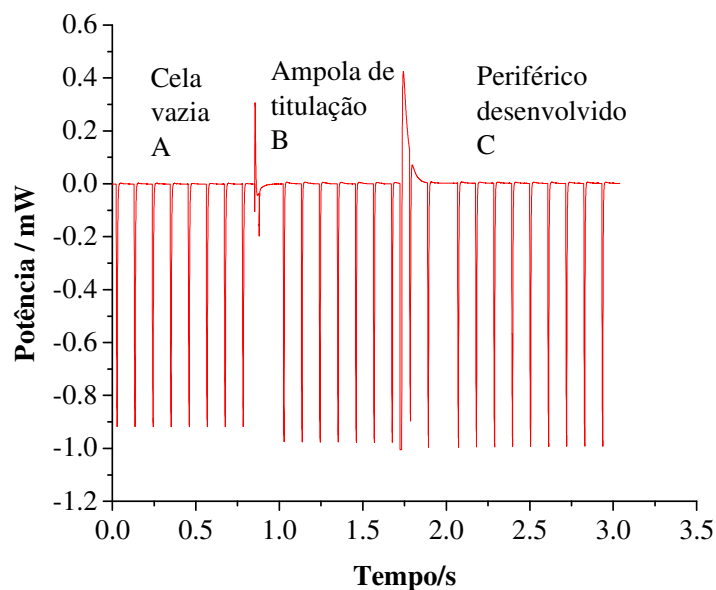


Figura 15: : Resultado de calibrações utilizando os dois equipamentos comerciais para inserção no LKB e a torre desenvolvida no trabalho. Todas as calibrações foram realizadas na faixa de sensibilidade de $\pm 3000\mu\text{W}$ e a energia de cada calibração foi de 600 mJ.

A Tabela 1 mostra a média dos valores de energia obtidos nos experimentos para os três dispositivos testados.

Tabela 1: Valores médios de energia, em mJ, obtidos nos experimentos de calibração com diferentes dispositivos.

	Ampola vazia (A)	Cela de titulação (B)	SDG (C)
Energia média /mJ	588,8	593,3	618,7
Desvio padrão	0,6	0,5	0,3

Para a torre do SDG, o valor observado nas medidas das calibrações (Tabela 1) foi ligeiramente mais alto quando comparado ao restante. 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 termopilhas.

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 comercial (B) e do SDG, essa condução se faz, principalmente, por um duto de aço inox contínuo de 6,5 mm de diâmetro externo por 4,5 mm de diâmetro interno, contendo em seu interior uma haste maciça de 2,5 mm de diâmetro em aço inox.

Entretanto no caso da cela comercial, esse duto é descontínuo nas proximidades do sistema de detecção do calorímetro, sendo unido por um anel polimérico, o que faz diminuir a condução térmica entre a cela de reação e o ambiente.

A possibilidade de fazer um corte seccionando a torre do SDG em duas partes e uni-las por um polímero (em forma de anel fixador) foi estudada, mas, como só existe uma torre desenvolvida até hoje, decidiu-se não arriscar a comprometer o protótipo com esta modificação, o que implicaria cortar ao meio um equipamento que já funciona.

Um aspecto importante dos resultados apresentados na Figura 15 é o fato de as durações dos registros de cada calibração serem muito parecidas, o que mostra que a constante de tempo do calorímetro não foi afetada, ficando com as mesmas características de fabricação.

A inserção de três blocos cilíndricos de cobre na haste do SDG faz com que haja um aumento no contato térmico da torre com o canal, desde a altura em que começa o banho térmico até a região da cela de reação. Isso faz com que o sinal calorimétrico sofra menos interferências do meio externo.

É importante ressaltar que as diferenças obtidas entre os valores de energia, para os três dispositivos, não preocupam, já que os ajustes de zero e de amplificação do sinal devem ser feitos com o dispositivo que será usado no experimento específico, conforme norma do fabricante. Aqui no caso, justifica-se a

metodologia adotada, em função do objetivo, qual seja, comparar as transferências de energia dos três dispositivos.

3.7.2 Testes de estabilidade de pressão e de vazamentos no sistema

O teste de vazamento consiste em se fazer vácuo no sistema totalmente fechado e sem amostra, com a bomba de vácuo ligada e a válvula (C) aberta, mantendo-se as válvulas (A) e (B), hora abertas, hora fechadas, de forma alternada, para promover uma limpeza (degasagem) das partes internas (paredes, conexões, etc) do SDG (figura 10). Esta etapa consome pelo menos um dia.

Para esta operação, a ampola de admissão de vapor é acoplada ao sistema sem a substância no seu interior. Observa-se que com esta montagem o ar não entra no SDG mesmo com a válvula (B) aberta (ver montagem da ampola no do SDG na Figura 10). Nesta etapa, a parte externa do SDG e a ampola (de vidro) pode ser aquecida com um soprador de ar quente aumentando a dessorção dos gases. Após um tempo de 3 a 5h, a saída para o vácuo é isolada (válvula C fechada) e a bomba de vácuo é desligada.

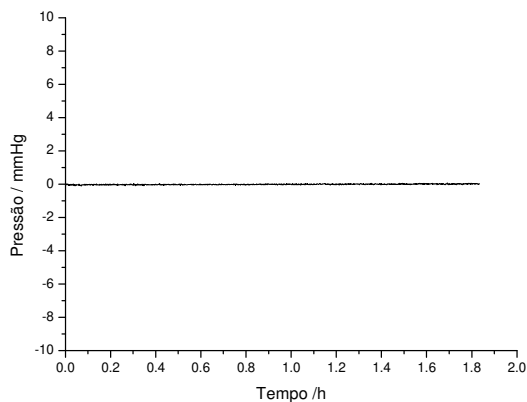
Em seguida as válvulas (A) e (B) são abertas e um bom resultado de não vazamento é assumido quando ocorre um aumento máximo de cerca de 0,05 mmHg por um período de uma hora. Caso contrário, o ponto de vazamento deve ser encontrado e eliminado.

O teste de vazamento é uma tarefa árdua no desenvolvimento e utilização do SDG, consumindo boa parte do tempo dedicado ao trabalho. Descobrir e eliminar um vazamento requer muito tempo e habilidade. Atualmente a linha está totalmente soldada havendo apenas duas conexões móveis para a troca de amostras: acoplamento da cela de reação na torre e acoplamento da torre no restante do sistema. As outras conexões são especiais (NPT) e vedadas com graxa especial.

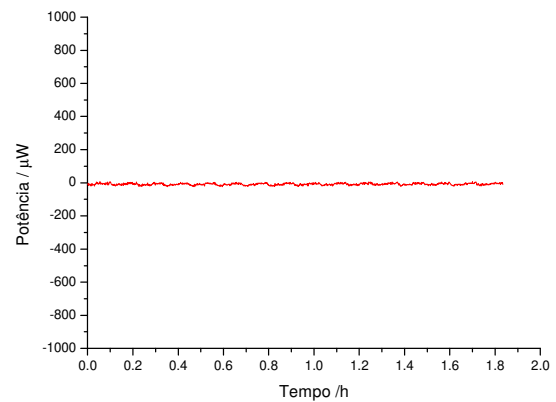
A utilização de graxa para sistemas de ultra alto vácuo (UAV) no lugar de cola de silicone com secagem ascética se mostrou muito superior na eliminação de vazamentos nas roscas (NPT 1/8) do sistema. A medida da pressão atual é feita de 0~100mmHg e tem a precisão de $\pm 0,1$ mmHg (0,1% do fundo de escala).

3.7.3 Testes de atrito e efeito térmico na operação da válvula A

Inicialmente esperava-se que houvesse grandes efeitos térmicos devido ao fechamento da válvula (A), pois nesse processo há o contato do elemento de vedação com o orifício que dá passagem para a cela de reação e uma leve compressão é aplicada. Assumia-se, de antemão, que o movimento de abertura dessa válvula também poderia promover algum efeito térmico. Contudo, na prática, observou-se que estes efeitos são bem pequenos e podem ser desprezados ou então estimados por experimentos em branco.



(a)



(b)

Figuras 16a e 16b: Registro simultâneo de pressão (a) e de energia (b) dissipada na cela de reação durante a execução do teste de atrito na abertura das válvulas (A) e (B), sem amostra na cela de reação e mantendo o SDG sob vácuo e totalmente fechado.

As Figuras 16a e 16b mostram o registro de pressão (0~1V proporcional a 0~10mmHg) e do sinal do calorímetro (0~1V proporcional a 0~1000, 2000 ou

3000 μ W), medidos simultaneamente pelo SDG; que foi programado para executar aberturas e fechamentos da válvula (A) alternadamente com intervalos de 100 segundos. A escala da Figura 9b está dentro da faixa de variação de sinal correspondente ao experimento de calibração que será apresentado em seguida.

A perturbação na estabilidade da linha base do calorímetro devido à operação da válvula (A) varia em torno de $\pm 1,4 \mu$ W. Por outro lado, os experimentos de adsorção levam a mudanças no sinal do calorímetro, maiores que 500 μ W de potência máxima, assim, correções devido ao fechamento e abertura da válvula (A) não são significativas para este caso.

Contudo, tal perturbação pode ser corrigida no futuro, pois é conhecida. Em trabalho anterior a este, durante o início do desenvolvimento do SDG (que gerou uma dissertação de mestrado do aluno em 2007 [OLIVEIRA JÚNIOR, N. G.]) esta dificuldade já havia sido estudada e eliminada pelo desenvolvimento de um sistema de fechamento adequado, embora naquela época o sistema de operação das válvulas (A) e (B) fosse manual.

A Figura 16a mostra que o registro de pressão também se manteve estável durante todo o teste indicando que a vedação do sistema foi eficiente completando o teste de vazamento. Esse deve ser o resultado que o operador deve esperar para o SDG operando em condições adequadas.

Esse tipo de resultado mostra que não há vazamento no SDG e que, além disto, o sinal do calorímetro não é afetado significativamente pela ação da válvula (A). Assim, o equipamento está pronto para os passos experimentais seguintes.

3.7.4 Método de calibração do calorímetro e das medidas de energias de adsorção, Q_{int} .

O valor correto da energia do evento em estudo (medido em milijoules) é estimado comparando-se o valor da área gerada no experimento com a área gerada por um evento térmico de energia conhecida numa calibração.

A calibração consiste em fornecer uma dada energia conhecida ao calorímetro, verificar a resposta do sensor e corrigir o sinal. A energia térmica nessa calibração pode ser fornecida por uma reação química de energia (entalpia) conhecida ou, também, por intermédio de um resistor em que se passa uma corrente elétrica conhecida, gerando calor estimado pelo efeito Joule. No caso do LKB 2277 utilizou-se a calibração elétrica e não a calibração química.

Na prática, a calibração do sinal do calorímetro consiste em aplicar uma corrente elétrica conhecida durante tempo suficiente para que o valor do sinal indicado atinja o valor especificado na amplificação do calorímetro, ou seja, se a amplificação do calorímetro estiver ajustada para medir eventos na faixa de $\pm 1000 \mu\text{W}$ de potência máxima, aplica-se um valor nominal de calibração com esta potência na resistência de calibração por tempo suficiente para que o sinal indique os $1000 \mu\text{W}$.

Caso haja desvio no registro do valor de potência máxima, (1) ajusta-se o sinal no potenciômetro de sensibilidade do calorímetro. (2) Após o encerramento da calibração espera-se a linha base retornar ao zero e verifica-se o desvio do zero no registro. (3) Caso haja desvio, ajusta-se o valor para zero, utilizando-se o potenciômetro denominado zero. Os três passos são repetidos até que o calorímetro não apresente mais desvio, tanto do zero em relação à linha base quanto do máximo em relação ao valor de amplificação.

Esta forma de calibração permite ajustar o aparelho para que o valor da área da curva de potência em função do tempo gerada pelo calorímetro seja exatamente correspondente à energia total dissipada no resistor (fator de correção igual a 1).

Uma forma de se verificar se a calibração descrita acima foi satisfatória é mostrada através das duas curvas na Figura 17, registradas simultaneamente tanto pelo equipamento do próprio fabricante do LKB 2277, quanto pelo SDG.

Tais curvas foram registradas simultaneamente após uma calibração feita com uma potência de $3000 \mu\text{W}$, durante um tempo de 100 segundos, o que resulta um efeito térmico de 300 mJ na cela de reação (simulando um evento real).

A curva registrada indica que o valor máximo do sinal de potência, durante a calibração de 300 mJ de energia pelo resistor, foi de $\sim 900 \mu\text{W}$. Assim, a amplificação (faixa de sensibilidade) do calorímetro para eventos desta magnitude deve estar em $\pm 1000 \mu\text{W}$ no mínimo, como mostra a escala do gráfico da figura 17.

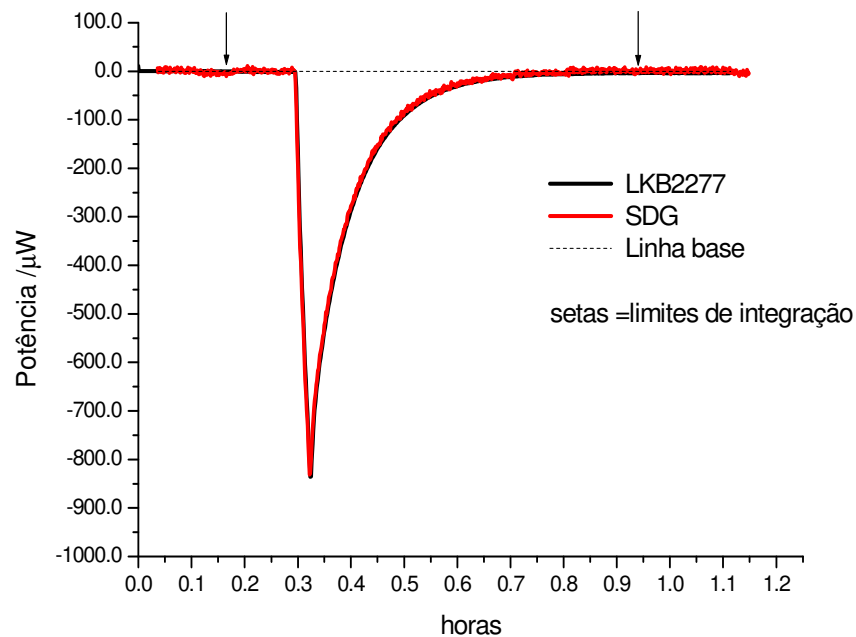


Figura 17: Registro de um experimento de calibração do sinal elétrico do calorímetro. A potência dissipada na resistência foi de $3000 \mu\text{W}$ durante 100 s correspondendo a uma energia total dissipada de 300 mJ. As setas indicam os intervalos de integração.

A integração da curva registrada no Digitam™, programa do próprio fabricante do LKB 2277, cujos dados foram exportados para o Origin™ 6.0, indica uma energia total dissipada de 274 mJ.

A integração da curva registrada no SDG, também exportada para o Origin™ 6.0, resulta em 263 mJ, dando uma diferença de aproximadamente 4% em relação ao valor calculado.

Realizando a mesma integração diretamente pelo software Digitam™ obtém-se um valor de 269 mJ.

A média entre as três integrações foi de 269 mJ com uma variação de 5 mJ, ou aproximadamente 2%.

Assim, pode-se admitir que o valor de energia registrado pelo SDG repete o valor obtido pelo Digitam com boa exatidão, tanto em relação ao uso de diferentes programas de integração quanto ao uso de instrumentação diferente para o registro de sinal. Conclui-se que o SDG reproduz o sinal do calorímetro com boa fidelidade.

Este efeito também é bastante visual na figura 17, que mostra duas curvas sobrepostas, mas, não se vê diferenças entre elas.

3.7.5 *Método de expansão de ar para determinação do volume interno, V_L , do SDG:*

O objetivo desta etapa é determinar o volume da linha de gás, V_L , para utilizar seu valor na equação 36. A estimativa é feita por expansão de ar de um volume conhecido, que neste caso é o volume da ampola, V_{ampola} (ver Figura 10), para um volume maior correspondente à soma de V_{ampola} mais V_L , formando um terceiro volume, V_2 . Desta forma, pode-se escrever que:

$$V_2 = V_{ampola} + V_L \quad \text{Equação 38}$$

O volume da ampola, V_{ampola} , foi calculado pelas dimensões de projeto, conferidas por um paquímetro, e vale $6,85 \text{ cm}^3$. Uma vez que o volume da ampola é conhecido, o volume final, V_2 , pode ser obtido através de uma regressão linear aplicada sobre os dados de expansão de ar e utilizando a equação 39 (Lei de Boyle):

$$P_2 = \frac{V_{ampola}}{V_2} P_1 \quad \text{Equação 39}$$

O valor da inclinação do gráfico de P_2 em função de P_1 para uma expansão de V_{ampola} para V_2 permite estimar V_L . Os dados obtidos estão apresentados na Figura 18 e na Tabela 2, sendo que o valor para razão entre os volumes, obtido por regressão linear, foi de:

$$\frac{V_{ampola}}{V_2} = 0,3 \quad \text{Equação 40}$$

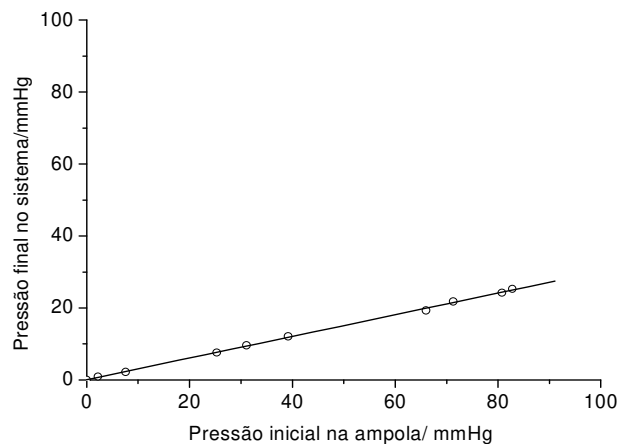


Figura 18: Dados de pressão para a determinação do volume do SDG de acordo com a Tabela 3.

Tabela 2: Dados de pressão (expansão) para a determinação do volume do SDG.

P_1 / mmHg	P_2 / mmHg	P_2/P_1 / %
2,20	0,90	0,41
7,60	2,20	0,29
25,30	7,60	0,30
31,10	9,60	0,31
39,20	12,10	0,31
66,00	19,30	0,29
71,30	21,80	0,31
80,80	24,20	0,30
82,80	25,30	0,31

Valores da regressão linear

$$Y = bx + a$$

$$a = 0,09054 \pm 0,16243$$

$$b = 0,30063 \pm 0,00318$$

$$R^2 = 0,999$$

Este resultado indica que V_{ampola} é menor que V_2 . O coeficiente linear na regressão foi considerado zero por ser menor que o próprio erro.

De acordo com a Tabela 2, pode-se escrever que:

$$V_{ampola} = 0,30V_2 \quad \text{Equação 41}$$

onde considerando que $V_2 = V_{ampola} + V_L$ leva-se a:

$$V_L = 2,33V_{ampola} \quad \text{Equação 42}$$

A equação 42 indica que o volume da linha, V_L , é 2,33 vezes o volume da ampola, V_{ampola} . O que leva a um valor de V_L igual a $15,6 \text{ cm}^3$ ou $15,6 \times 10^{-6} \text{ m}^3$.

O volume V_L é usado na equação 43 para calcular o valor de n_{ads} nas adições de gás. Em termos práticos, esse volume implica que, para uma dose de gás no SDG cuja pressão inicial é de 5 mmHg (0,67 kPa ou 66 mbar), considerando o gás estritamente ideal, essa dose irá conter uma quantidade inicial de:

$$n_{inicial} = \frac{PV_L}{RT} = \frac{6661,6 \text{ Pa} * 15,6 \times 10^{-6} \text{ m}^3}{8,31451 \text{ Jk}^{-1} \text{ mol}^{-1} * 298,15 \text{ K}} = 4,2 \mu\text{mol} \quad \text{Equação 43}$$

Esse resultado indica que o SDG contém $4,2 \mu\text{mol}$ de gás estando a uma pressão de 5 mmHg, em temperatura próxima de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, considerando-se que o gás se comporte como gás ideal. Desse modo, se a pressão for dobrada, a quantidade inicial de gás também vai dobrar e assim por diante.

4 Resultados experimentais e Discussão dos resultados

Os resultados que melhor atingiram as expectativas previstas para o SDG foram analisados e dois deles serão discutidos em seguida, mostrando a seqüência de desenvolvimento do equipamento e apresentando mais aspectos práticos do SDG. Estes experimentos conferem características interessantes para se observarem mais aspectos do processo experimental e a forma de obtenção dos resultados, com base na instrumentação aplicada no SDG.

Com o objetivo de promover o desenvolvimento da instrumentação, optou-se por utilizar o sistema químico: *vapor de etanol / sílica-gel* como piloto na fase de testes, pois esse sistema químico é bem estudado.

A sílica e o etanol têm boa afinidade química e a quantidade de etanol adsorvida por grama de sílica é suficientemente grande para provocar diferenças de pressão facilmente detectáveis no SDG, mesmo partindo-se de pressões iniciais mais baixas, como 3 ou 5 mmHg, cuja quantidade adsorvida chega a ser quase 100% da quantidade inicial da primeira dose aplicada para este sistema químico.

4.1 Descrição do sistema piloto para desenvolvimento do SDG

O etanol utilizado foi da marca Sinth com 99,8% de pureza, contendo 0,2% de água e traços de metanol. A sílica utilizada é um produto conhecido no mercado como Davisil™ fabricado pela Aldrich com pureza de 99 % de sílica (SiO₂). Esse produto é largamente utilizado em colunas cromatográficas, sendo processado de forma especial visando eliminar contaminantes metálicos.

A sílica utilizada apresenta um bom potencial para modificações químicas na superfície devido à alta densidade de grupos silanóis. As características físicas da sílica utilizada são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Propriedades físicas da sílica gel utilizada no desenvolvimento do SDG (dados fornecidos pela ficha do fabricante: catalogo 23682-9, lote 20726JN).

Tipo da sílica Comercial: Davisil®_Aldrich	Tamanho de partículas / mesh	Diâmetro de poros / Å	Volume de poros /cm ³ g ⁻¹	Área superficial /BET m ² g ⁻¹	Pureza SiO ₂
23_682_9 Grade 644	100~200	150	1,15	300	99%

A sílica gel tem uma fórmula geral representada por SiO₂.nH₂O, sendo um polímero inorgânico, amorfo, com ligações Si-O-Si (siloxano) no seu interior, e ligações Si-OH (silanol) na sua superfície, sendo estes os dois tipos de sítios de adsorção que ela apresenta. A sílica utilizada neste trabalho é do grupo dos materiais mesoporosos com largura de poros em torno de 15 nm.

Se a sílica 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. As estruturas são representadas abaixo na Figura 19:

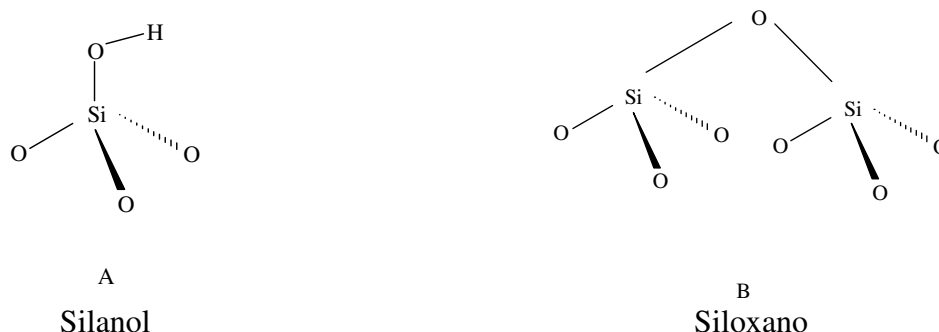


Figura 19: Representações das estruturas dos Silanois (A) e Siloxanos (B).

O esquema mostrado na Figura 20 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.

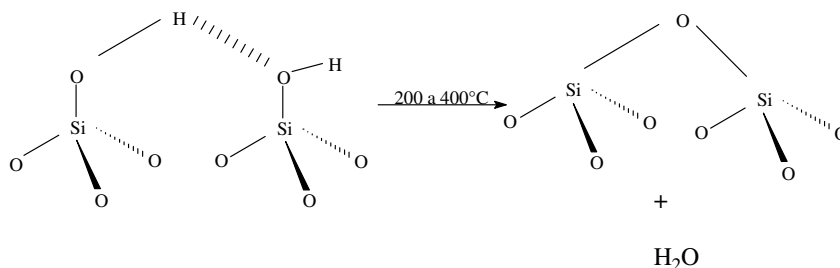


Figura 20: Condensação de dois grupos silanóis adjacentes na estrutura da sílica-gel

Mesmo ocorrendo o processo de condensação dos grupos silanóis em um aquecimento mais intenso, uma pequena quantidade desses grupos sempre restará na superfície da sílica.

As interações entre etanol e sílica gel são exotérmicas, ocorrendo com a formação de ligações de hidrogênio entre as hidroxilas do etanol e os grupos silanóis ou siloxanos (menos reativos) presentes na superfície imediata da sílica. As energias podem variar de 60 a 150 kJ mol⁻¹, dependendo do tipo de sílica e do tipo (e distribuição) de poros.

Antes do início de todos os experimentos, a sílica foi tratada sempre da mesma forma na tentativa de se manter uma mesma superfície em todos os experimentos.

O tratamento da sílica utilizada consiste em um aquecimento a 100 °C durante 48 horas em estufa. Em seguida, a amostra é transferida à cela de reação do SDG que é pesada e rapidamente acoplada ao equipamento. Em seguida, a amostra é desgasada a uma pressão de 10⁻⁵ mbar durante 24 horas.

É importante destacar que apesar do sistema químico etanol/sílica ter sido usado como um teste real do funcionamento adequado do SDG, isto não limita o SDG a este sistema exclusivamente.

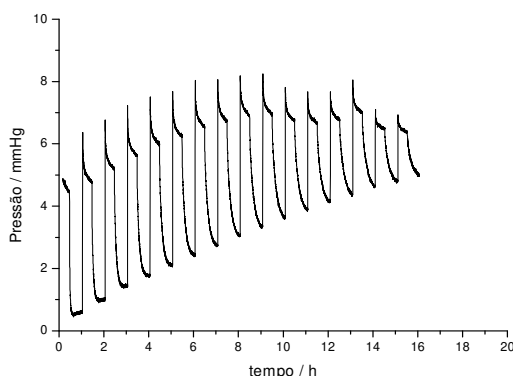
4.2 Primeiros experimentos com boa resposta experimental utilizando etanol e sílica gel

Nesse experimento ajustou-se o programa para se aplicarem 16 doses de vapor de etanol em 200 mg de sílica-gel, partindo-se de pressões iniciais de 5 mmHg (6,7 mbar ou 0,1 psi), mas que, na prática, variou de 6 a 8 mmHg.

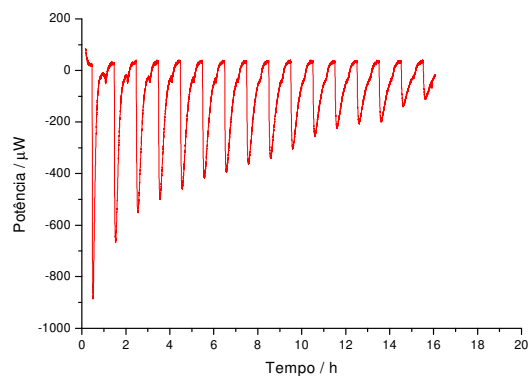
A Figura 21a mostra o registro da pressão no SDG e a Figura 21b mostra o registro do sinal do calorímetro durante o experimento, ambos registrados simultaneamente pelo SDG, com duração de 1,6 horas para cada adição. A amplificação do calorímetro foi de ±3000 μW, mas, a escala da Figura 21b foi

ajustada de +200 a -1000 μW para que a curva calorimétrica fosse melhor visualizada.

O sentido negativo na Figura 21b corresponde a um evento exotérmico. Se o lado do canal (geminado) do LKB 2277 for trocado (torre retirada do lado B para o lado A) o sinal se inverte, mas, continua representando um processo exotérmico. Portanto, a escolha do lado do canal é um critério do operador.



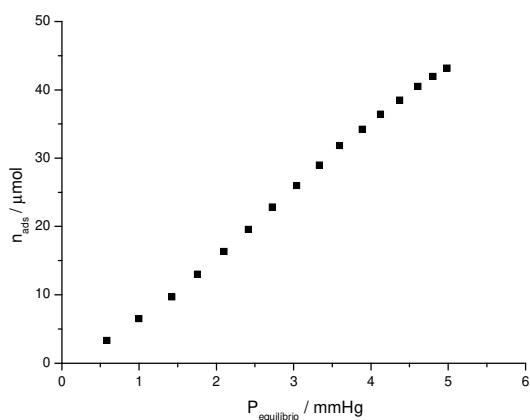
(a)



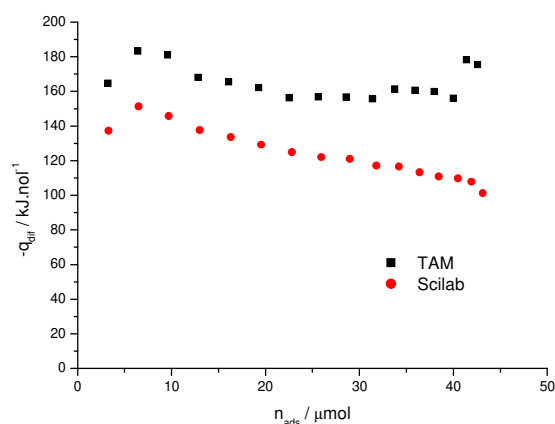
(b)

Figuras 21a e 21b: Registro do sinal de pressão do SDG (a) e da potência do calorímetro (b) durante um experimento de adsorção envolvendo 16 doses de vapor de etanol em 200 mg sílica-gel, com pressões iniciais variando entre 6~8 mmHg.

As Figuras 22a e 22b mostram os resultados da isoterma de adsorção e da isoterma calorimétrica diferencial, respectivamente. Este experimento completo gerou uma isoterma envolvendo a adição aproximada de 44 μmol de etanol (total), em 16 doses, atingindo-se uma pressão de equilíbrio máxima de aproximadamente 5,3 mmHg ao fim do experimento.

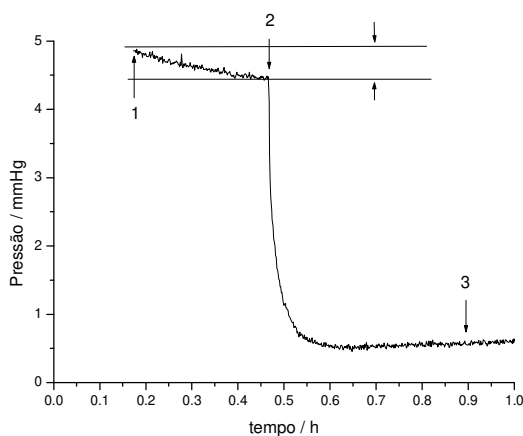


(a)

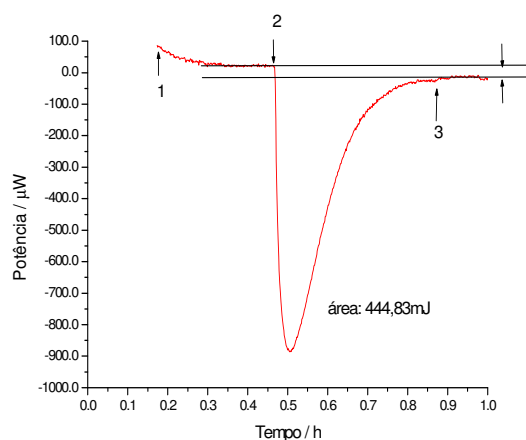


(b)

Figuras 22a e 22b: Isoterma quantitativa (a) e calorimétrica diferencial (b) para o sistema etanol_silica-gel. Etanol em 200mg sílica-gel.



(a)



(b)

Figuras 23a e 23b: Primeira dose do experimento de adsorção de Etanol em 200 mg sílica-gel. Destacam-se a diferença de pressão gerada pela adsorção nas paredes internas do SDG entre os tempos 1 e 2, marcados de forma sincronizada nos dois gráficos.

As Figuras 23a e 23b mostram o sinal de pressão do SDG e o sinal do calorímetro, respectivamente, contudo, ambos referentes somente à primeira dose de etanol aplicada no experimento. A diferença de pressão entre os tempos 1 e 2, marcados de forma sincronizada nos dois gráficos (tempo de estabilização da pressão inicial), é devida à adsorção de etanol nas paredes internas do SDG. A

queda de pressão na estabilização, neste caso, correspondeu a 11% da ΔP considerada nos cálculos.

Outro ponto importante é o fato de que, no momento da medida da pressão final da dose, ou seja, no tempo 3, verifica-se que houve um pequeno aumento na pressão (entre os tempos de 0,6 e 0,9 h) devido ao aquecimento na válvula A. No entanto, observa-se que entre os tempos 1 e 2, a válvula A permanece desligada e, por tanto, não interfere na pressão ou na linha base da medida calorimétrica.

A válvula A aquece porque fica aberta durante o tempo de adsorção (2 a 3), gerando calor na bobina elétrica da solenóide. Este aquecimento interfere também no sinal do calorímetro, pois, pode ser visto na Figura 23b que ocorre uma diferença entre as posições da linha base entre os tempos 2 e 3 (tempo de adsorção). O desvio foi de 3,8 % do máximo do sinal calorimétrico, que neste caso foi de 895 μW . Contudo este fato não implica em algo comprometedor, pois, como se verá mais adiante, ele pode ser corrigido de modo a se obter o melhor valor de área (energia), que é o que realmente importa e não a intensidade máxima do sinal, que pode ser diferente para uma mesma área, ou melhor, mesma energia medida.

Esta diferença que aparece entre os valores de linha base, também é devida ao fato de o SDG ter uma parte metálica para fora do calorímetro termicamente em contato com o meio externo, ficando a linha base sensível à temperatura ambiente, de forma diferente quando a válvula está aberta em relação à válvula fechada.

Também se observou que esse aquecimento da válvula A leva a um aumento da pressão do gás e esse aumento é tanto maior, quanto maior é o valor da pressão inicial antes do aquecimento devido a abertura.

Para que essas flutuações seja minimizadas, controla-se a temperatura ambiente em $\pm 1 \text{ K}$ e se isola termicamente o SDG do ambiente, por uma espuma de poliuretano.

Assim, de uma forma geral, após muitos testes em condições parecidas, concluiu-se que dois pontos de geração de erro para o sistema etanol e sílica gel são importantes:

- A adsorção de etanol nas paredes do SDG, interferindo no registro de pressão.
- O efeito do aquecimento na válvula A, interferindo no sinal calorimétrico e também na medida da pressão final (de equilíbrio).

Um aspecto preocupante da adsorção nas paredes é que, quando ocorre a adsorção, o gás adsorvido nas paredes do sistema migra para o volume da linha e, na sequência, para o sólido na cela de reação. Essa migração, no entanto, não se reflete em mudança real na pressão do sistema, impedindo a quantificação real de todo o gás que foi adsorvido. Por outro lado, obviamente, o calorímetro registra a energia dessa adsorção, o que implica em resultado errôneo.

Em suma, quando ocorre adsorção nas paredes, há uma competição entre dois equilíbrios de adsorção simultâneos (etanol-parede e etanol-sílica), complicando os resultados experimentais.

No entanto, este problema da adsorção nas paredes, que deve ocorrer em todos os sistemas de medidas de adsorção de gases, não se encontra bem discutido na literatura.

Ainda levando em conta esse problema, um experimento em branco não promoveria a saída de material das paredes do SDG da mesma forma que um experimento ‘real’ o faz, pois não há locais que sejam mais ‘atrativos’ para o gás, uma vez que não há amostra na cela de reação nos testes em branco. Em suma, o material não migraria de forma igual das paredes do SDG num experimento em branco em relação a um experimento com adsorvente na cela de reação.

Este problema, virtualmente não tem solução, pois não há uma superfície perfeitamente inerte frente a todos os tipos de moléculas de gás. Atualmente o SDG é confeccionado em aço inox 304 e, certamente, o etanol tem afinidade com esta superfície, o que leva à sua adsorção nas paredes do sistema.

O SDG já foi testado com a linha de gás construída em vidro, latão, com peças de latão banhadas a ouro e por fim o inox, nessa ordem, de modo a amenizar

este problema. Como, não houve resultado satisfatório utilizando-se esses materiais, decidiu-se usar aço inox 304, pois a aplicação final do SDG seria usando o gás CO₂, que não apresenta adsorção significativa nesse material.

Outra fonte de erros vem do cálculo da área das curvas da Figura 23b, ou seja, o cálculo de Q_{int} . Para a primeira dose de etanol em sílica gel, o valor calculado no Origin 6.0[®] vale 445 kJ mol⁻¹ (exotérmico). A integração da mesma curva no programa integrador, desenvolvido neste trabalho, resultou em 368 kJ mol⁻¹ dando um desvio de, aproximadamente, 17 %.

Continuando a análise desse experimento, a Figura 22b mostra duas isotermas calorimétricas diferenciais obtidas: uma com Q_{int} calculada pelo programa integrador e outra calculada pelo programa do fabricante do calorímetro, o Digitam[®]. A diferença entre os valores na Figura 22b se deve às diferenças na forma de integração das curvas calorimétricas entre o Digitam e o método que foi desenvolvido para o programa integrador.

O Digitam utiliza intervalos de integração marcados em tempos anteriores e posteriores ao efeito térmico, selecionados *manualmente* pelo operador, enquanto que o programa integrador integra a curva utilizando os marcadores digitais registrados *automaticamente* pelo SDG durante o experimento. A correção do desvio de integração pode ser feita de duas maneiras: aumentando-se o tempo que a válvula A permanece aberta nas doses de gás (tempo de adsorção) ou modificando o programa integrador para usar o limite de integração final em um ponto mais adiante nos dados, ou seja, a partir do qual o sinal do calorímetro realmente retorna à linha base.

Para o experimento relatado, somente a segunda opção foi promovida e testada, e a correção foi realizada com sucesso, tomando-se em conta o resultado obtido pelo Digitam[®] como referência. Isto porque, aumentar o tempo de linha base implica em aumentar o efeito do aquecimento na válvula A, afetando muito mais os resultados como será mostrado.

Outro aspecto experimental importante pode ser observado na Figura 21a, em que se vê que a pressão inicial de cada dose não se manteve estável em 5 mmHg como desejado, o que não compromete de fato os resultados, mas, é uma condição indesejada em se tratando de controle e automação do experimento.

A correção deste problema foi promovida trabalhando cerca de 2 anos para desenvolver uma válvula B especial, que tem uma restrição mecânica muito reduzida. Depois de construído o protótipo, vários testes foram realizados e o modelo piloto foi sendo aprimorado cada vez mais.

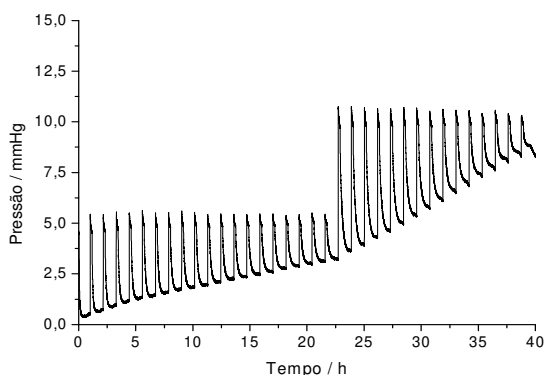
Esta válvula B opera de modo a tornar lenta a entrada de gás para o volume da linha do SDG, garantindo um controle mais preciso das pressões iniciais de cada dose aplicada.

4.3 Um experimento mais apurado utilizando etanol e sílica-gel

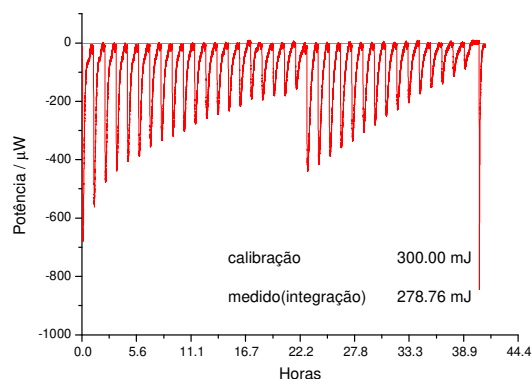
O experimento, agora apresentado, também foi realizado com o sistema etanol e sílica-gel, porém, apresenta melhorias nas condições instrumentais do SDG, incluindo uma melhoria no protótipo da válvula B, citada na seção anterior.

Desta vez, a marcha experimental permitiu executar 35 adições de vapor de etanol, a uma temperatura de 25 °C, sobre 174 mg de sílica-gel. As pressões iniciais de cada dose foram ajustadas para 5 mmHg nas 20 primeiras doses e aumentada para 10 mmHg nas 15 doses seguintes, buscando verificar o efeito desta mudança no resultado das isotermas.

As Figuras 24a e 24b mostram o comportamento da pressão e da potência em função do tempo, respectivamente, como registrado diretamente pelo SDG. As figuras 22(a e b) e as figuras 24(a e b) são referentes ao mesmo sistema químico, contudo, os resultados do experimento da figura 24 mostram que, nesse caso, a pressão inicial de cada dose foi muito mais bem controlada.



(a)



(b)

Figuras 24a e 24b: Registro gráfico do sinal de pressão do SDG (a) e da potência do calorímetro (b) durante um experimento de adsorção envolvendo 35 doses de etanol em 174 mg de sílica-gel. Pressões iniciais de 5 mmHg nas 20 primeiras doses e de 10 mmHg nas outras 15 doses seguintes. Cada ponto do registro foi marcado com frequência de 5 Hz, durante 40 horas e sem interrupção.

A Figura 24b mostra o resultado calorimétrico, em que o último pico se refere a um sinal de calibração elétrica realizada ao fim deste experimento. A potência dissipada nesta calibração foi de 300 mJ e o seu valor calculado pelo programa integrador resultou em 266 mJ, dando um erro de cerca de 11 % em relação ao valor nominal esperado.

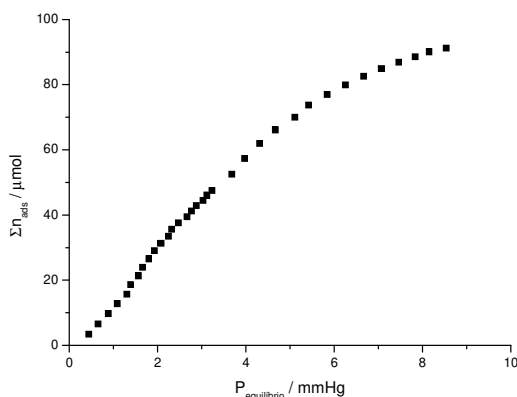
A Tabela 4 mostra o valor de pressão inicial, P_i , pressão final, P_f , quantidades adsorvidas, n_{ads} , e energias envolvidas na adsorção, q_{diff} , para este experimento. Essa tabela foi gerada automaticamente pelo programa integrador desenvolvido em Scilab e é aqui apresentada como exemplo.

O somatório das quantidades adsorvidas em cada dose, Σn_{ads} , é mostrado na quarta coluna e indica que a quantidade total adsorvida é de 91,2 μmol ou 4,2 mg de etanol adsorvido em uma pressão de equilíbrio de 8,5 mmHg no fim do experimento. As duas últimas colunas mostram os valores de q_{diff} em kJ mol^{-1} calculados a partir de Q_{int} bruto e corrigido, respectivamente.

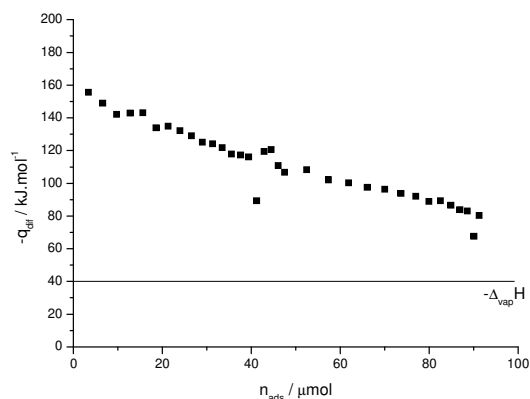
Tabela 4: Valores de pressão inicial, P_i , pressão final, P_f , quantidade adsorvida, n_{ads} , e energia envolvida na adsorção, q_{diff} , para o sistema etanol/sílica-gel. Esta Tabela foi gerada automaticamente pelo programa integrador desenvolvido em Scilab. O somatório das quantidades adsorvidas em cada dose, Σn_{ads} , é mostrado na quarta coluna. A sexta e a sétima coluna mostram os valores de q_{diff} em kJ mol^{-1} bruto e corrigido, respectivamente.

Pi /mmHg	Pf /mmHg	nads /mol	soman /mol	Área Qint /mJ	Área corrigida /mJ	qdiff /kJ mol ⁻¹	qdiff corrigido /kJ mol ⁻¹
4.5	0.4	3.4	3.4	-486	-486	-143	-143
4.5	0.7	3.2	6.6	-434	-455	-136	-142
4.6	0.9	3.2	9.7	-405	-428	-129	-136
4.7	1.1	3.0	12.8	-390	-406	-129	-134
4.7	1.3	2.9	15.6	-368	-390	-128	-136
4.9	1.4	3.0	18.6	-356	-380	-120	-128
4.8	1.6	2.7	21.3	-324	-357	-119	-131
4.8	1.7	2.6	24.0	-306	-340	-116	-129
4.9	1.8	2.6	26.5	-289	-317	-113	-123
4.9	1.9	2.5	29.0	-269	-299	-108	-120
4.8	2.1	2.3	31.3	-242	-285	-106	-125
4.9	2.3	2.2	33.5	-224	-264	-102	-121
4.8	2.3	2.1	35.6	-204	-253	-98	-121
4.9	2.5	2.0	37.6	-195	-234	-96	-116
4.8	2.7	1.8	39.4	-168	-230	-93	-127
4.9	2.8	1.8	41.2	-117	-184	-66	-103
4.9	2.9	1.7	42.9	-162	-204	-95	-119
4.9	3.0	1.6	44.5	-145	-186	-93	-120
5.0	3.1	1.6	46.1	-135	-198	-84	-124
5.0	3.2	1.4	47.5	-112	-168	-77	-116
9.6	3.7	5.0	52.5	-495	-497	-100	-100
9.8	4.0	4.9	57.3	-455	-482	-93	-99
9.7	4.3	4.5	61.9	-412	-438	-91	-97
9.7	4.7	4.2	66.1	-371	-402	-87	-95
9.8	5.1	3.9	70.0	-335	-363	-86	-93
9.8	5.4	3.6	73.7	-298	-333	-82	-92
9.8	5.9	3.3	77.0	-262	-302	-79	-91
9.8	6.3	3.0	79.9	-220	-270	-75	-91
9.8	6.7	2.6	82.6	-193	-246	-73	-93
9.9	7.1	2.3	84.9	-160	-218	-68	-94
9.9	7.5	2.0	86.9	-126	-196	-63	-98
9.8	7.8	1.7	88.6	-96	-163	-58	-98
9.9	8.2	1.5	90.1	-59	-124	-39	-83
9.9	8.5	1.2	91.2	-51	-118	-44	-102

As Figuras 25a e 25b apresentam as isotermas em forma gráfica utilizando os dados da Tabela 4. Uma observação importante na Figura 25a é que o perfil da isoterma não foi quebrado ou interrompido com o aumento da pressão inicial de 5 para 10 mmHg. Houve um maior espaçamento entre as pressões de equilíbrio depois do aumento da pressão inicial, indicando que o “passo” em direção à cobertura do material tornou-se mais largo.



(a)



(b)

Figuras 25a e 25b: Isoterma quantitativa (a) e calorimétrica diferencial (b) para o sistema etanol/sílica-gel utilizando os dados da Tabela 4.

De forma diferente, a Figura 25b mostra pequenas mudanças no perfil da curva, que ocorrem porque tanto a quantidade adsorvida quanto a energia envolvidas nas últimas doses, para pressões iniciais de 5 e 10 mmHg, são pequenas, interferindo no cálculo de q_{diff} . Isto ocorre sempre ao fim das isotermas calorimétricas.

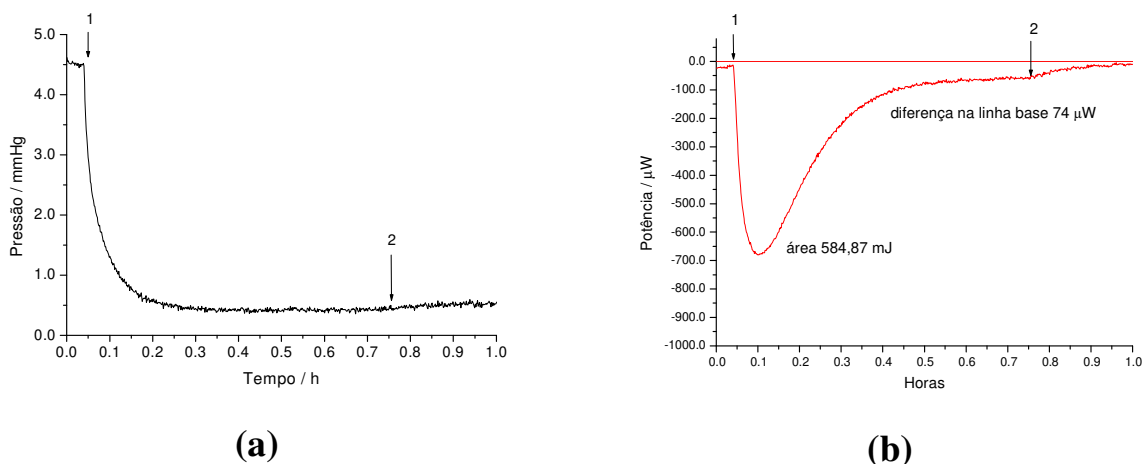
Um aumento abrupto nos valores de q_{diff} também pode ocorrer se as pressões de equilíbrio são suficientemente altas para provocar o preenchimento de poros no material ou provocar interações laterais entre as moléculas do adsorvato.

Para o experimento em questão, a relação massa de adsorvato/ massa de adsorvente, foi de $24,1 \text{ mg g}^{-1}$ ou $2,4 \%$ da massa da amostra de sílica, o que leva a uma adsorção de $0,5 \mu\text{mol}$ de etanol por grama de sílica-gel. Isso traduzido em quantidade de matéria por área superficial, que no caso da amostra utilizada é de $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ se tem $1,7 \mu\text{mol m}^{-2}$. Estes dados exemplificam algumas das informações básicas estimadas nos experimentos com o uso do SDG.

Os resultados calorimétricos para este segundo experimento de adsorção de etanol em sílica-gel apontam para valores exotérmicos de q_{diff} começando em torno de 160 kJ mol^{-1} tendendo para valores menores, em torno de 65 kJ mol^{-1} no fim da isoterma. Em termos de energia por área de sólido, a variação começa em $200 \mu\text{J m}^{-2}$ e termina em $25 \mu\text{J m}^{-2}$ ao fim da isoterma.

Para uma observação mais apurada, a Figura 26a mostra o registro do sinal de pressão do SDG e a Figura 26b a curva calorimétrica referente à primeira dose aplicada neste experimento.

A área da curva da Figura 26b equivale a 585 mJ, obtido no Origin®, de 552 mJ no Digitam e de 486 mJ no programa integrador. A média das medidas corresponde a 540 ± 50 com um desvio percentual de 9,3%, sendo que a maior discrepância ocorre com o valor obtido pelo programa integrador.



Figuras 26a e 26b: Registros do sinal de (a) pressão do SDG e (b) da curva calorimétrica, referentes à primeira dose aplicada no experimento com 174 mg de sílica-gel. A área da Figura (b) corresponde a 584 mJ.

A correlação obtida entre a energia da calibração elétrica e os dados medidos informa que os valores medidos devem ser corrigidos, em média, em 11,6%, para mais. O erro de cálculo de área da curva, gerado pela diferença na forma de integração representa uma correção adicional de 9,3% para mais, a ser aplicado nos resultados obtidos pelo programa integrador.

O primeiro erro pode ser corrigido diretamente nos dados calorimétricos por ajustes no amplificador do calorímetro promovendo calibrações mais rigorosas. O segundo pode ser melhorado alterando o programa integrador ajustando-o ao cálculo feito pelo Digitam®, que é o método tradicional e mais confiável.

Verifica-se que os efeitos instrumentais citados anteriormente estão presentes neste experimento: adsorção nas paredes do SDG e aquecimento na válvula A, porém, a pressão inicial da dose foi satisfatoriamente controlada, mostrando uma evolução da válvula B e justificando o tempo gasto no seu desenvolvimento.

Outras formas de ajuste da linha base na integração da curva calorimétrica levam em conta outros métodos matemáticos. Esses métodos aparecem com muita frequência em experimentação envolvendo a técnica de DSC e geralmente levam a linha base em formato de “S” invertido. Um estudo de caso, levando esse tipo de correção será apresentado mais adiante, utilizando-se a adsorção de CO₂ em carvão finamente dividido.

Os valores experimentais encontrados até aqui para o sistema etanol/sílica-gel, concordam com os valores reportados na literatura. Como exemplo, o trabalho de Dumesic⁴⁶ mostra uma variação exotérmica de 80~60 kJ mol⁻¹, mas, com uma cobertura da superfície bem maior correspondendo a 1.800 μmol de etanol por grama de material. O equipamento utilizado nas medidas foi um calorímetro da *Setaran* e um aparato volumétrico de medida quantitativa de adsorção similar ao deste trabalho.

O trabalho de Fubini⁴⁷ apresenta resultados de adsorção de água, amônia, metanol e álcool terc-butílico em um tipo de sílica similar ao apresentado neste trabalho (Aerosil-50TM), mas com 50 m² g⁻¹ de área superficial. As energias de adsorção, ou q_{diff} , para o metanol e para o álcool terc-butílico foram exotérmicas e ficaram em torno de 100 kJ mol⁻¹ no início das isotermas chegando a 60 kJ mol⁻¹ ao final do experimento, sendo comparáveis aos resultados do SDG.

Contudo, é difícil fazer estas comparações devido a diferenças nas amostras usadas nos trabalhos encontrados na literatura. Assim, estas comparações têm o

⁴⁶ Dumesic J.A. Microcalorimetric , FTIR , and DFT Studies of the Adsorption of Methanol , Ethanol , and 2,2,2-Trifluoroethanol on Silica. *Journal of Catalysis*. 175, 252–268 (1998).

⁴⁷ Fubini B., Bolis V., Cavenago A., Garrone E., Ugliengo P. Structural and induced heterogeneity at the surface of some silica polymorphs from the enthalpy of adsorption of various molecules. *Langmuir*. 9(10), 2712-2720, (1993).

objetivo de mostrar que os valores encontrados no SDG são da mesma ordem de grandeza dos valores reportados e que o equipamento funciona bem nas condições apresentadas.

4.4 Estudo de influência da variação de massa de sílica gel nos resultados do SDG.

Outro tipo de estudo, ainda utilizando o sistema etanol/sílica-gel, foi realizado para aprofundar a observação da resposta experimental do SDG. Este estudo foi focado na isoterma quantitativa de adsorção e consistiu em estudar adsorção de etanol em sílica-gel variando a massa de sílica na cela de reação e mantendo a mesma rotina experimental.

Esperava-se que os perfis das isotermas fossem crescentes com as massas e, obviamente, quando normalizadas pelas respectivas massas, ficariam semelhantes.

Isto era esperado porque se conhece bem o sistema (etanol/sílica-gel) utilizado; a amostra de sílica-gel utilizada tem propriedades controladas e é homogênea em todo lote que foi usado. Assim, como se trata sempre do mesmo tipo de superfície, as isotermas normalizadas pela massa devem ser as mesmas para todas as amostras, independentemente da massa utilizada em cada experimento.

A Figura 27a apresenta o resultado das isotermas de adsorção obtidas. As isotermas da Figura 27b foram normalizadas pela massa de sílica, que variou de, cerca de 67 mg até 232 mg.

É possível notar que após a normalização pela massa, três curvas tenderam a um mesmo perfil, como era esperado (isotermas marcadas com a letra D, F e H), apresentando um baixo desvio uma em relação à outra. No entanto, as duas últimas isotermas (J e B) apresentaram um desvio muito grande em relação às outras.

Para tentar esclarecer este resultado, a amostra B, em que se utilizaram 232 mg, foi novamente submetida ao vácuo durante 24 horas, sem ser retirada da cela

de reação e o experimento de adsorção foi repetido outras duas vezes. O resultado é apresentado nas isotermas da Figura 28a e 28b.

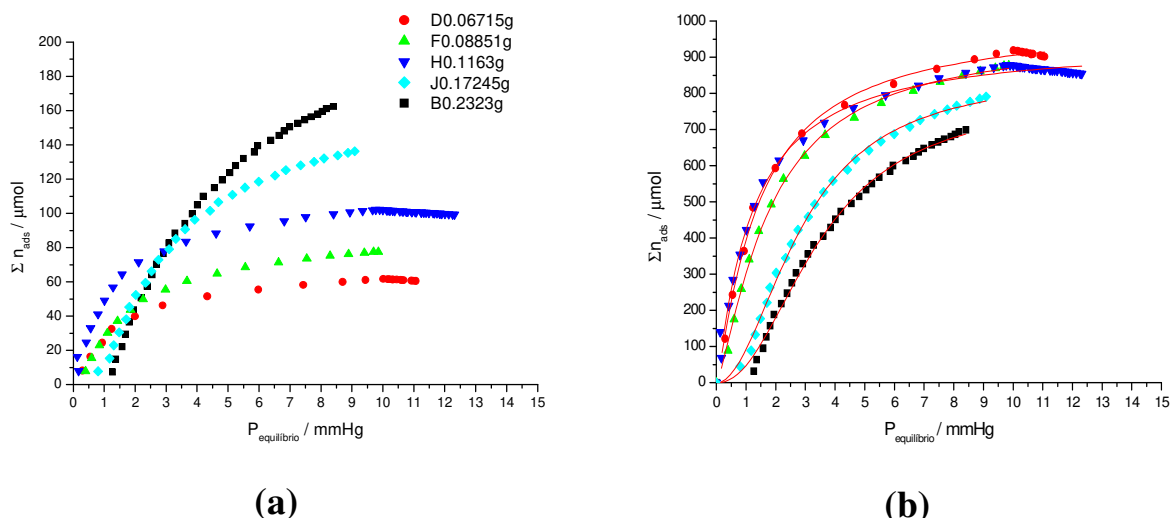


Figura 27a e 27b: Resultados das isotermas de adsorção obtidas no teste de variação de massa de sílica: (a) isotermas normais e (b) normalizados pela massa de sílica-gel. As massas variaram entre 67 e 232 mg.

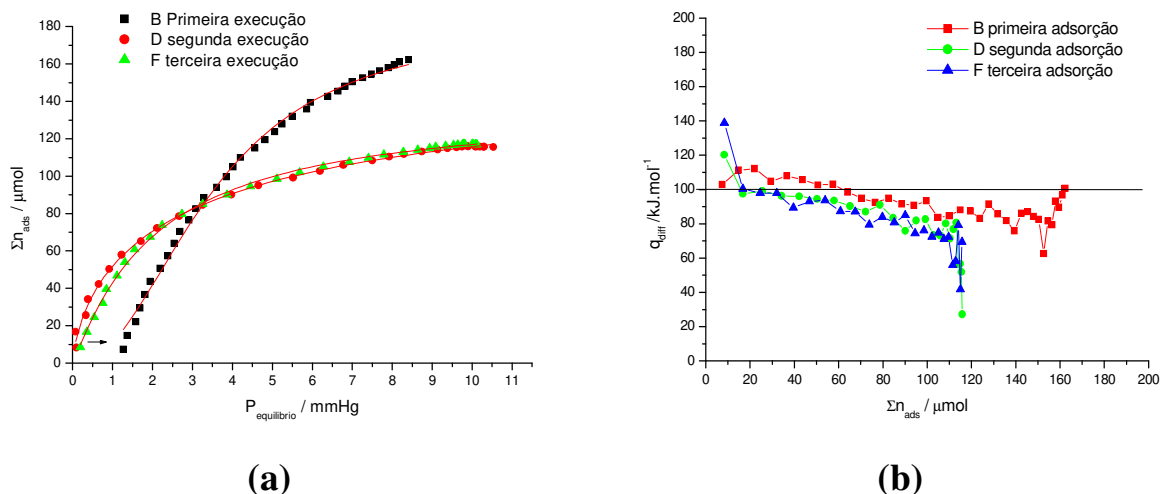


Figura 28a e 28b: Resultado das repetições experimentais na amostra B, com 232 mg de sílica gel. A primeira execução apresenta um desvio das outras duas (D e F). Este desvio pode ser atribuído à má degaseificação da amostra.

Na Figura 28a observa-se que a isoterma B apresenta um comportamento diferente das outras duas repetições. Essa diferença poderia ser atribuída a erros experimentais aleatórios, uma vez que o protocolo experimental é sempre o

mesmo. No entanto, verifica-se que o experimento da isoterma B, que foi feito primeiro, apresenta valores de pressão de equilíbrio, nos primeiros pontos, muito maiores que as duas repetições, feitas com a mesma amostra.

Uma hipótese para explicar o resultado da Figura 28a pode ser construída em torno da primeira execução (isoterma B), considerando que pode ter sido acompanhada de adsorção *não* reversível (ou química) e a superfície do material não seria mais a mesma nas repetições seguintes (isotermas D e F).

Entretanto, verificando o resultado da isoterma calorimétrica diferencial apresentada na Figura 28b, não há indicação de existência de sítios de adsorção heterogêneos (desvios de q_{diff}) e, também, a magnitude de q_{diff} não indica reações com energias elevadas, características de adsorção química, ficando abaixo de 110 kJ mol⁻¹ em média.

Assim, a hipótese de que a superfície da sílica não é mais a mesma depois da primeira execução, nos experimentos da figura 28a, pode ser descartada. Uma falha no tratamento da amostra de sílica da isoterma B e J da Figura 27a é mais plausível do que considerar que a superfície mudou nas repetições em relação à primeira execução.

Assim, a justificativa encontrada para o desvio nas isotermas (J e B) foi baseada na má desgaseificação da amostra, sendo que, quando esta operação não é suficiente, gases residuais (ar) podem estar presentes dentro do volume do SDG. Neste caso, a presença de gás inerte justificaria o deslocamento da isoterma para adiante no início e a sua compressão em uma pressão (de equilíbrio) mais baixa que as outras no final.

Outro ponto que corrobora é que uma análise das isotermas das duas repetições, na Figura 27a, mostra que as isotermas se igualam às outras mostradas na Figura 28a.

Os resultados calorimétricos para os cinco experimentos da Figura 27a são mostrados na Figura 29. As energias de adsorção foram parecidas em todos os experimentos, mas, com alguma exceção. A queda repentina no sinal da curva D e

H e, também, a subida na isoterma F, são devidas aos baixos valores de diferença de pressão e de energia registrados ao final das isotermas, já comentados, provocando grandes variações no resultado de q_{diff} .

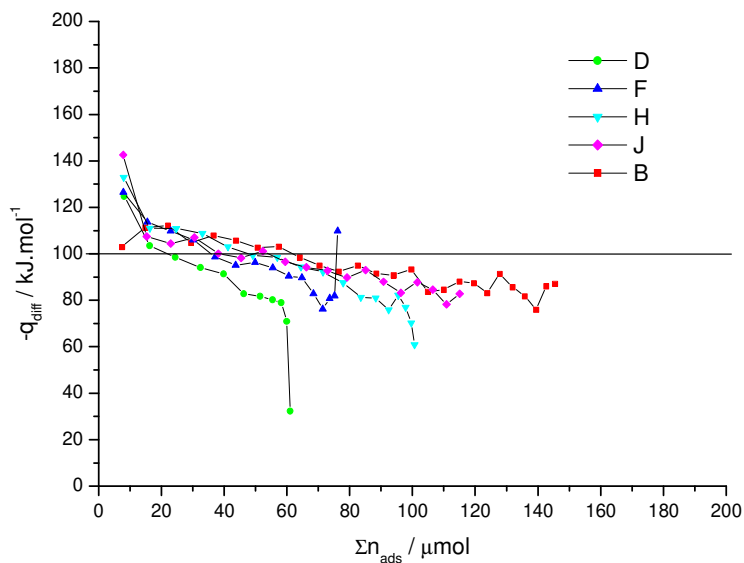


Figura 29: Energias de adsorção em todos os cinco experimentos de adsorção de etanol em sílica-gel apresentados na figura 27a.

De um modo geral, pode-se concluir que a adsorção de etanol em sílica gel estudada no SDG é independente da massa do material nas condições do experimento, dentro da faixa de variação de massa estudada. Entende-se essa independência como uma indicação de que a massa de adsorvente a ser utilizada não necessita ser, necessariamente, um fator de controle na metodologia a ser utilizada no SDG.

Os resultados dos estudos de adsorção de etanol em sílica-gel feitos no SDG até aqui apontam para energias de adsorção físicas, como fica comprovado na repetição após o experimento da isoterma B, cuja energia de adsorção ($\sim 100 \text{ kJ mol}^{-1}$) ajuda a indicar que a adsorção de etanol em sílica gel nas condições do experimento é reversível.

4.5 Aspectos da interpretação de resultados utilizando o programa integrador

O programa integrador gera dados que podem ser interpretados diretamente na tela do computador. Estes gráficos indicam todos os aspectos do experimento e, como exemplo, será mostrado o resultado D da Figura 28a, buscando um melhor entendimento do programa e apontando outros aspectos do resultado obtido naquele experimento.

O desenvolvimento deste programa de cálculo foi necessário para agilizar o trabalho de interpretação de dados. Sem ele, uma única isoterma levaria cerca de dois a três dias para ser computada.

Os gráficos do programa integrador são gerados e dispostos em janelas na tela do computador e o operador pode visualizar o comportamento das medidas, os dados gerados e as respectivas isotermas quantitativa e isotermas calorimétrica diferenciais, em conjunto.

Os pontos das isotermas são automaticamente tabelados em um arquivo de texto (*.txt), gerado concomitantemente pelo programa integrador durante sua execução e lançados na tabela, cujo aspecto foi exemplificado na Tabela 4.

As linhas lógicas do programa estão no anexo e tal programa utiliza uma função de integração numérica do trapézio, que é uma função disponível no pacote do Scilab (handle-function) adequado para calcular áreas de curvas espectroscópicas. As linhas de comando do programa integrador são executadas, uma por uma, gerando concomitantemente os resultados gráficos e a Tabela de dados das isotermas.

Na Figura 30 pode ser visto o primeiro conjunto de gráficos de análise gerado pelo programa integrador (as figuras foram exportadas diretamente do programa Scilab para este texto).

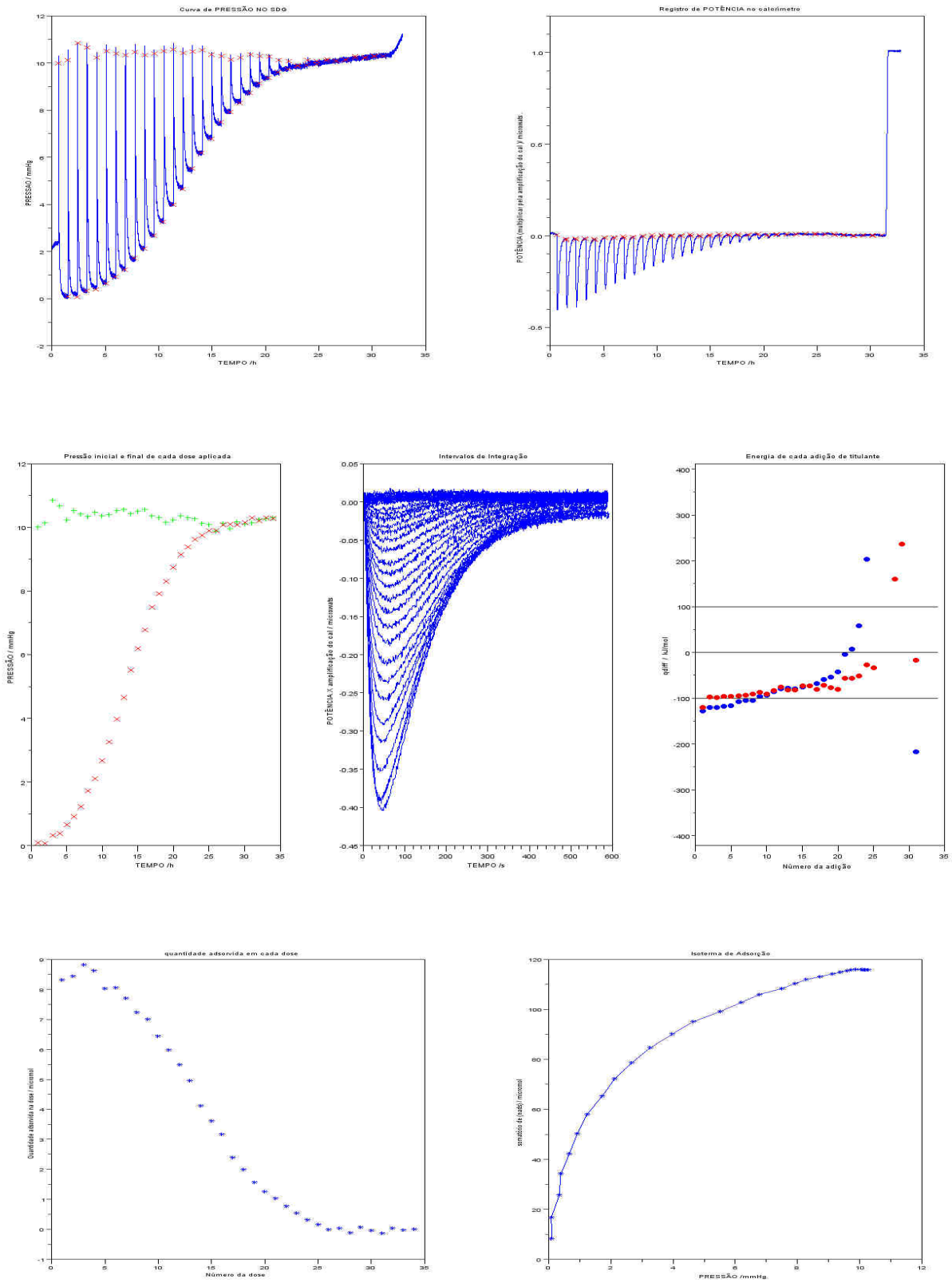


Figura 30: Três primeiros conjuntos de gráficos de análise dos seis conjuntos gerados pelo programa integrador, para um processo etanol/sílica-gel.

No topo, dois gráficos mostram a variação de pressão (à esquerda) e o sinal do calorímetro (à direita), exatamente como registrado pelo SDG. Observa-se a posição dos marcadores digitais nestas figuras. Estas duas figuras mostram que a adsorção ocorreu até a saturação da sílica em uma pressão de 10 mmHg de etanol.

O mesmo pode ser observado nos picos do sinal do calorímetro, diminuindo progressivamente à medida que a superfície é recoberta. Este aspecto mostra que é possível medir a cobertura parcial da superfície do material até uma pressão de equilíbrio desejada utilizando-se o SDG (limitada pela faixa de medida do sensor de pressão).

É preciso chamar a atenção para o fato de esta quantidade total não ser a capacidade máxima de adsorção do material e sim uma quantidade máxima atingida na pressão de equilíbrio do experimento.

É importante observar que esta pressão de equilíbrio máxima é *escolhida pelo operador* (no painel do controlador) no início do experimento. Quando a pressão de equilíbrio da última dose aplicada for maior ou igual ao valor máximo desejado, o SDG não abre mais a válvula B e para de se admitir mais gás para o volume da linha nas doses seguintes. Mesmo assim, a sincronia de abertura e fechamento da válvula A segue sem alteração.

Mais uma vez, o sinal do calorímetro mostra que a linha base não sofre alteração significativa devido ao movimento da válvula A, pois a amostra foi saturada após 20 horas de experimento e o calorímetro continuou executando a abertura e fechamento da válvula A, mesmo não havendo mais adsorção. A ação da válvula quase não aparece no gráfico quando comparada com os sinais dos eventos de adsorção.

No centro da figura 30 observam-se três gráficos indicando a pressão inicial e final de cada dose dado pelos marcadores digitais (à esquerda), as curvas do calorímetro nos intervalos de integração reunidas em um mesmo gráfico (ao meio) e o resultado da isoterma calorimétrica diferencial pura (azul) e corrigida por uma

correção linear da linha base(vermelha)(à direita), levando a linha base do sinal do calorímetro para o zero.

Este último gráfico auxiliar mostra indica que a energia de adsorção foi de cerca de 100 kJ mol^{-1} com variações a partir da 10ª adição. Neste gráfico, da energia acumulada na adição de cada dose titulante, o sentido mais negativo é mais exotérmico. Observa-se que para reportar as isotermas calorimétricas diferenciais o sentido é invertido e o sinal negativo aparece na legenda do eixo. A grande variação no fim da isoterma calorimétrica vem da incerteza causada nos valores de q_{dif} e n_{ads} (ambos quantidades muito pequenas no fim da isoterma).

Por último, ainda na parte inferior da figura 30, as duas curvas apresentam as quantidades adsorvidas em cada dose aplicada (à esquerda) e a isoterma de adsorção (à direita), ou o somatório da sua vizinha, indicando a adsorção de 120 μmol de etanol no fim do experimento. O gráfico à esquerda, que indica a quantidade adsorvida em cada dose na sequência desenvolvida, mostra que a saturação da superfície em uma pressão de 5 mmHg ocorreu na adição da 24ª.

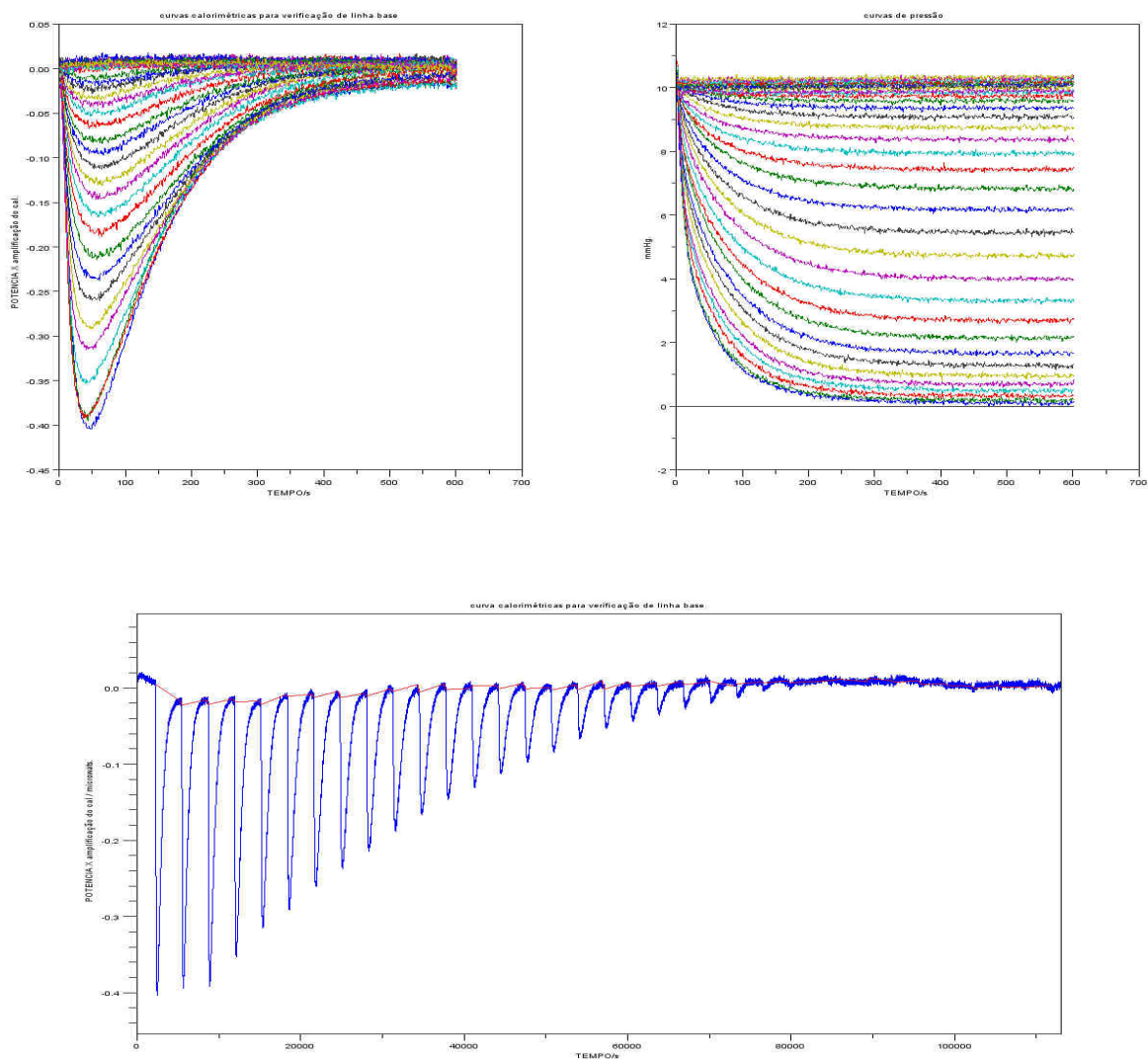
A figura 31 mostra os outros gráficos gerados pelo programa integrador. No topo da figura 31, as curvas calorimétricas são apresentadas à esquerda, enquanto que à direita são apresentadas as curvas de pressão, todas reunidas no mesmo intervalo permitindo a comparação visual mais geral dos registros térmicos e de pressão, para as diversas doses de gás injetadas.

No centro da figura 31 é mostrada a curva calorimétrica, exatamente como registrada no SDG e a linha base utilizada nos cálculos das áreas dos picos de potência em função do tempo, baseadas nos marcadores digitais. Destaca-se, em vermelho, o ajuste automático da linha base, efetuado pelo programa integrador. Nesta parte da figura, observa-se que a linha base apresenta uma queda inicial no sentido exotérmico devido a problemas de, provavelmente, falta de tempo para se atingir o equilíbrio térmico, embora o equilíbrio químico de adsorção tenha sido atingido, conforme mostram os dados de pressão. Outras formas de ajuste da linha base são conhecidas, mas, não foram ainda aplicadas neste ponto do projeto.

Futuramente elas serão implementadas, no sentido de aperfeiçoar o programa integrador.

Na parte inferior da figura 31, apresentam-se as curvas calorimétricas “puras” reunidas e as curvas em que se faz uma correção da linha base, levando seu valor para zero.

No momento em que esses experimentos foram realizados, era possível considerar as questões de cálculo e de programação/instrumentação, o SDG se apresentava robusto, e confiável.



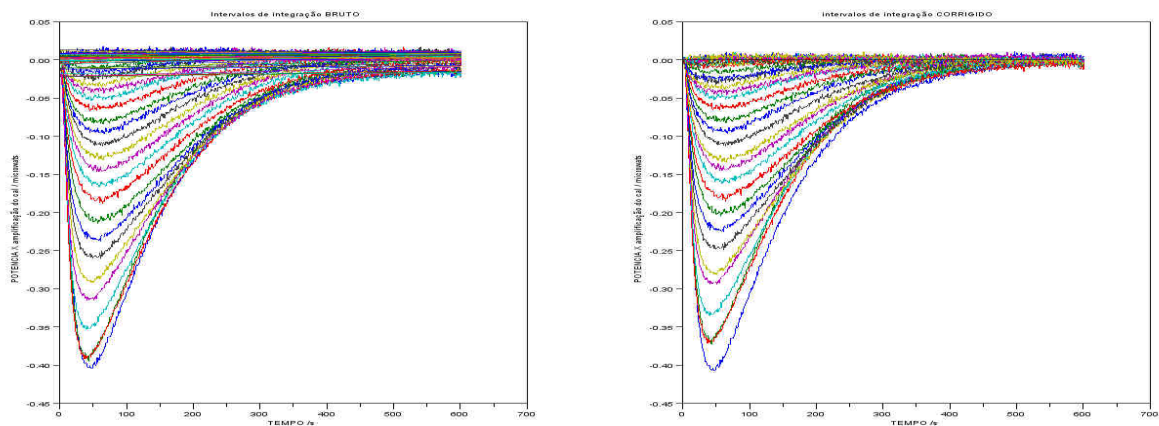


Figura 31: Três últimos conjuntos gráficos dos seis conjuntos gerados pelo programa integrador.

4.6 Exemplos de aplicação de alguns modelos de adsorção nos resultados do SDG.

Com a finalidade de exemplificar a aplicação de modelos de adsorção nos resultados do SDG, a Figura 32 mostra o resultado de três ajustes de equações de modelos somente para as duas repetições apresentadas na Figura 28a, isotermas D e F.

O erro médio de previsão (PRESS) de todos os modelos ficou abaixo de 1,5% indicando bons ajustes. Isto ilustra que a aplicação de modelos nos dados do SDG, pode ser feita por softwares adequados. Aqui foi utilizado novamente o Origin 6.0®.

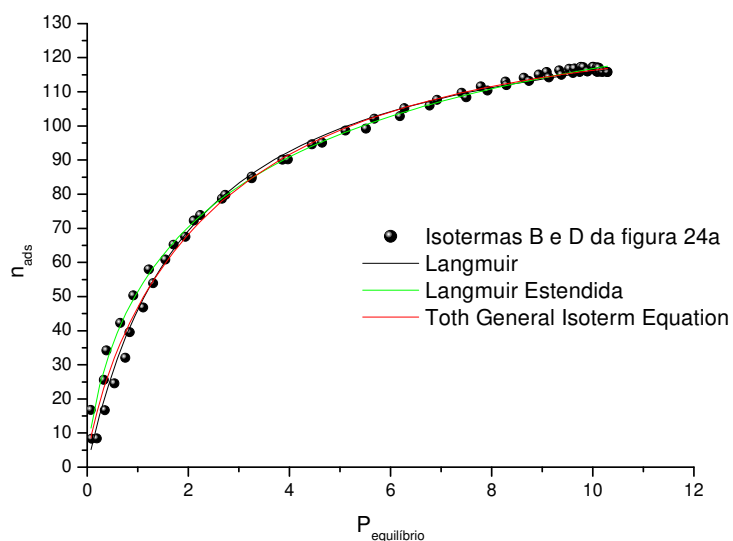


Figura 32: Aplicação de alguns modelos de adsorção (Langmuir, LangmuirEst. e Toth (General Isoterm Equation)). Adsorção de etanol em sílica gel (232 mg). Repetição sobre a mesma amostra.

Três funções foram utilizadas para modelar a isoterma da Figura 32: Langmuir, Langmuir estendida e um modelo de adsorção mais geral (Toth GIE) mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: Dados das funções dos modelos aplicados e os respectivos parâmetros obtidos por ajustes utilizando o método não linear

Langmuir	Langmuir estendida	Tóth (General Isoterm)
$n_{ads} = \frac{n^{max} KP}{1 + KP}$	$n_{ads} = \frac{n^{max} KP^{1-c}}{1 + KP^{1-c}}$	$n_{ads} = \frac{n^{max} P^{m_a}}{1 + P^{m_a} - P^{mk}}$
$n^{max}=139 \pm 1(\mu\text{mol g}^{-1})$ $K=0,49 \pm 0,01$	$n^{max}=171 \pm 11(\mu\text{mol g}^{-1})$ $K=0,43 \pm 0,04$ $C=0,3 \pm 0,04$	$n^{max}= 47 \pm 1(\mu\text{mol g}^{-1})$ $m_a=0,68 \pm 0,02$ $m_k=0,58 \pm 0,02$

Os modelos se ajustaram bem e cabem algumas considerações: a constante de equilíbrio estimada pelo modelo de Langmuir foi de 0,49 e a capacidade máxima de adsorção $139 \mu\text{mol g}^{-1}$ enquanto que a isoterma experimental indicou $120 \mu\text{mol g}^{-1}$ no total. Os valores ficaram bem próximos.

A equação de Toth não se mostrou adequada apesar de se ajustar bem aos dados, dando uma capacidade máxima de $46 \mu\text{mol g}^{-1}$, que não é nem a metade da

quantidade indicada experimentalmente. Isto ilustra o fato de o modelo ajustar-se matematicamente aos dados experimentais, mas, não guardar correlação com o mecanismo real da adsorção estudada.

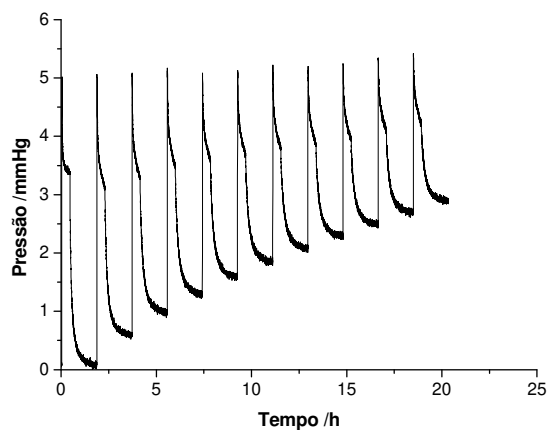
Esse resultado indica que o SDG é aplicável em estudos de adsorção com segurança. Também fica claro que se pode escolher o método e o modelo que mais se adequar aos dados gerados. A escolha depende a habilidade de se propor um experimento e realizar as considerações necessárias. No caso presente, o modelo de Langmuir foi o mais bem ajustado, como era esperado para este sistema e nas respectivas condições estudadas. De uma forma geral, os resultados indicam que o SDG opera satisfatoriamente em sua aplicação mais simples e básica.

4.7 Estudos de adsorção de água em sílica-gel

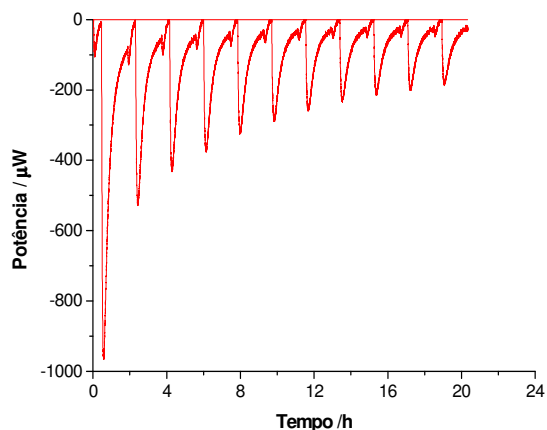
Em busca de uma continuidade nos testes do SDG com estudo de outros sistemas, a adsorção de água em sílica-gel foi executada.

Desta vez, foram realizadas 11 adições de vapor de água, partindo de pressões iniciais em torno de 5 mmHg, em 212 mg de sílica-gel, previamente seca a 120 °C durante 2 horas. O calorímetro foi operado na sensibilidade de $\pm 3000 \mu\text{W}$. O registro do SDG está apresentado nas Figuras 33a e 33b. Os resultados das isotermas estão apresentados em forma gráfica nas Figuras 34a e 34b.

A quantidade total de água adsorvida foi de 18 μmol (Figura 34a) ou 0,32 mg em uma pressão de equilíbrio máxima de 3,0 mmHg ao final do experimento. A massa de água adsorvida atingiu cerca de 0,1% da massa da amostra de sílica.

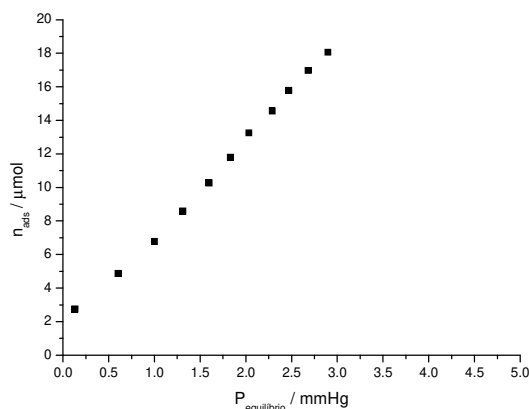


(a)

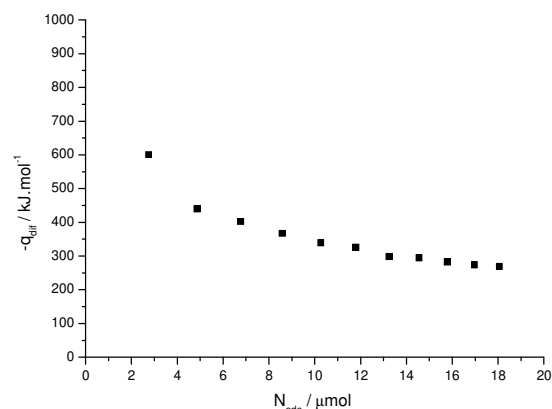


(b)

Figura 33a e 33b: Registro gráfico do sinal de pressão do SDG (a) e da potência do calorímetro (b) para o experimento de adsorção de água em sílica-gel. Foram executadas 11 adições sem interrupção partindo sempre de 5 mmHg na pressão inicial.



(a)



(b)

Figuras 34a e 34b: Isoterma quantitativa (a) e calorimétrica diferencial (b) para o sistema etanol_silica gel

Os resultados calorimétricos para o sistema água e sílica-gel apontam para valores de energia exotérmicos, q_{diff} , começando em torno de 590 kJ mol^{-1} (Figura 30b) tendendo para valores menores em torno de 270 kJ mol^{-1} no fim da isoterma.

Neste experimento com um novo sistema não se obtiveram bons resultados, pois os valores de energia, Q_{int} , em cada ponto da adsorção estão muito elevados,

logo, os valores de q_{diff} estão bem acima do valor típico para este sistema químico, o que leva a concluir que algum tipo de forte interferência ocorreu nesse caso.

O principal indício de interferência é a adsorção de água nas paredes do sistema que, no caso, pode ser maior que 30% da quantidade calculada a partir da variação de pressão (Figura 33a). A adsorção nas paredes pode ser observada pela tendência de queda na pressão durante o tempo de estabilização no qual o SDG fica totalmente fechado e a amostra isolada.

Conseqüentemente, quando o SDG comanda a abertura da válvula A, dando passagem ao gás para a cela de reação, o valor da pressão inicial é mais baixo do que o valor que foi aplicado, sendo que a diferença é uma estimativa grosseira da adsorção de água nas paredes do SDG. Dessa forma, os altos valores de energia que o calorímetro registra e os calculados a partir de considerações de variação da pressão no SDG, podem ter influência direta desse fato.

Por outro lado, as altas energias de adsorção observadas no experimento com água podem se originar de características próprias do sistema água/sílica-gel. Explica-se: a água, por ser uma molécula menor que o etanol, ocupa menor volume na monocamada e pode penetrar mais profundamente nos poros da sílica-gel, onde a energia de adsorção é mais elevada do que mais superficialmente, já que nesses locais, a interação lateral pode ocorrer muito mais facilmente do que no caso do etanol^{48,49}.

Contudo, o experimento com água não foi satisfatório considerando a forma como foi executado. Outras tentativas foram feitas com propanol e acetona, mas, estes apresentaram problemas de ataque químico aos componentes de vedação do SDG, impossibilitando seu uso. Mesmo a água causou ferrugem em determinados pontos como molas das válvulas e etc.

⁴⁸ Pinto O.A., Nieto F. Surface Science Adsorption thermodynamics of a lattice – gas model with non-additive lateral interactions. *Surface Science*. 602, 1763-1769, (2008).

⁴⁹ Zhang K., Lively R.P., Noel J.D., et al., Adsorption of Water and Ethanol in MFI-Type Zeolites. *Langmuir*. 28, 8664–8673, (2012).

A adsorção nas paredes e os fatores citados anteriormente fizeram com que os testes com água e outros vapores fossem deixados de lado. Houve, assim, o impulso de utilizar adsorção de CO₂ em carvão finamente dividido no decorrer do desenvolvimento do SDG. Testes iniciais se mostraram promissores e a instrumentação foi então direcionada para este gás como adsorvato.

4.8 Estudos de adsorção de CO₂ em carvão

Buscando uma aplicação mais avançada do SDG, a instrumentação do protótipo foi direcionada para a efetivação de estudos de adsorção de CO₂ em materiais sólidos produzidos por colaboradores do IQ. Concluída a fase de planejamento, aquisição de novas peças e desenvolvimento da instrumentação, as partes novas foram acopladas ao SDG orientados ao uso do CO₂.

Esse gás é interessante tanto do ponto de vista ambiental quanto de engenharia, podendo servir de instrumento de avaliação de filtros, estudos de mecanismos de captura de CO₂ e as demais aplicações imagináveis neste sentido.

Experimentalmente, sabe-se que existe um sinal no RMN de carbono de certas amostras do grupo (modificadas com aminas) que indicam a presença de CO₂ e, de acordo com o procedimento da síntese do material, este CO₂ deve ser adsorvido do ar durante o manuseio da amostra. Este fator também encorajou o uso do CO₂, pois a aplicação em amostras do próprio grupo seria um bom ponto de partida para o uso do SDG em casos reais de estudos de adsorção, como ficou realmente exemplificado no fim deste texto.

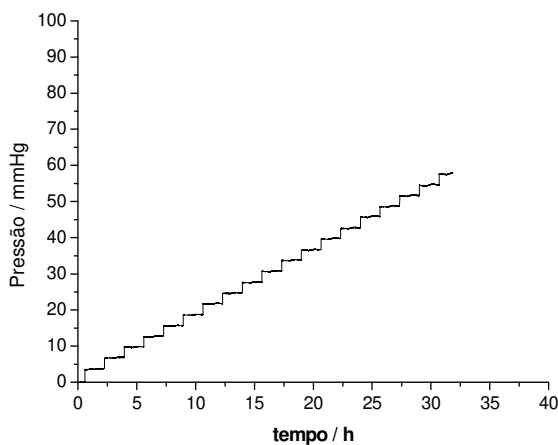
Em todos os experimentos com CO₂, a pressão inicial das doses de gás foi aumentada de dose para dose automaticamente. Esta é outra forma experimental possível de ser programada no SDG e que será abordada adiante. Este método tem o mesmo tratamento de dados anteriormente apresentado e pode ser utilizado o mesmo programa integrador sem mudar nada.

4.8.1 Experimentos em branco utilizando CO₂

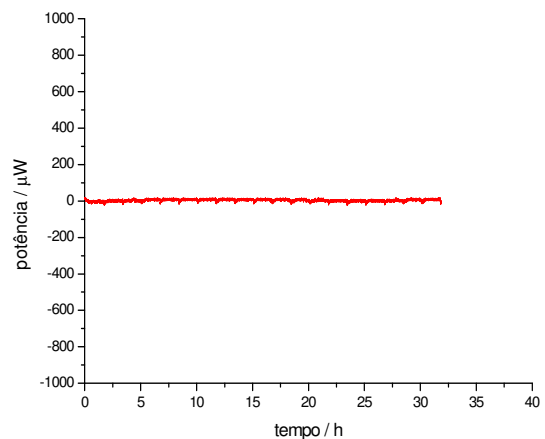
O experimento em branco com CO₂ nada mais é senão a adição do gás para dentro do SDG, sem uma amostra adsorvente. O experimento foi realizado com a introdução de 18 doses de gás iniciando numa pressão inicial de 3 mmHg, com as doses subsequentes tendo a pressão inicial aumentada de 3 mmHg, até cerca de 60 mmHg. Mas, neste caso, não se trata de uma isoterma, como será apresentado adiante.

Esse procedimento experimental provoca um aumento gradual (forçado) da pressão de equilíbrio dentro do SDG, ao mesmo tempo em que aparece um efeito térmico devido à ação da válvula A. O objetivo desse experimento é observar possíveis influências da adição do gás e da atuação da válvula A nos experimentos em que se tem um adsorvente presente. O aumento de pressão é possível de ser selecionado no SDG, o que origina uma segunda forma experimental automatizada para o equipamento.

O registro do SDG para este experimento está mostrado na Figura 35a e 35b e ambas as “isotermas” quantitativa e calorimétrica, geradas no experimento em branco, estão mostradas nas Figuras 36a e 36b.



(a)

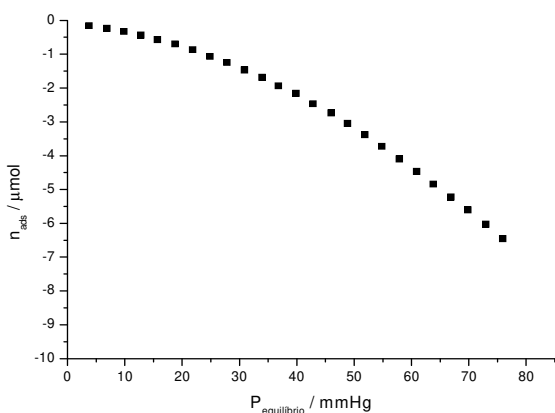


(b)

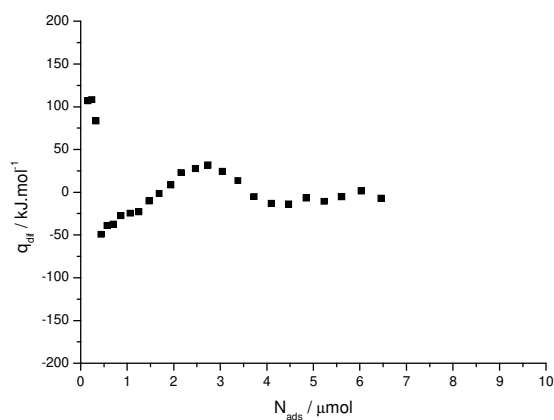
Figuras 35a e 35b: Resultado de variação de pressão (a) e de energia (b) para

o teste com adições de CO₂ para dentro da cela vazia. A escala da Figura (b) está na faixa do sinal obtido com os testes com o sistema etanol / silicagel.

Observa-se uma tendência negativa nos dados quantitativos da Figura 36a. No entanto, é preciso dizer que esta isoterma não tem sentido físico referente à processos de adsorção nem pode ser chamada de isoterma e mostra apenas um panorama do experimento sem relação com isotermas de adsorção no sentido incompleto da definição.



(a)



(b)

Figuras 36a e 36b: Isoterma quantitativa de adsorção (a) e isoterma calorimétrica (b) para o teste com adições de CO₂ para dentro da cela vazia.

Observa-se uma tendência negativa nos dados quantitativos da figura 36a. Este efeito é atribuído ao aquecimento localizado na vizinhança da válvula A quando ela está aberta. Este aquecimento faz com que a pressão final seja ligeiramente maior que a pressão inicial produzindo valores negativos para n_{ads} . No experimento em branco executado, a quantidade *total* de desvio, por conta do aquecimento seria em torno de 7 μmol.

Este resultado indica que, se um experimento for executado com a mesma marcha do experimento em branco, o cálculo da quantidade de gás adsorvido será afetado em *até* 7 μmol, no total. Assim, é necessário fazer uma correção nas quantidades adsorvidas devido ao aquecimento da válvula A, o que corresponde a

um aumento nos valores experimentais de n_{ads} . Neste texto estas correções não serão tomadas aqui ficando a cargo das aplicações futuras previstas para o SDG.

Contudo, medindo-se a temperatura na válvula A, observa-se que o aquecimento ocorre somente durante o registro da pressão no final do experimento, pois na fase inicial há um tempo para o retorno à temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) e a pressão tomada nos cálculos é a pressão nesta temperatura. Dessa forma, a correção deve ser feita somente na pressão final, o que leva a concluir que, sem dúvida, no futuro, os esforços devem ser feitos no sentido de eliminar o aquecimento na válvula A e não simplesmente mudar a forma de ação de ‘normal fechada’ para ‘normal aberta’ como se pensava antes, pois o aquecimento passaria a ser observado no início e não no fim da dose e, assim, de todas as duas formas continuaria havendo aquecimento no sistema.

Estratégias de modificação para eliminar o aquecimento utilizam válvulas pneumáticas ou acionadas por motores de passo. No entanto, deve-se verificar a introdução de mais uma abertura no sistema com potencial para provocar vazamentos. Neste sentido, a válvula pneumática pode ser construída de forma a dar resultado melhor do que o motor de passo na construção da válvula A.

O efeito térmico da operação da válvula A (fechamento e abertura) medido nesse experimento em branco foi muito pequeno, ficando em torno de 4 mJ que representa cerca de 10% do valor da energia na adsorção de CO_2 em carvão, que foi de 40 mJ em média. A variação de pressão, ΔP , também é muito pequena, ficando em 0,16 mmHg, cerca de 10% da variação da pressão nos experimentos de adsorção do CO_2 no carvão ativo, apresentadas em seguida.

Como esperado, o experimento em branco gerou mais indicações de correções e aprofundou o conhecimento do SDG apresentando as interferências na abertura e fechamento da válvula A e os erros devido ao aquecimento sem a presença da amostra.

No topo da Figura 37 observa-se a linha base do calorímetro contendo os efeitos térmicos da ação da válvula A no experimento em branco. O gráfico está

bastante ampliado dando uma ideia da dimensão do ruído no sinal e da intensidade da interferência da válvula A nas medidas.

Abaixo na Figura 33, verificam-se os gráficos contendo os intervalos de integração da curva calorimétrica reunidos (à esquerda) e a sua correção (à direita), subtraindo a linha base (retas na direita) dos dados de registro ponto a ponto. Verifica-se novamente a existência do ruído (baixo) no sinal de acordo com a escala.

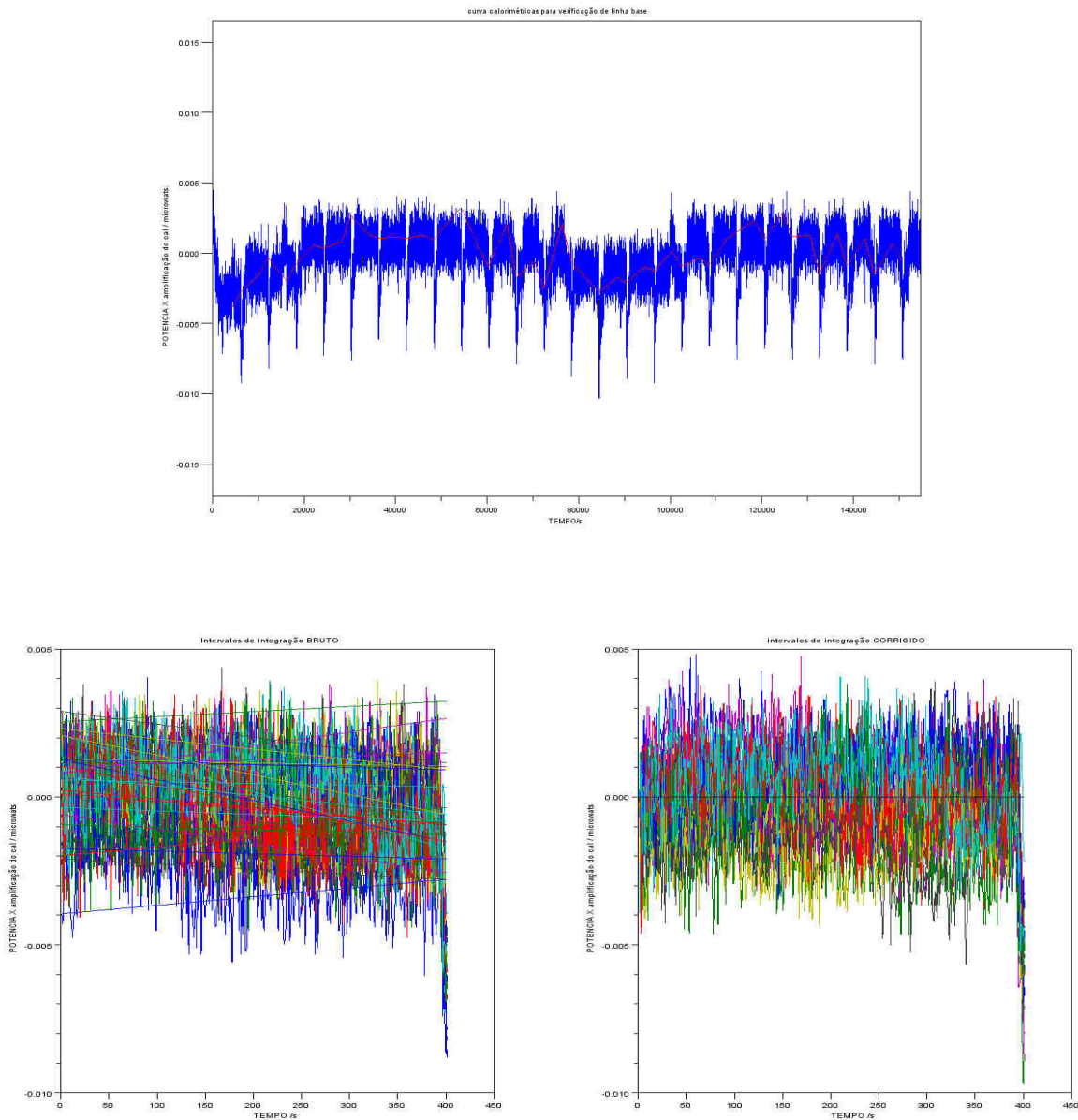


Figura 37: Gráficos do programa integrador gerados para análise na tela do computador.

4.8.2 Resultados da adsorção de CO₂ em carvão

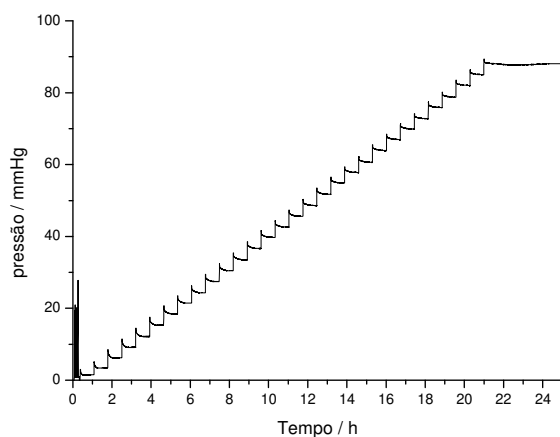
As Figuras 38a e 38b mostram, respectivamente, o registro de pressão e de energia envolvida na adição de 30 doses de CO₂, de pureza 99 % e filtrado em coluna de sílica gel, sobre 208 mg de carvão finamente dividido.

A pressão inicial foi de 3 mmHg na primeira dose e aumentada de 3 em 3 nas doses subseqüentes, até uma pressão de aproximadamente 90 mmHg.

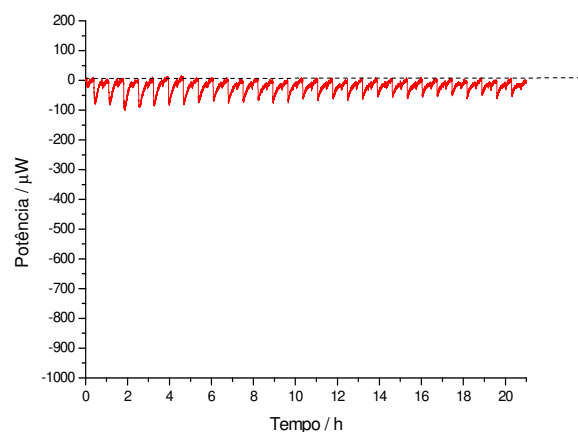
É possível concluir através da diferença de pressão que há uma adsorção bastante significativa do CO₂ no carvão, como esperado. Outro aspecto observado deste sistema é que a adsorção do CO₂ nas paredes não é significativa.

O ciclo de execução das válvulas foi de 1000 segundos em espera (válvulas A e B fechadas), 10 segundos para carregar a dose (válvula B aberta e A fechada), 50 segundos de estabilização de pressão e de linha base (válvulas A e B fechadas) e 1500 segundos de adsorção (válvula A aberta e B fechada). O tempo total foi de 2560 segundos para cada dose aplicada, ou seja, tempo de cada dose de menos de 1 hora.

O sensor de pressão utilizado foi de 0~100 ±0,1 mmHg e a amplificação do calorímetro foi de ±3.000μW, assim como os resultados de etanol em sílica gel.



(a)



(b)

Figuras 38a e 38b: Resultado de variação de pressão (a) e de energia (b) para o teste de adsorção de CO₂ em carvão ativado finamente dividido.

Os picos bem no início da Figura 38a são referentes ao processo de vácuo e subsequente preenchimento do SDG com CO₂ repetidas vezes para uma ambientação do volume de trabalho expulsando os eventuais gases presentes.

A Figura 39 mostra a curva calorimétrica em detalhes (gerada no programa integrador). A linha base não está satisfatória e a intensidade do sinal é fraca para boas medidas de energia. Desta forma, verifica-se que a faixa de amplificação do calorímetro pode ser diminuída de ± 3.000 para ± 1.000 μW , para melhorar a sensibilidade no sinal calorimétrico. Os tempos de operação dos ciclos de adsorção também podem ser melhorados para que a linha base tenha tempo para voltar ao zero.

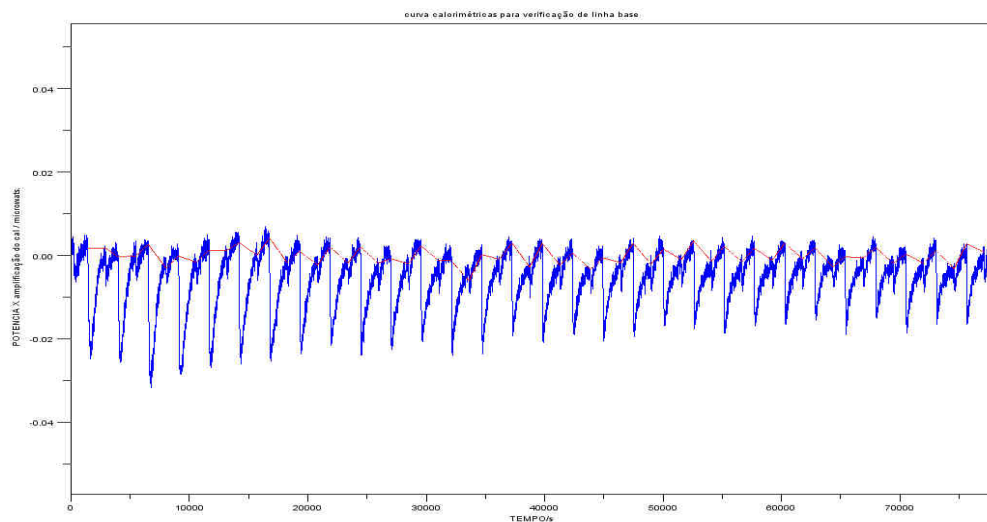


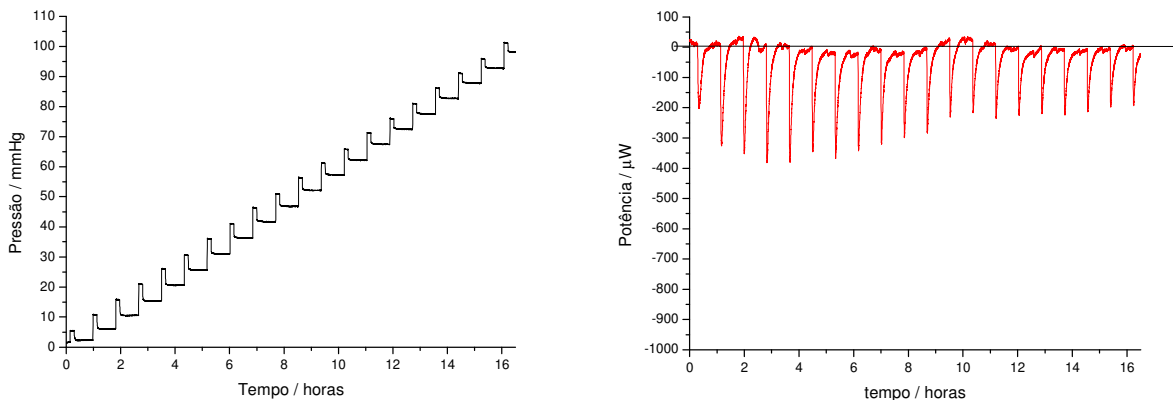
Figura 39: Curva calorimétrica em detalhes. A linha base não está satisfatória e a intensidade do sinal é fraca para boas medidas de energia. A linha base não está alinhada de forma satisfatória.

Por conta dos resultados insatisfatórios, uma outra marcha experimental foi ajustada e o experimento foi repetido (trocando-se a amostra adsorvente). Decidiu-se aumentar a sensibilidade do calorímetro e aumentar o valor inicial das doses de CO₂. O objetivo era de melhorar a relação sinal/ruído nos dados calorimétricos e, aumentar a diferença de pressão detectada no sensor de pressão do SDG.

4.8.3 Experimento com CO₂ em condições melhoradas

O experimento apresentado em seguida foi executado mudando-se as condições experimentais, ajustando melhor os tempos de ciclo no SDG e colocando a amplificação do calorímetro em $\pm 1.000 \mu\text{W}$.

Desta vez, o ciclo de execução das válvulas foi de 500 segundos em espera (válvulas A e B fechadas), 20 segundos para carregar a dose (válvula B aberta e A fechada), 500 segundos de estabilização (válvulas A e B fechadas) e 2.000 segundos de adsorção (válvula A aberta e B fechada). O tempo total foi de 3.020 segundos para cada ciclo de adsorção ou dose aplicada. O sensor de pressão utilizado foi o mesmo, de $0\sim 100 \pm 0,1 \text{ mmHg}$, mas, desta vez a pressão inicial foi de 5 mmHg e aumentada de 5 em 5 mmHg para as doses seguintes, visando aumentar o sinal calorimétrico e aumentar a diferença de pressão ΔP . A massa de carvão utilizada foi 201mg.



(a)

(b)

Figura 40a 40b: Resultado experimental mostrando a variação de pressão (a) e a variação de potência no calorímetro (b). A linha base que não se manteve estável por interferência do calorímetro que apresentou problemas de estabilização de temperatura do banho térmico. As quatro últimas doses não foram computadas, pois as pressões estavam além da sensibilidade do sensor de pressão.

As Figuras 40a e 40b mostram que as quantidades medidas foram bem mais expressivas do que no experimento anterior. A sensibilidade da medida

calorimétrica foi melhorada e as energias envolvidas na adsorção foram mais expressivas do que no experimento realizado com aumento de 3 em 3 mmHg.

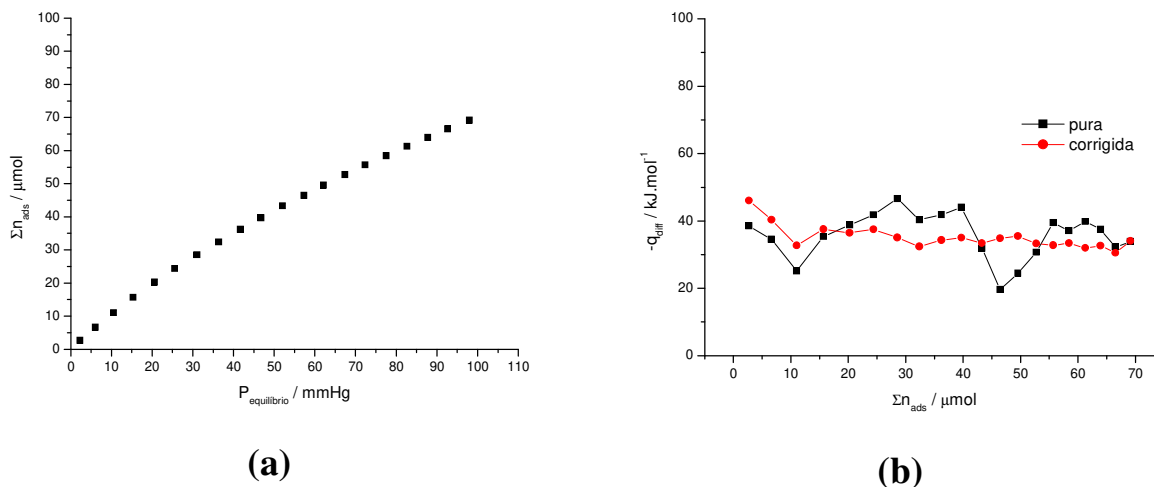


Figura 41a e 41b: Isotherma de adsorção (a) e a isoterma calorimétrica (b). Os resultados indicam 65 μmol de CO_2 adsorvidos no total neste experimento a uma pressão de 100 mmHg aproximadamente. A isoterma calorimétrica aponta para energias de adsorção exotérmicas de $34.9 \pm 3.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, caracterizando uma adsorção física como esperado para este sistema estudado.

A isoterma de adsorção e a isoterma calorimétrica são mostradas nas Figuras 41a e 41b. Os resultados indicam um valor de 65 μmol de CO_2 adsorvidos no total a uma pressão de cerca de 100 mmHg ao final da isoterma. A isoterma calorimétrica aponta para energias de adsorção exotérmicas com uma média de $34,9 \pm 3,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, caracterizando uma adsorção física como esperado para este sistema.

A Figura 42 mostra as pressões iniciais (+) e finais (X) de cada dose aplicada (à esquerda), as curvas calorimétricas reunidas no mesmo intervalo (no centro) e as isothermas calorimétricas de adsorção (à direita). Novamente, a correção linear na linha base melhorou os dados da isoterma calorimétrica diferencial.

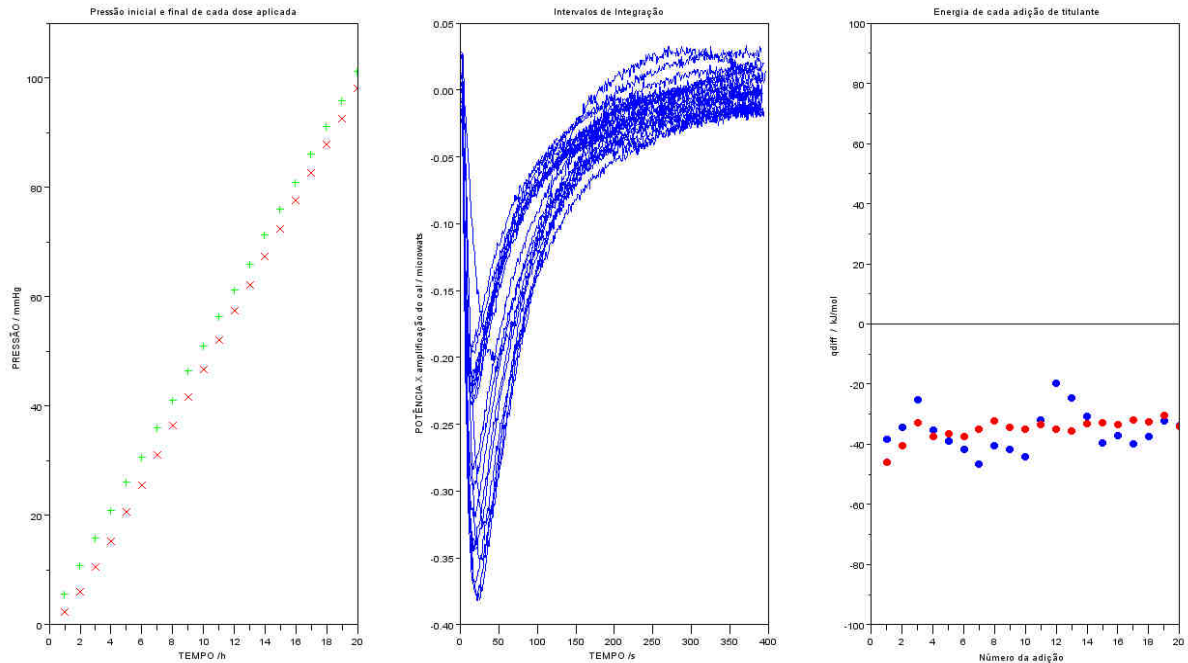


Figura 42: Pressões iniciais e finais de cada dose aplicada (à esquerda), as curvas calorimétricas (no centro) e as isotermas calorimétricas de adsorção (à direita). As curvas calorimétricas registradas tiveram intensidade satisfatória. A correção linear na linha base melhorou os dados.

4.8.4 Uma série de experimentos comparativos de adsorção CO_2 em carvão

No estudo que se segue, são apresentados o experimento em branco mostrado anteriormente e uma série de outros novos experimentos de adsorção de CO_2 em carvão ativado, em um mesmo gráfico, buscando uma comparação entre condições experimentais e qualidade de resultados.

Alguns parâmetros da marcha experimental foram mudados permitindo uma série de outras comparações, que dão visão mais abrangente da consistência experimental atual do SDG. Pequenos ajustes foram feitos baseados neste e em novos testes com CO_2 realizados após este trabalho ser apresentado.

Na Figura 43, o experimento em branco foi realizado com a mesma marcha experimental dos experimentos 1a e 1b. Assim, em 1a e 1b a pressão sofreu

reajustes de 3 em 3 mmHg e em 2a e em 2b, de 5 em 5 mmHg em relação à primeira dose. O experimento 3 mostra o efeito do aumento exagerado no tempo de abertura da válvula A (tempo de adsorção) de 1.500 para 5.000 segundos.

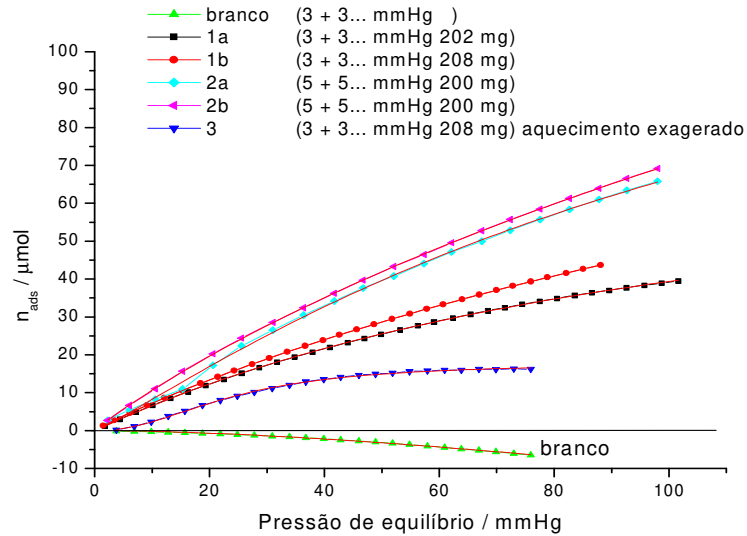


Figura 43: Isotermas de adsorção de CO₂ em carvão ativado em várias condições diferentes. A isoterma do branco é negativa, pois reflete o efeito do aquecimento na válvula A. Linha cheia é o modelo de Langmuir.

Verificou-se que quanto maior o tempo que a válvula A permanece aberta, maior é a sua influência de aquecimento. Isto aponta para uma otimização do tempo, que deve ser ajustado para o menor valor possível.

A comparação dos pares de isotermas 1a e b com as isotermas 2a e 2b, permite avaliar o efeito da pressão inicial ser aumentada de 3 em 3 ou de 5 em 5 mmHg na marcha experimental. Verifica-se um aumento substancial nas quantidades adsorvidas com o aumento na pressão inicial de 3 para 5 mmHg. Contudo os resultados mostram isotermas não idênticas, e para isso, é preciso encontrar uma explicação plausível, já que, numa análise superficial, esse comportamento não seria esperado.

4.9 Resultados dos primeiros experimentos de aplicações do SDG

Experimentos com outros adsorventes foram testados. Este que será apresentado primeiro é de uma amostra denominada internamente no grupo de *fênico*, que consiste de uma mistura de nanotubos de carbono e fuligem (fulerenos) gerados em plasma (no catodo). O teste inicial foi feito com 40 mg de amostra. A Figura 41a e 41b mostram os resultados das isotermas.

Este resultado foi analisado nos gráficos do integrador (Figura 45) e se conclui que o experimento não foi satisfatório e deverá ser repetido no futuro. Os preparativos para esta etapa estão sendo executado por outro aluno e colaboradores. As pressões iniciais foram de 3 mmHg na primeira dose e aumentadas de 3 em 3 mmHg nas doses seguintes. A pressão inicial pode se aumentada para 5 mmHg, ou mais, para aumentar o sinal calorimétrico.

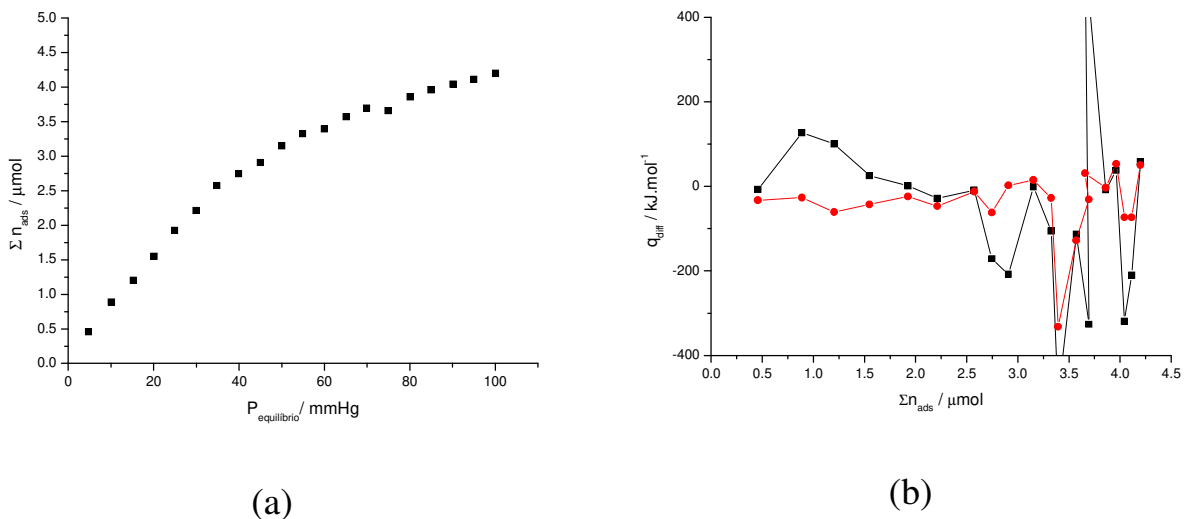


Figura 44: Resultados das isotermas com a amostra de nanotubos de carbono.

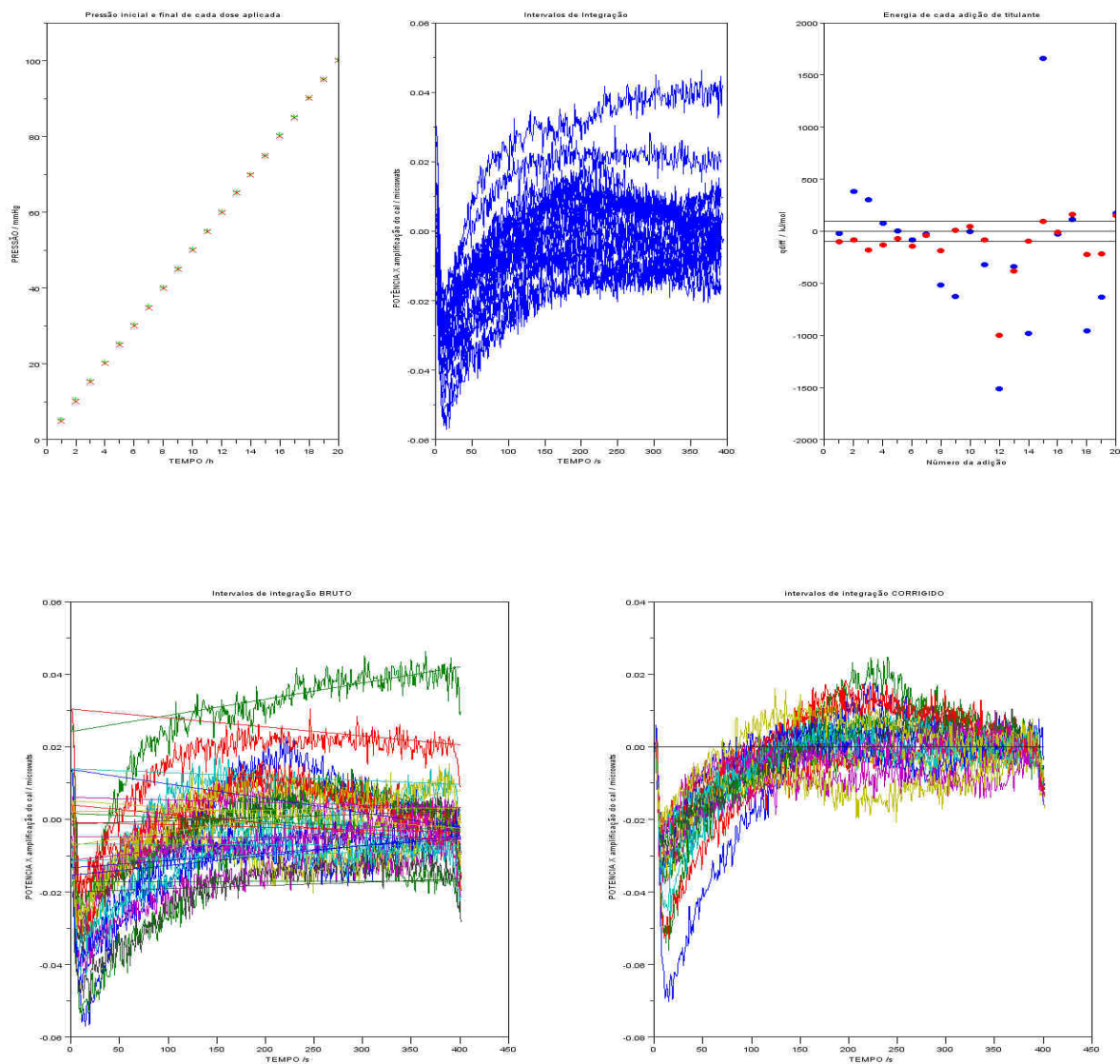
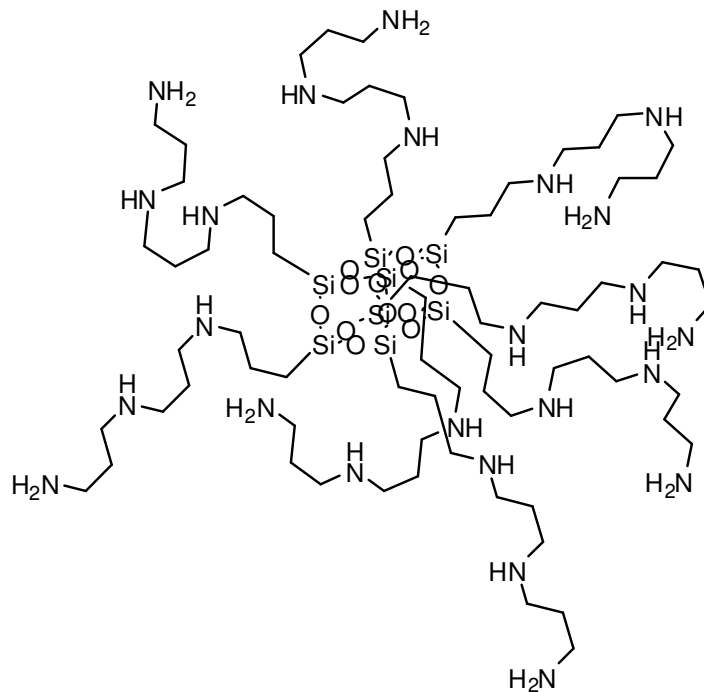


Figura 45: Gráficos do integrador para o experimento com nanotubos de carbono.

Um outro tipo de material também foi testado com adsorção de CO_2 utilizando o SDG. A estrutura abaixo ainda não foi confirmada até o momento do presente trabalho, mas, indica a existência de uma unidade cúbica de silício e oxigênio com grupos trietilamina ancorados no sistema.



O resultado do teste está apresentado na figura 46. Os resultados são melhores, mas ainda devem ser mais explorados. Este material é muito promissor e será a próxima etapa para desenvolver uma aplicação do SDG.

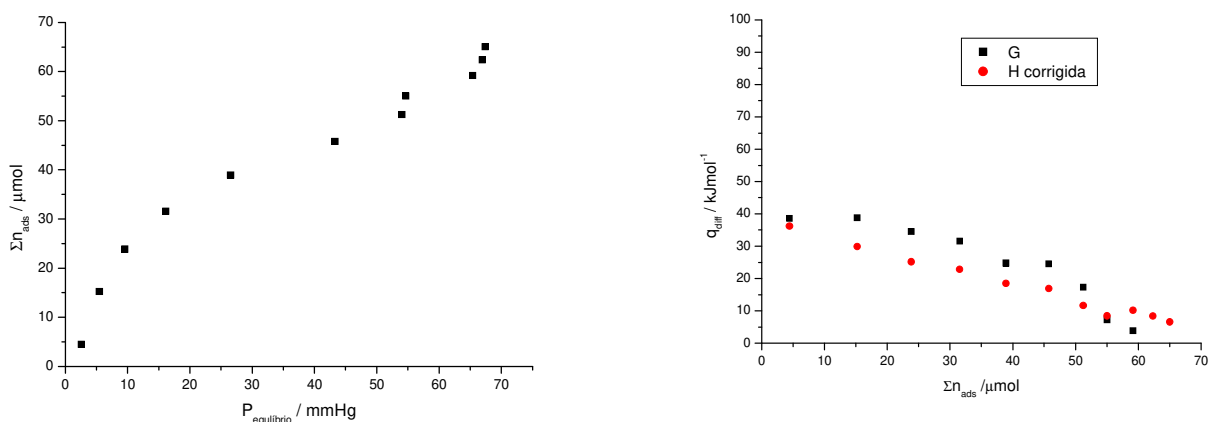


Figura 46: Resultado da amostra PAA-3N

5 Considerações finais

Este trabalho foi desenvolvido totalmente com recursos do IQ-UNICAMP e através dos colaboradores do grupo de calorimetria, citando o professor José de Alencar Simoni (Cajá) que é idealizador e orientador deste projeto, o Professor Claudio Airoidi que muito contribuiu para este projeto, juntamente com o Professor Pedro Volpe, Professor Watson Löh e respectivos alunos, que têm participado de discussões sobre o projeto.

Existem dezenas de resultados de testes com adsorção de etanol em sílica-gel e vários outros sistemas e somente os principais foram apresentados por uma questão de contexto. Atualmente o SDG também está sendo testado em estudos de adsorção de CO₂ em materiais modificados com grupos amina e nanotubos de carbono obtidos em plasma, contendo metais variados em sua formulação.

No início do projeto havia a intenção de se promover o estudo de adsorção de piridina em argilas brasileiras modificadas. Mas, estes testes foram desencorajados frente ao fenômeno da adsorção nas paredes do SDG e outros problemas como o intumescimento das borrachas de vedação.

Assim, sugere-se que, daqui por diante, utilizar-se somente adsorvatos que apresentem temperatura de ebulição bem abaixo da temperatura ambiente e que apresentem baixa afinidade com a superfície, em inox 304, do SDG.

Em outras palavras, a melhor opção para o SDG é utilizar gases verdadeiros e não vapores de substâncias voláteis, como no caso do etanol, da água, da acetona ou de piridina, como se pensava no início do projeto.

O resultado de adsorção de CO₂ em carvão ativado é muito promissor, pois esse gás não é adsorvido nas paredes do SDG de forma significativa e os efeitos de pressão e de energia são de tal forma o suficiente para serem facilmente medidos nas condições atuais. Os primeiros testes apresentados estão muito próximos dos valores da literatura.

A maior limitação instrumental atual do SDG é o sensor de pressão, que opera numa faixa máxima de 100 mmHg ou de baixa pressão. Limites de 1.000 mmHg ou de 2 a 3 atm são recomendados para escalas de testes para a indústria.

Amostras de sílicas modificadas com aminas, materiais como a SBA 15 e outros já podem ser testados frente gases como CO₂, CO, NH₃, H₂, NO_x, e etc, utilizando-se a versão atual do SDG. Um sistema de exaustão adequado à sala de operação do SDG é necessário para se trabalhar com gases mais tóxicos.

Atualmente o laboratório utilizado está devidamente equipado para executar este projeto de forma rápida e eficiente. A instrumentação e o nível de automação do SDG foram levados a tal ponto que um usuário treinado pode operar o equipamento facilmente.

A expectativa é de que nos trabalhos futuros mais aprimoramentos serão feitos no equipamento. Ressalta-se que o calorímetro é antigo e uma demanda de manutenção é necessária para mantê-lo funcionando. Novos equipamentos são necessários se a linha de pesquisa for firmada no IQ. A geração de conhecimento realizada neste projeto será a base para intervenções futuras. A formação do Aluno também é outro ponto forte deste projeto, elevando seu conhecimento em muitos campos além da química, que é o foco de sua formação.

6 Bibliografia

1. Kiefer S., Robens E. Some Intriguing Items in The History Of Volumetric and Gravimetric Adsorption Measurements. *Journal Of Thermal Analysis*, 94, 613-618, (2008).
2. Kayser H., Uber die Verdichtung Von Gasen an Oberflachen in ihrer Abhangigkeit von Druck und Temperatur. *Wied. Ann.*, 14, 451, (1881)
3. Chagas, A. P. e Airoidi, C. Termoquímica na UNICAMP: Depoimento sobre uma Jornada de 25 anos.. *Química nova*, 22(3), 435-442, (1999).
4. Wadso I. Isothermal microcalorimetry near ambient temperature: An overview and discussion. *Thermochimica Acta*, 294, 1-11, (1997).
5. Tagawa M., Kato K., Ohta Y., Response compensation of thermistors: frequency response and identification of thermal time constant, *Rev. Sci. Instrum.*, 74, 1350–1358, (2003).
6. Mortimer, C. T., *Reactions heats and bond strengths*; Pergamon Press, New York, (1962).
7. (revisão dos trabalhos com aduto): Airoidi, C.; Chagas, A. P.; *Coord. Chem. Rev.*, 119, 20, (1992).
8. Swietoslavisky, W. , *Microcalorimetry*, Rheinhold Publishing Corporation, New York, (1946).
9. Simoni J. A. An isothermal labyrinth with thermistors flow calorimeter. *Thermochimica Acta*, 115, 31-36, (1987).
10. Dias, A. R.; Simões, J. A. M.; Teixeira, C.; Airoidi, C.; Chagas, A. P. Estimation of standard enthalpies of formation of inorganic and organometallic compounds-III. Homoleptic metal halides. *Polyhedron*, 10, 1433 (1991).
11. Suzukl M., *Adsorption Engineering. Vol. 1*, KODANSHA LTD. Tokyo, (1941).
12. Breault R.W., A review of gas – solid dispersion and mass transfer coefficient correlations in circulating fluidized beds. *Powder Technology*; 163, 9-17, (2006).
13. Tolmachev A.M. *Adsorption of Gases , Vapors , and Solutions : I- Thermodynamics of Adsorption*. Pleiades Publishing. 46(2),170-183, (2010).
14. Olofsson G., Loh W., On the use of Titration Calorimetry to Study the Association of Surfactants in Aqueous Solutions. *J. Braz. Chem. Soc.*, 20 (4), 577-593, (2009).
15. Langmuir I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *The Journal of the American Chemical Society*. (1918)
16. Provence U.D., *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Academic Press, London (1999).
17. Diehl R.D., Seyller T., Caragiu M. et al. The adsorption sites of rare gases on metallic surfaces: a review. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 16(29), S2839-S2862, (2004).
18. Simo M., Sivashanmugam S., Brown C.J., Hlavacek V. Adsorption/Desorption of Water and Ethanol on 3A Zeolite in Near-Adiabatic Fixed Bed. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 9247–9260, (2009).
19. Sing K. S. W. et all. IUPAC Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis. Recommendations: Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure Appl. Chem.*, 57, 603, (1985).
20. Donohue M.D., Aranovich G.L. Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Advances in Colloid and Interface Science*. 76, 137-152, (1998).

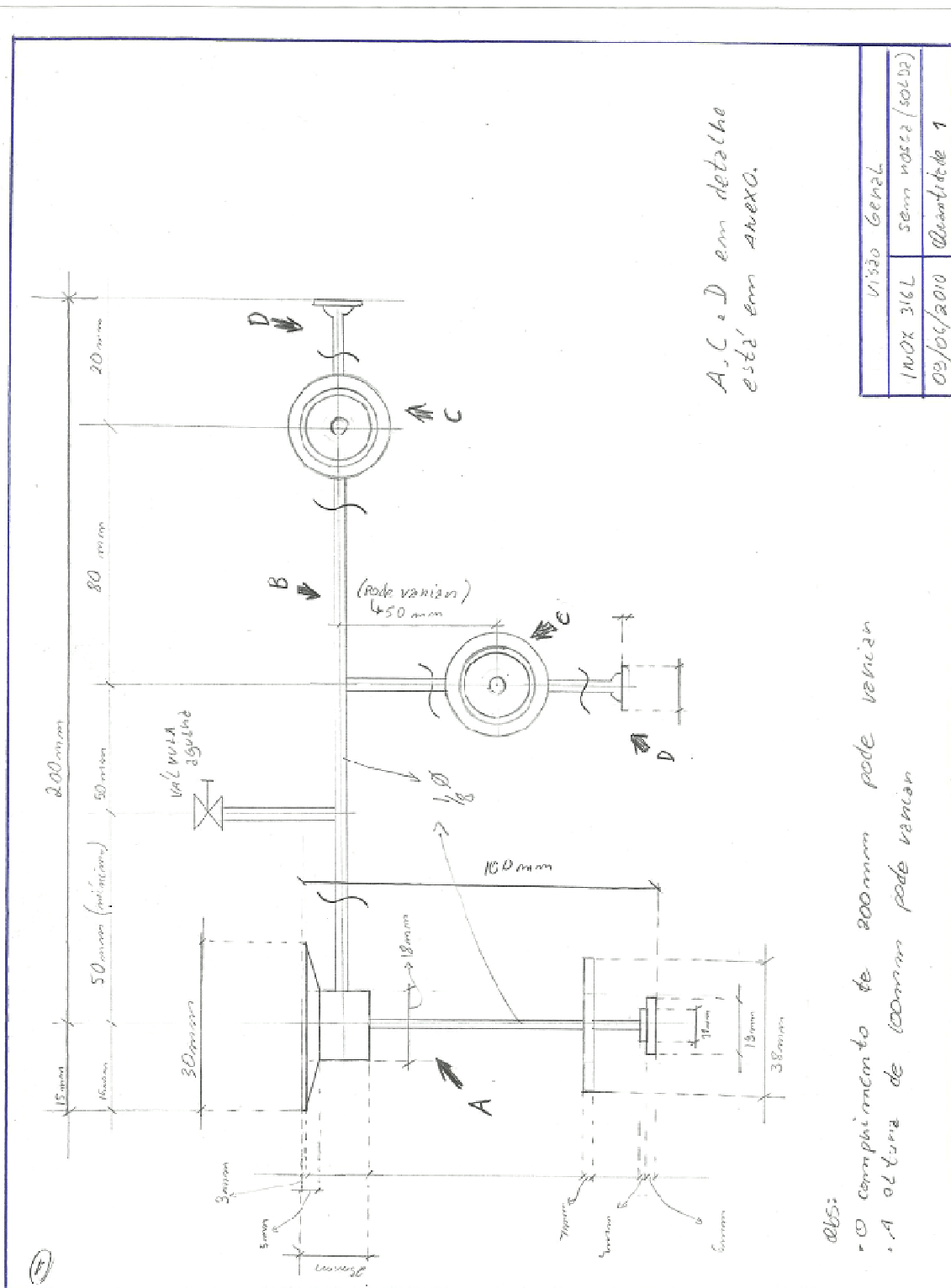
21. Bosch H., Reith T. Measuring and modelling gas adsorption kinetics in single porous particles. *Chemical Engineering Science*, 56, 5351-5360 (2001).
22. Saha D, Deng S. Adsorption equilibrium and kinetics of CO₂, CH₄, N₂O, and NH₃ on ordered mesoporous carbon. *Journal of Colloid And Interface Science*, 345(2), 402-409, (2010).
23. Ritter J.A., Bhadra S.J., Ebner A.D. On the Use of the Dual-Process Langmuir Model for Correlating Unary Equilibria and Predicting Mixed-Gas Adsorption Equilibria. *Langmuir*, 4700-4712, (2011).
24. Duong D., *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. Chemical Engineering. Imperial College Press-Volume 2. (1998).
25. Qiao S., Hu X., Effect of pore size distribution shape on the prediction of binary adsorption equilibrium and kinetics of gases in activated carbon. *Separation and Purification Technology*. 34, 177-189, (2004).
26. Macedo H. Construction of a Low-Cost Apparatus for Gas Adsorption on Solids. *Journal of Chemical Education*. 83(6), 915-918, (2006).
27. Tóth J. Thermodynamical model and prediction of gas/solid adsorption isotherms. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275, 2–8, (2004).
28. NESS H.C.V. Adsorption of gases on solids: Review of the Role of Thermodynamics. I&EC Summer Symposium on Interfaces, Washington, (1968).
29. Healy M. H. Infrared Spectroscopy and Microcalorimetric Investigations of δ - θ and κ Aluminas Using Probe Molecules: Acetonitrile, Pyridine, 2,6-Lutidine, and n-Butylamine. *Langmuir*, 5, 114-123, (1989).
30. Toth J. A Uniform Interpretation of Gas/Solid Adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 79(1), (1981).
31. Foo K.Y., Hameed B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*. 56, 2-10, (2010).
32. Bal K. K., Modern Version of Volumetric Apparatus for Measuring Gas-Solid Equilibrium Data. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26, 928-933, (1987).
33. Nakai K., Sonoda J., Iegami H., Naono H. High Precision Volumetric Gas Adsorption Apparatus. *Adsorption Journal Of The International Adsorption Society*. 227-230, (2005).
34. Weinberger B. Accurate gas – Zeolite interaction measurements by using high pressure gravimetric volumetric adsorption method. *International Journal of Hydrogen Energy*. 34(7), 3191-3196, (2009).
35. Huang Z., Xu L., Li J., Guo G., Wang Y. Adsorption Equilibrium of Carbon Dioxide and Methane on Zeolite at Pressures of Up to 2000 kPa Using a Static Volumetric Method. *Journal of Chem. Engineering*. 55, 2123-2127, (2010)
36. Pillai R.S., Sebastian J., Jasra R.V. Sorption of nitrogen , oxygen , and argon in Cd (II) exchanged zeolite X : volumetric equilibrium adsorption and grand canonical Monte Carlo study. *Journal of Porous Materials*, (2010)
37. Langohr D, Berthon-fabry S, Gonzalez-aguilar J, Fulcheri L, Achard P., Development of a volumetric method — experimental test bench for hydrogen storage characterisation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 32, 1846 – 1854, (2007).
38. Neil M.O., Phillips J. New microcalorimeter for the measurement of differential heats of adsorption of gases on high surface area solids. *Rev. Sci. Instrum.* 56(12), 2312-2318, (1985).
39. Mohammad S., Fitzgerald J., Robinson R.L., Gasem K.A. Experimental Uncertainties in Volumetric Methods for Measuring Equilibrium Adsorption. *Energy & Fuels*, 23, 2810–2820, (2009).

40. Balzer D., Germony W. A Simple Apparatus for Gas Adsorption and Surface Area Measurements. *Journal of Chemical Education*. 51(12), 827-829, (1974).
41. Nakai K., High Precision Volumetric Gas Adsorption Apparatus. *Adsorption Journal Of The International Adsorption Society*. 227-230, (2005).
42. Zimmermann W., Keller J.U. A new calorimeter for simultaneous measurement of isotherms and heats of adsorption. *Thermochimica Acta*. 405, 31-41, (2003).
43. Nilsson S. O., Wadso I., A flow-microcalorimetric solution of slightly. 1986. *J. Chem. Thermodynamics*, 18, 1125-1133, (1986).
44. Nagao I. M., Morimoto T., Differential Heat of Adsorption and Entropy of Water Adsorbed on a Zinc Oxide Surface. Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, Tsushima, Okayama, Japan 73(11), (1969).
45. Saha B.B., Koyama S., Srinivasan K., Isothermic heats of adsorption extracted from experiments of ethanol and HFC 134a on carbon based adsorbents. *Adsorption Journal Of The International Adsorption Society*. 50, 902-907, (2007).
46. Dumesic J.A. Microcalorimetric, FTIR, and DFT Studies of the Adsorption of Methanol, Ethanol, and 2,2,2-Trifluoroethanol on Silica. *Journal of Catalysis*. 175, 252-268 (1998).
47. Fubini B., Bolis V., Cavenago A., Garrone E., Ugliengo P. Structural and induced heterogeneity at the surface of some silica polymorphs from the enthalpy of adsorption of various molecules. *Langmuir*. 9(10), 2712-2720, (1993).
48. Pinto O.A., Nieto F. Surface Science Adsorption thermodynamics of a lattice – gas model with non-additive lateral interactions. *Surface Science*. 602, 1763-1769, (2008).
49. Zhang K., Lively R.P., Noel J.D., et al., Adsorption of Water and Ethanol in MFI-Type Zeolites. *Langmuir*. 28, 8664-8673, (2012).

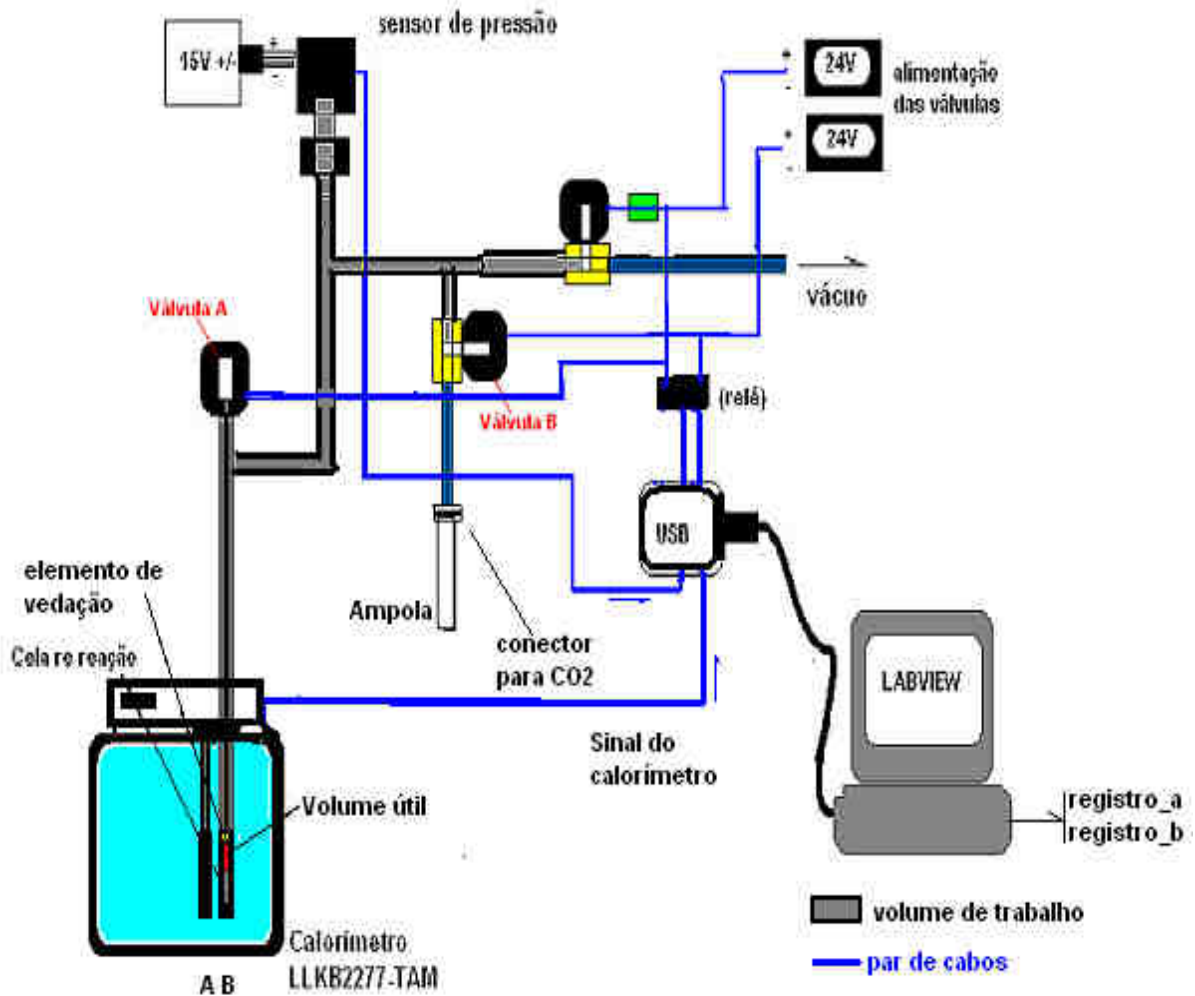
7 Anexos

Anexo A

Cópia do desenho original para a linha de gás do SDG.



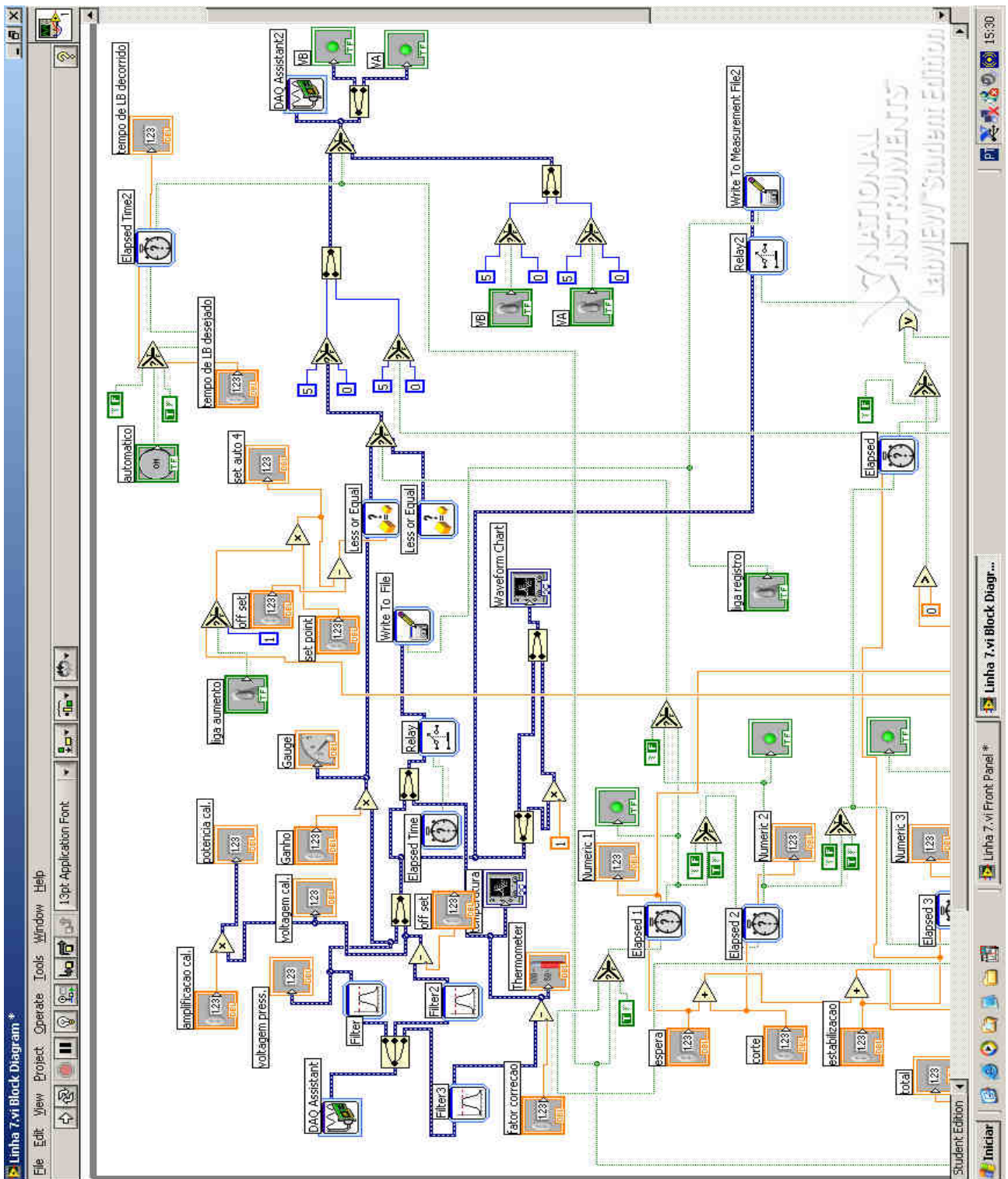
Anexo B



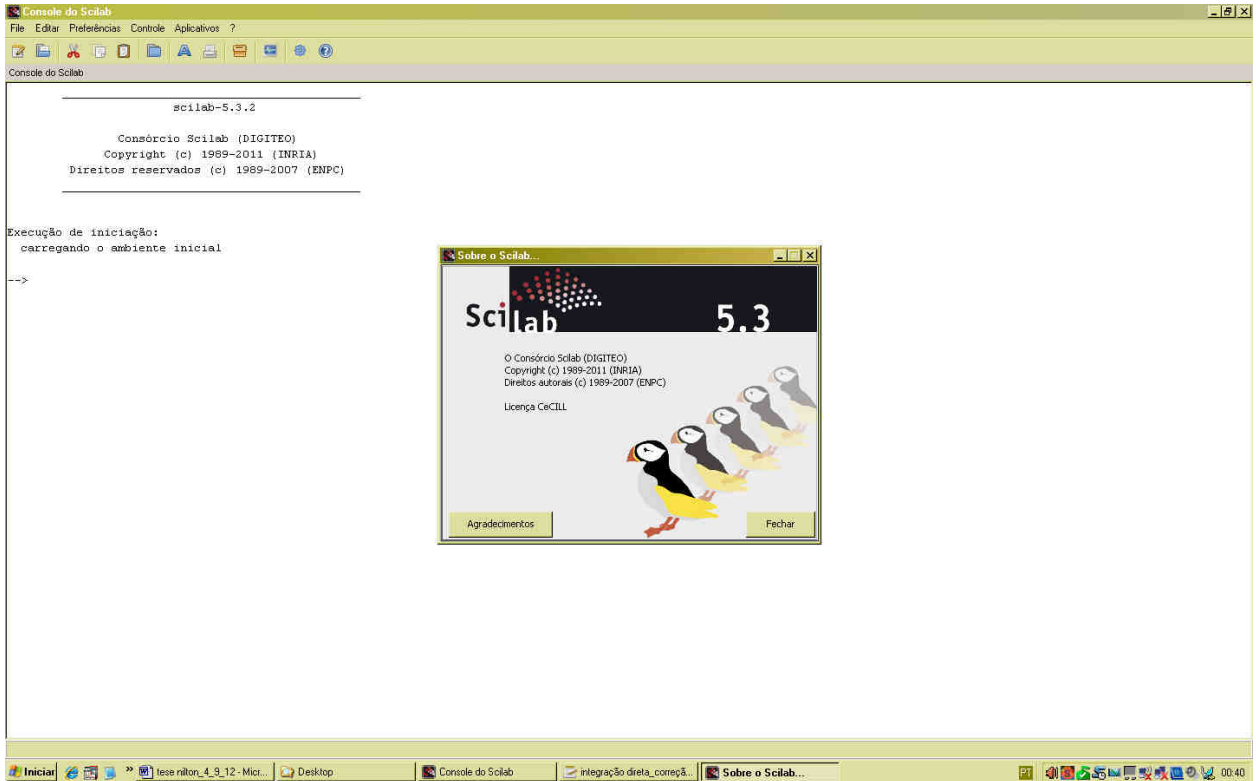
Um exemplo de ciclo, composto por 5 etapas:

	vA	vB	vC
0-(tempo de LB_standby)	f*	f	a* tempo arbitrário
Ciclo:			
1-(espera)	f	f	f
2-(corte)	f	a	f
3-(estabilização)	f	f	f
4-(adsorção)	a	f	f
repete 1~4...			

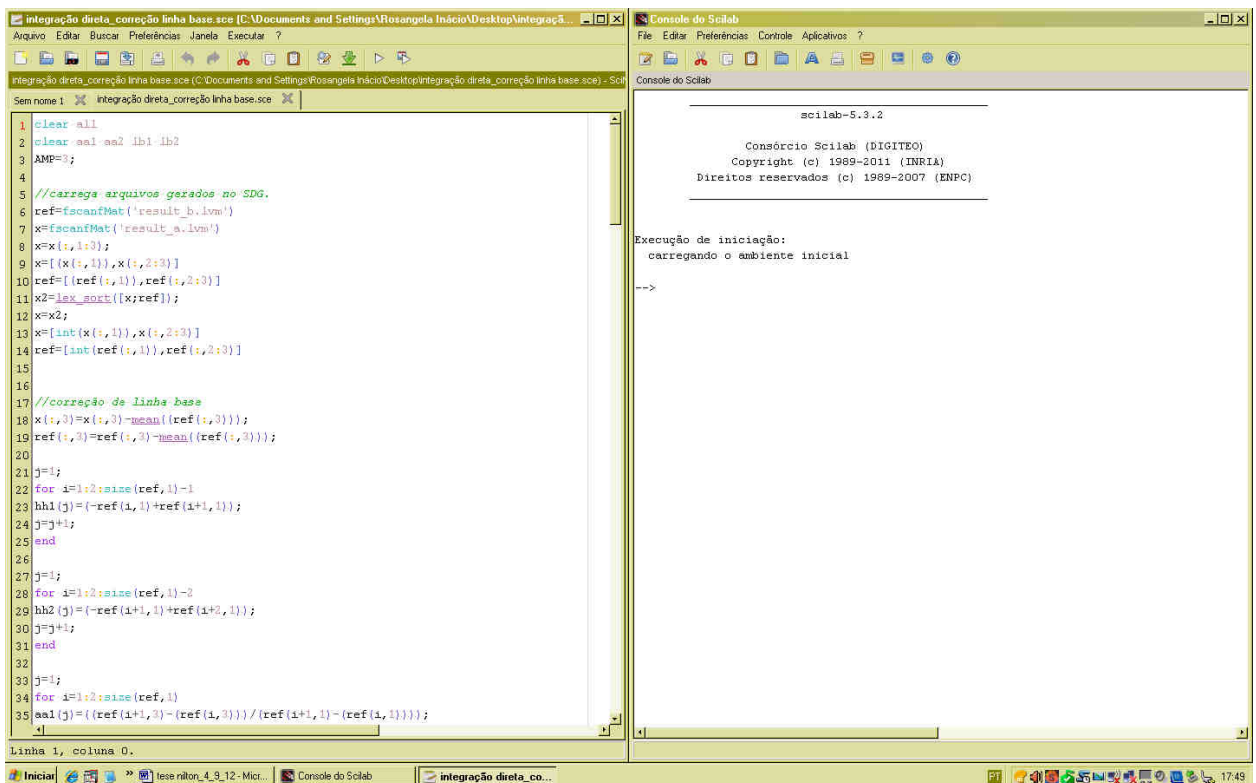
*f-fechado; *a-aberto



Visual da tela de programação do LABVIEW, onde a lógica de controle do SDG foi desenvolvida. Cada bloco é um conjunto de instruções específicas. As linhas de ligação transportam os dados de um para o outro, no sentido da esquerda para a direita na figura. A lógica está dentro de um loop contínuo com frequência de 0,001Hz. O usuário não tem acesso para alteração deste código. Os dados entram no bloco DAQ assistant e saem no bloco DAQ assistant 2. Existe um periférico que faz a aquisição de dados e transmite ao computador via USB.



Acima, imagem do console do Silab no computador. Esta janela fica aberta junto com a janela do editor (abaixo à esquerda) como mostrado abaixo.



Editor na esquerda e console do scilab na direita. Estas duas janelas ficam abertas. O programa integrador gera mais seis janelas depois destas duas. As linhas dentro do editor são as linhas do programa integrador representadas em seguida.

LINHAS LÓGICAS DO PROGRAMA INTEGRADOR:

Linhas de comando na sintaxe do Scilab. Pode ser copiado e colado no editor do Scilab ou convertido para o Matlab.

```
//início
clear all
clear aa1 aa2 lb1 lb2
AMP=3 //deve ser conferido pelo operador:
3 é 3000 de amplificação. 1 é de 1000.

//carrega arquivos gerados no SDG.
ref=fscanfMat('result_b.lvm')
x=fscanfMat('result_a.lvm')
x=x(:,1:3);
x=[x(:,1),x(:,2:3)]
ref=[(ref(:,1)),ref(:,2:3)]
x2=lex_sort([x;ref]);
x=x2;
x=[int(x(:,1)),x(:,2:3)]
ref=[int(ref(:,1)),ref(:,2:3)]

//correção de linha base
x(:,3)=x(:,3)-mean((ref(:,3)));
ref(:,3)=ref(:,3)-mean((ref(:,3)));

j=1;
for i=1:2:size(ref,1)-1
hh1(j)=(-ref(i,1)+ref(i+1,1));
j=j+1;
end

j=1;
for i=1:2:size(ref,1)-2
hh2(j)=(-ref(i+1,1)+ref(i+2,1));
j=j+1;
end

j=1;
for i=1:2:size(ref,1)
aa1(j)=((ref(i+1,3)-(ref(i,3)))/(ref(i+1,1)-
(ref(i,1))));
lb1(:,j)=aa1(j)*(0:5:min(hh1));
lb1(:,j)=lb1(:,j)+ref(i,3);
j=j+1;
end

j=1;
for i=2:2:size(ref,1)-1
aa2(j)=((ref(i+1,3)-(ref(i,3)))/(ref(i+1,1)-
(ref(i,1))));
lb2(:,j)=aa2(j)*(0:5:min(hh2));
lb2(:,j)=lb2(:,j)+ref(i,3);
j=j+1;
end

//gera gráfico de dados gravados no SDG
clear nads
scf(0);
clf;
subplot(121);
xtitle('curva de pressão no SDG','tempo
/h','mmHg');
plot(x(:,1)/3600,x(:,2)*10);
plot(ref(:,1)/3600,ref(:,2)*10,'xred');
plot(0,max(x(:,2)*10),'bla');
plot(x(:,1)/3600,0,'bla');

subplot(122);
```

```

xtitle('registro de potência no
calorímetro','tempo /h','microwats X
amplificação do cal.');
```

```

plot(x(:,1)/3600,x(:,3));
plot(ref(:,1)/3600,ref(:,3),'xred');
```

```

plot(x(:,1)/3600,1,'bla');
```

```

plot(x(:,1)/3600,-1,'bla');
```

```

scf(1);
clf;
clear a b integral
[n,m]=size(ref);

//integração da curva calorimétrica
clear resp1 resp2 dd
j=1;
for i=1:2:n
a=vectorfind(x(:,1),ref(i,1),'r');
b=vectorfind(x(:,1),ref(i+1,1),'r');
integral(j)=inttrap([x(a(1,1):b(1,1),1)],[x(a(1,1)
):b(1,1),3]);
dd(j)=size([x(a(1,1):b(1,1)),1]);
subplot(132);
plot(x(a(1,1):b(1,1),3))
resp1(:,j)=x(a(1,1):a(1,1)+int((ref(2,1)-
ref(1,1))/5),3);
resp2(:,j)=x(a(1,1):a(1,1)+int((ref(2,1)-
ref(1,1))/5),2);
j=j+1;
end

xtitle('intervalos de integração','tempo
/s','micro wats X amplificação do cal');
```

```

integral=(integral*AMP/1000)//calcula em
Joule.
```

```

//separa dados de Pi e Pf
A=ref(:,2);
[f,g]=size(A);
j=1;
for i=1:2:f
pi(j)=A(i);
pf(j)=A(i+1);
j=j+1;
end

subplot(131);
xtitle('Pressão inicial e final de cada dose
aplicada','tempo /h','mmHg');
```

```

plot(pi*10,'+gre');
```

```

plot(pf*10,'xred');
```

```

v=15.6e-6
R=8.315
T=(273.15+25)

//constante
vrt=v/(R*T)

nads=((pi-
pf)*(101325./760)).*10.*(vrt);//calcula deltaP
em Pascal e multiplica por V/(R*T)
(resultado em mol).

//calcula e plota qdif
subplot(133);
xtitle('Energia de cada adição de
titulante','número da adição','kJ/mol');
```

```

qdiff=integral./nads*1D-3;
plot(qdiff, '.');
```

```

plot(0:size(qdiff,1),0,'bla');
```

```

plot(0:size(qdiff,1),100,'bla');
```

```

plot(0:size(qdiff,1),-100,'bla');
```

```

scf(2);
clf;
subplot(122);
[r,s]=size(nads);
s1=nads(1);
s2=s1;

//calcula o somatório de nads
for i=1:r-1
s2(i+1)=s1+nads(i+1);
s1=s2(i+1);
end
plot(pf.*10,s2/1D-6,'-*');
xlabel('Isoterma de Adsorção','pressão de
equilíbrio /mmHg','(nads) somatório mol
adsorvido / micromol ');

subplot(121)
plot(nads/1D-6,'*');
xlabel('quantidade adsorvida em cada
dose','numero da dose','micromol');

//mostra os dados dentro do intervalo de
integração
scf(3);
clf;
subplot(121);
plot(resp1);
xlabel('curvas calorimétricas para verificação
de linha base','tempo/s','Potência X
amplificação do cal.');
```

```

clear lb
lb=[zeros(1:5:ref(1,1))];
scf(4)
clf
plot(x(:,1),x(:,3))
j=1;
for i=1:2:size(ref,1)
plot(ref(i,1):5:ref(i,1)+min(hh1),lb1(:,j),'red');
j=j+1;
end
j=1;
for i=1:2:size(ref,1)-2
plot(ref(i+1,1):5:ref(i+1,1)+min(hh2),lb2(:,j),'r
ed')
lb=[lb,lb1(1:(size(lb1,1)),j)',lb2(1:(size(lb2,1)
,j)')];
j=j+1;
end
lb=[lb,lb1(:,j)'];

scf(5);
clf
subplot(121)
plot(resp1)
plot(lb1)

subplot(122)
corrig=(resp1-lb1(1:size(resp1,1),:))
plot(corrig)
plot(0:size(resp1,1),0,'bla')

for i=1:size(corrig,2);
integral2(i)=inttrap([0:5:min(hh1)],corrig(:,i))
end
integral2=integral2*AMP/1000
qdiff2=(integral2./nads*1D-3);

```

```
//grava matriz de resultados das isotermas  
em TXT
```

```
result=[pi*10,pf*10,nads/(1D-6),s2/(1D-  
6),integral/(1D-3),integral2/(1D-  
3),qdiff,qdiff2];
```

```
fprintfMat('result_integração_OK.txt',result,'  
%g','Pi/mmHg Pf/mmHg nads/mol  
soman/mol área/mJ áreacor/mJ qdif/kJ mol-1  
qdifcor/kJ mol-1');
```

```
fprintfMat('result do SDG  
corrigido.txt',x,'%g','tempo pressão  
energia');
```

```
scf(1)
```

```
subplot(133)
```

```
plot(qdiff2,'.red')
```




AN AUTOMATIC SUITABLE DEVICE DEVELOPED TO STUDY GAS-SOLID ADSORPTION BY HEAT CONDUCTION IN THE LKB 2277 THERMOMETRIC CALORIMETER.

Dr. N G Oliveira Junior,
 E-mail: nilton@iqm.unicamp.br;

PhD. J A Simon,
caja@iqm.unicamp.br

UNICAMP CHEMICAL INSTITUTE

The device is composed using three electric valves and stainless steel and copper alloy components. Valves are controlled by a National Instruments USB devices to allow the system automation and record the pressure changes, measured by a capacitive pressure sensor. The device allow insert controlled doses of gases inside the cell where can be placed solid materials. In turn, the cell can be placed in the 2277 Thermometric calorimeter to measure the heat exchanges.

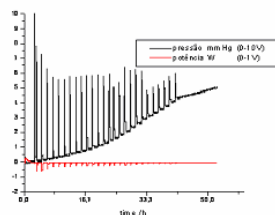
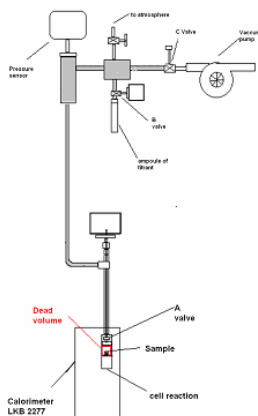
Advantages:

The great advantage of this device is the possibility to assess simultaneously both the *heat exchanges* and the *quantitative Adsorption isotherms*.

Experimental:

Ethanol adsorption on silica-gel (139 mg) was studied to evaluate the device and the results were very close to the expected ones. A good change down on the pressure was observed and the heat of the phenomena might be measured.

Representation of the Device

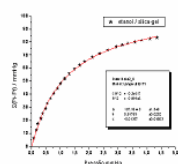


CALORIMETRIC SIGNAL REGISTER

FIRST DOSE OF ETHANOL ON SILICA-GEL.

Raw data:

The recorded signal of pressure change is showed in black.
 The recorded signal of heat change is showed in red.



Quantitative Isotherm of Adsorption:
 Graph showing the sum of the pressure change (??P) versus final pressure (Pf) .

Calorimetric isotherm of Adsorption:
 Graph showing the sum of the heat change ($?Q_{ads}$) versus final pressure (Pf) .

Langmuir Type Equation

Next step:

At the next step, **other gases adsorption in other solid materials** will be carried out to verify the applicability of the device to study more complex gas-solid systems. For example, montmorillonite can be modified by ion exchange to introduce other metallic cations as copper, cadmium, zinc and so on in the clay interlamellar space, allowing interactions of the modified solid and gases with basic character.

Special Thanks:



CPG-IQ



Painel apresentado no Japão em 2010 em congresso internacional de calorimetria.

Resumo publicado no congresso:

AN AUTOMATIC SUITABLE DEVICE DEVELOPED TO STUDY GAS-SOLID ADSORPTION BY HEAT CONDUCTION IN THE 2277 THERMOMETRIC CALORIMETER.

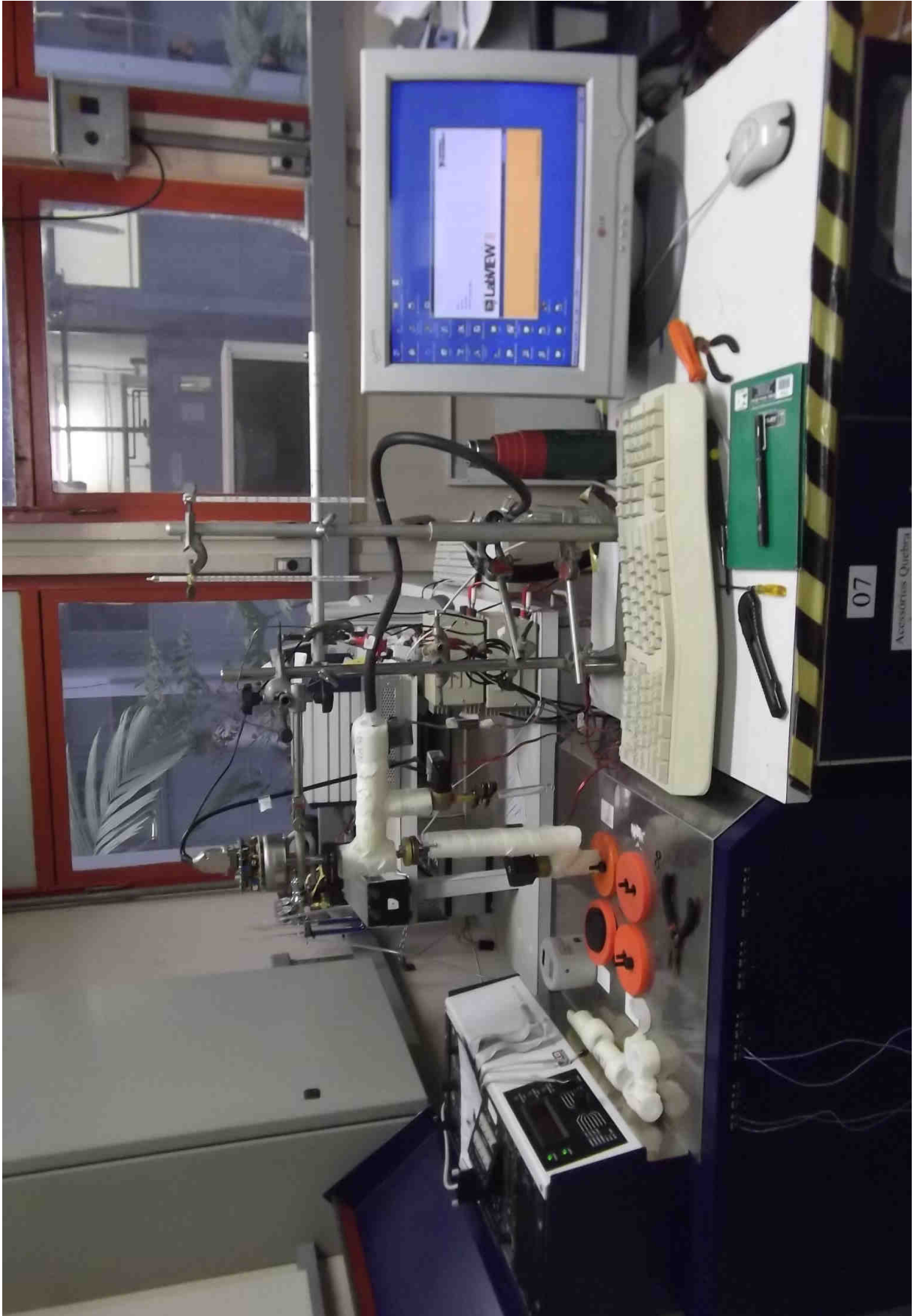
N G Oliveira Junior*, J A Simoni

UNICAMP CHEMICAL INSTITUTE

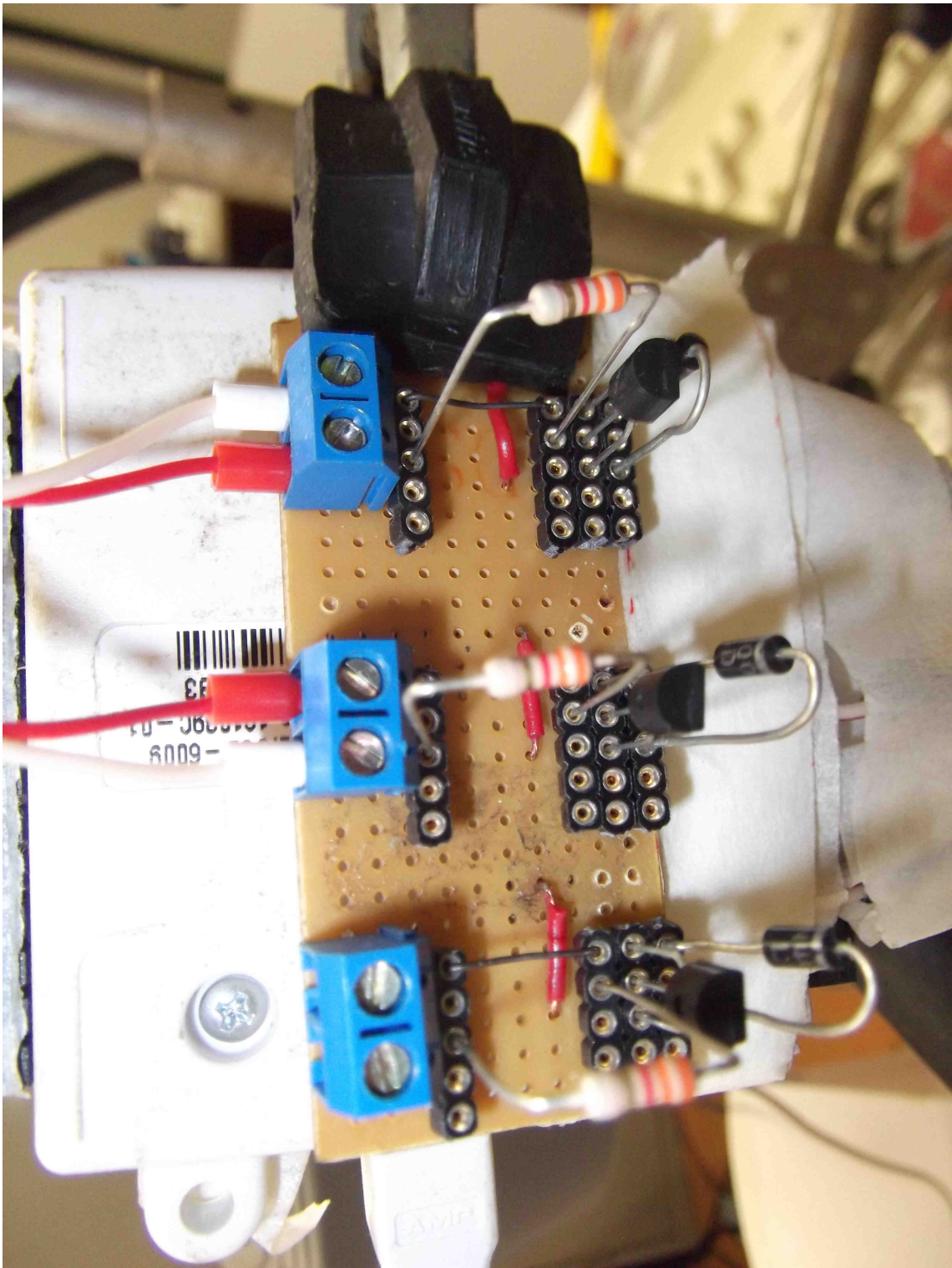
*E-mail: nilton@iqm.unicamp.br

The device is composed using three electric valves and stainless steel and copper alloy components. Valves are controlled by a National Instruments USB devices to allow the system automation and record the pressure changes, measured by a capacitive pressure sensor. The device allow insert controlled doses of gases inside the cell where can be placed solid materials. Otherwise, the cell can be placed in the 2277 Thermometric calorimeter to measure the heat exchanges. The great advantage of this device is the possibility to assess simultaneously both the heat exchanges and the quantitative adsorption. Ethanol adsorption on silica gel was studied to evaluate the device and the results were very close to the expected ones. A good change down on the pressure was observed and the heat of the phenomena might be measured. At the next step, other gases adsorption in other solid materials will be carried out to verify the applicability of the device to study more complexes gas-solid systems. For example, montmorillonite can be modified by ion exchange to introduce other metallic cations as copper, cadmium, zinc and so on in the clay interlamellar space, allowing interactions of the modified solid and gases with basic character.

Visão geral do equipamento no laboratório



Visão da placa de interface entre o sistema USB digital e as fontes de 24V das válvulas A e B



Sistema de alimentação de CO₂ para o SDG

